

การดัดแปรท่อคาร์บอนนาโนเพื่อเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิสไตรีน/
ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิต

MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES FOR IMPROVING
ELECTRICAL PROPERTIES IN POLYSTYRENE/CARBON
NANOTUBE COMPOSITES

นางสาวกัญชิตา ละอองประเสริฐวิรุสุข
นางสาวจิตกา ลากเจริญโกศล
นายณัฐพงศ์ มากมีทรัพย์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา ๒๕๕๖

การดัดแปรท่อคาร์บอนนาโนเพื่อเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิสไตรีน/
ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิต

MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES FOR IMPROVING
ELECTRICAL PROPERTIES IN POLYSTYRENE/CARBON
NANOTUBE COMPOSITES

นางสาวกัญทิลา ละออประเสริฐสุข

นางสาวจิตภา ลากเจริญโกศล

นายณัฐพงศ์ มากมีทรัพย์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556




**MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES FOR IMPROVING
ELECTRICAL PROPERTIES IN POLYSTYRENE/CARBON
NANOTUBE COMPOSITES**

MISS PANTILA	LAORPRASERTSUK
MISS JIDAPA	LAPJAROENKOSOL
MR. NATTAPONG	MAKMEESUB

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2013**

หัวข้อโครงการพิเศษ	การดัดแปรท่อคาร์บอนนาโนเพื่อเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิस्टาไทรีน/ ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิต	
	Modification of Carbon Nanotubes for Improving Electrical Properties in Polystyrene/Carbon Nanotube Composites	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวกัญชิตา ละอองประเสริฐสุข	53050182
	นางสาวจิตาภา ลาภเจริญโกศล	53050191
	นายณัฐพงศ์ มากมีทรัพย์	53050221
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต	
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม	
ปีการศึกษา	2556	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ชวลดา ฤตวิรุพห์	
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย	

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี
อุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.อิทธิพล แจ่มชัด	
ผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ	
ผศ.ดร.ชวลดา ฤตวิรุพห์	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การดัดแปรท่อคาร์บอนนาโนเพื่อเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิสไตรีน/ ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิต
ชื่อนักศึกษา	นางสาวกัญชลา ละออประเสริฐสุข นางสาวจิตาภา ลากเจริญโกศล นายณัฐพงศ์ มากมีทรัพย์
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา	2556
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย

บทคัดย่อ

การเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตที่มีสมบัตินำไฟฟ้า โดยเลือกใช้พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) ผสมท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes, CNTs) โดยทำการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของ CNTs โดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (O-CNTs) ในกรดไนตริกผสมกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้นอัตราส่วน 1:3 โดยปริมาตร และนำไปทำปฏิกิริยากับสารกลุ่มควบ (C-CNTs) คือ เมทาคริลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS) โดยอัตราส่วนของ MPTS กับ CNTs คือ 1:1 โดยน้ำหนัก จากนั้นศึกษาสัณฐานวิทยา และการกระจายตัวในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ของ CNTs และ CNTs ที่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน จากการศึกษารามานสเปคโตรสโกปี พบว่า โครงสร้างของท่อถูกทำลาย ซึ่งจาก TEM พบว่ามีความยาวของท่อลดลง เกิดจุดบกพร่องบริเวณผนังของ CNTs ที่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน อย่างไรก็ตาม CNTs ที่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน มีการกระจายตัวดีในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำ และ THF จากนั้นทำการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) ระหว่าง PS/ท่อคาร์บอนนาโน โดยมีอัตราส่วนของสไตรีนกับโทลูอีน คือ 60:40 โดยน้ำหนัก เลือกใช้ Benzoyl peroxide (0.005 wt% ของสไตรีน) เป็นตัวริเริ่ม โดยมีการปรับเปลี่ยนปริมาณ CNTs และ C-CNTs ใน PS เป็น 0.5 - 2.5 wt% และ 2.5 - 10.0 wt% ตามลำดับ จากนั้นทำการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มด้วยกระบวนการกดอัดร้อน (Compression molding) และนำฟิล์มที่ได้ไปศึกษาสมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้า จากการศึกษาพบว่า PS/CNTs มีค่า

ความแข็งแรงดิ่งลดลง เมื่อเทียบกับ PS ในขณะที่ PS/C-CNTs มีค่าความแข็งแรงดิ่งเพิ่มขึ้น การเพิ่มปริมาณ CNTs และ C-CNTs ใน PS ทำให้สามารถวัดกระแสไฟฟ้าได้มากขึ้น

คำสำคัญ : พอลิสไตรีน, ท่อคาร์บอนนาโน, ท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน, สารคู่ควบ, พอลิเมอร์ไอออนแบบสารละลาย

Title	Modification of Carbon Nanotubes for Improving Electrical Properties in Polystyrene/Carbon Nanotube Composites
Students	Miss Pantila Laorprasertsuk Miss Jidapa Lapjaroenkosol Mr. Nattapong Makmeesub
Degree	Bachelor of Science
Major Program	Industrial Chemistry
Academic Year	2013
Advisor	Asst.Prof.Dr. Chonlada Ritviruth
Co-Advisor	Assoc.Prof.Dr. Tawan Sooknoi

ABSTRACT

Polymer composites for electrical properties were obtained using polystyrene (PS) incorporated carbon nanotubes (CNTs). The CNTs were modified by oxidation (O-CNTs) in mixed $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ at a volumetric ratio of 1:3 and subsequent reaction with a methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTS) as coupling agent (C-CNTs) with a weight ratio of MPTS:CNTs as 1:1. Morphology and dispersion of the CNTs and functionalized CNTs in various solvents were investigated. It was found from Raman spectroscopy that structure of those tubes was damaged, leading to a decrease in CNTs lengths and defects on the functionalized CNTs wall, as seen by TEM. However, good dispersion of functionalized CNTs in polar solvents such as water and THF was obtained. Solution polymerization of PS/carbon nanotubes was carried at styrene:toluene ratio of 60:40 (wt) using benzoyl peroxide (0.005 wt% of styrene) as an initiator. The contents of CNTs and C-CNTS in PS were varied from 0.1 - 0.5 wt% and 0.5 - 2.0 wt%, respectively. Thereafter, films were shaped by compression molding process. Mechanical and electrical properties of the films were studied. It was found that PS/CNTs showed lower tensile strength as compared to PS while PS/C-CNTs showed higher tensile strength. The higher content of CNTs and C-CNTs in PS gave the higher electrical current.

Keywords: PS, CNTs, functionalized CNTs, Coupling agent, Solution polymerization

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ชลลดา ฤทธิวิทย์ และรศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย อาจารย์ที่ปรึกษา
โครงการพิเศษ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและข้อเสนอแนะต่างๆ เกี่ยวกับงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงได้เป็น
อย่างดี

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อิทธิพล แจ่มชัด และผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ์ คณะกรรมการ
ตรวจสอบโครงการพิเศษ ที่กรุณาให้คำแนะนำต่างๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ ช่วยตรวจทาน และแก้ไข
โครงการพิเศษฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ภัทรวิฑูรย์ มนต์วิเศษ, รศ.ดร.วราวุฒิ เถาะลัดดา, ดร.วินัดดา
วงศ์วิริยะพันธ์, ดร.ทศพล เมลืองนนท์ และดร.กรกช อ่อนละออ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและ
คำแนะนำต่างๆ ซึ่งเป็นประโยชน์กับงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
ลาดกระบังทุกท่านที่อำนวยความสะดวกด้านอุปกรณ์และสารเคมี รวมถึงให้คำแนะนำในการใช้
เครื่องมือตลอดการดำเนินงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องธุรการ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ช่วยติดต่อประสานงาน ทำให้โครงการพิเศษนี้
ดำเนินลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณครอบครัว รุ่นพี่ และเพื่อนๆ ที่คอยช่วยเหลือ สนับสนุน และให้กำลังใจที่ดี
ตลอดมา

ภัญฉิลา ละออประเสริฐสุข

จิตภา ลากเจริญโกศล

ณัฐพงศ์ มากมีทรัพย์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
กิตติกรรมประกาศ	IV
สารบัญ	V
สารบัญตาราง	IX
สารบัญรูป	X
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 พอลิเมอร์คอมโพสิต (Polymer composites)	5
2.1.1 เมทริกซ์ (Matrix)	5
2.1.2 สารตัวเติมและสารเสริมแรง (Filler and reinforcement)	6
2.2 พอลิเมอร์คอมโพสิตนำไฟฟ้า (Electrical conductive polymer composites)	7
2.2.1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์คอมโพสิต	9
2.3 สารตัวเติมนำไฟฟ้า (Electrically conductive filler)	10
2.3.1 ผงเขม่าดำ (Carbon black)	10
2.3.2 แกรไฟต์ (Graphite)	10
2.3.3 เส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber)	11
2.3.4 ท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes, CNTs)	12
2.4 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโน	16
2.4.1 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบริเวณพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน โดยไม่เกิดพันธะโคเวเลนต์	16

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.2 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบริเวณพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน โดยการเกิดพันธะ โคเวเลนต์	18
2.4.3 สารคู่ควบ	20
2.5 พอลิस्टไตรีน	22
2.6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization)	23
2.6.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย (Solution polymerization)	25
2.7 สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ	26
2.7.1 โครงสร้างแถบพลังงานในของแข็ง (Energy band structure solid)	26
2.7.2 การวัดและการหาค่าพารามิเตอร์ของสารกึ่งตัวนำ	28
2.7.2.1 การวัดชนิดของพาหะหรือชนิดของสารกึ่งตัวนำ	28
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	30
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	34
3.2 อุปกรณ์	35
3.3 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน	35
3.3.1 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Chemical oxidation treatment)	35
3.3.2 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันด้วยสารคู่ควบไซเลน	36
3.3.3 การทดสอบการกระจายตัว	37
3.3.3.1 การทดสอบการกระจายตัวของ CNTs	37
3.3.3.1 การทดสอบการกระจายตัวของ O-CNTs	37
3.3.3.1 การทดสอบการกระจายตัวของ C-CNTs	37
3.3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการดัดแปรหมู่ ฟังก์ชัน	37

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.4.1 การพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิค Attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR)	37
3.3.4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างท่อคาร์บอนนาโน ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy	37
3.3.4.3 สัณฐานวิทยา (Morphology)	38
3.3.4.4 การทดสอบค่าความต้านทานของท่อคาร์บอนนาโนชนิด ต่างๆ	38
3.4 การสังเคราะห์พอลิस्टาไร์น/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิค พอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) และการขึ้น รูปแผ่นฟิล์มด้วยเทคนิคกดอัดร้อน (Compression molding)	39
3.4.1 การเตรียมแผ่นฟิล์ม PS/CNTs	39
3.4.2 การเตรียมแผ่นฟิล์ม PS/C-CNTs	40
3.5 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม	40
3.5.1 หนาแน่นโมเลกุล	40
3.5.2 การทดสอบการรับแรงดึง	41
3.5.3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties)	41
บทที่ 4 ผลการทดลอง	
4.1 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโน	42
4.1.1 การทดสอบการกระจายตัวในตัวทำละลาย	44
4.1.2 การพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิค ATR-FTIR	50
4.1.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิค Raman spectroscopy	51
4.1.4 ศึกษาสัณฐานวิทยา	54
4.1.5 การทดสอบค่าความต้านทานไฟฟ้า	58

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2 การสังเคราะห์ฟิล์ม PS/CNTs composites	59
4.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิไสไตรีน/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิต	60
4.3.1 การศึกษาผลของการตัดแปรและไม่ตัดแปรหมู่ฟังก์ชัน	60
4.3.2 การศึกษาผลการปรับเปลี่ยนปริมาณ CNTs	61
4.3.3 การศึกษาผลการปรับเปลี่ยนปริมาณ C-CNTs	63
4.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มตัวอย่างด้วยเทคนิค I-V measurement	64
4.4.1 การศึกษาผลการปรับเปลี่ยนปริมาณ CNTs	64
4.4.2 การศึกษาผลการปรับเปลี่ยนปริมาณ C-CNTs	65
4.4.3 การศึกษาผลของการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนท่อคาร์บอนนาโน	66
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	67
เอกสารอ้างอิง	69
ภาคผนวก ก	73
ภาคผนวก ข	74

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	การเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์	24
3.1	สมบัติบางประการของท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังหลายชั้น	34
3.2	ส่วนผสมของฟิล์ม PS/CNTs	40
3.3	ส่วนผสมของฟิล์ม PS/C-CNTs	40
4.1	ค่า D band และ G band ของ CNTs ชนิดต่างๆ จากเทคนิค Raman spectroscopy	53

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	ตัวอย่างโครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าแบบต่างๆ	1
2.1	โครงร่างตาข่ายของอนุภาคนำไฟฟ้า	8
2.2	ค่าความต้านทานไฟฟ้าของนาโนคอมโพสิตที่มีปริมาณสารตัวเติมในเมทริกซ์เพิ่มขึ้น	9
2.3	ชนิดของท่อคาร์บอนนาโน (ก) ชนิดผนังชั้นเดียว และ (ข) ชนิดผนังหลายชั้น	12
2.4	โครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโน (ก) Armchair (ข) Zigzag และ (ค) Chiral	13
2.5	การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนด้วยวิธีตกสะสมไอเคมี	14
2.6	การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ	15
2.7	การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนด้วยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์	15
2.8	การกระจายของ CNTs เนื่องจากแรงผลักระหว่างประจุของ ZrO_2	17
2.9	ลักษณะการห่อหุ้ม CNTs ของพอลิเมอร์	18
2.10	การเกิดปฏิกิริยา Anionic polymerization กับสไตรีนมอนอเมอร์ของ CNTs ที่ผ่านการคัดแปรหมู่ฟังก์ชัน	19
2.11	โครงสร้างของไซเลน	20
2.12	การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารคู่ควบและสารตัวเติม	21
2.13	สูตรโครงสร้างของ Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS	21
2.14	ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิสไตรีน	22
2.15	การใช้งานพอลิสไตรีนด้านต่างๆ	23
2.16	การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย	25
2.17	การเกิด Band gap energy	27
2.19	ลักษณะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุฉนวนและกึ่งตัวนำเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น	28
2.20	ก) แสดงการแพร่ของโฮลในสารกึ่งตัวนำชนิดพี และ ข) แสดงการแพร่ของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น	29
3.1	เครื่องอบแบบลดความชื้น	36
3.2	เครื่อง Multimeter แบบ Digital	38

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.3	เครื่องมือวัดสมบัติทางไฟฟ้า Agilent E4980A 20Hz-2MHz precision LCR meter ลักษณะการตรวจวัดของชิ้นงาน	41
4.1	ปฏิกิริยาการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันของ CNTs ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน	42
4.2	ปฏิกิริยาการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันของ O-CNTs โดยทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลน	43
4.3	การกระจายตัวของ CNTs ในตัวทำละลายน้ำ THF และโทลูอิน หลังการเขย่าด้วยมือ หลังทำ Sonication และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลาต่างๆ	44
4.4	การกระจายตัวของ O-CNTs ในตัวทำละลายน้ำ เอทานอล THF และโทลูอิน หลังเขย่าด้วยมือ หลังทำ Sonication และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลาต่างๆ	46
4.5	การกระจายตัวของ C-CNTs ในน้ำ THF และโทลูอิน หลังเขย่าด้วยมือ หลังการ Sonication และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลาต่างๆ	48
4.6	IR spectra ของ CNTs (ก), O-CNTs (ข) และ C-CNTs (ค)	50
4.7	Raman spectra ของ CNTs และ O-CNTs	52
4.8	Raman spectra ของ O-CNTs และ C-CNTs	53
4.9	ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า (ก) และ 40,000 เท่า (ข)	54
4.10	ภาพถ่าย TEM ของ O-CNTs ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า (ก) และ 40,000 เท่า (ข)	55
4.11	ภาพถ่าย TEM ของ C-CNTs ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า (ก) และ 40,000 เท่า (ข)	56
4.12	กราฟค่าความต้านไฟฟ้า (Resistance, Ω) ของ CNTs, O-CNTs และ C-CNTs	58
4.13	ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength), ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (Percent elongation at break) และมอดูลัสของยัง (Young's modulus) ของฟิล์ม PS/CNTs2.5 และ PS/C-CNTs2.5	60
4.14	ค่าความแข็งแรงดึง, ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด และมอดูลัสของยังของฟิล์ม PS, PS/CNTs0.5, PS/CNTs1.25 และ PS/CNTs2.5	62

สารบัญรูป (ต่อ)

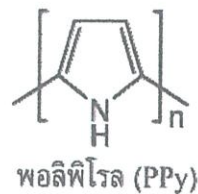
รูปที่		หน้า
4.15	ค่าความแข็งแรงดึง, ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด และมอดุลัสของยังของฟิล์ม PS, PS/C-CNTs2.5, PS/C-CNTs5.0 และ PS/C-CNTs10.0	63
4.17	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า (Current) และแรงดันไฟฟ้า (Voltage) ของฟิล์ม PS, PS/CNTs0.5 และ PS/CNTs1.25 (ก) และฟิล์ม PS กับ PS/CNTs2.5 (ข)	64
4.18	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของฟิล์ม PS, PS/C-CNTs2.5 และ PS/C-CNTs5.0 (ก) และฟิล์ม PS กับ PS/C-CNTs10.0 (ข)	65
4.19	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของฟิล์ม PS/CNTs2.5 และ PS/C-CNTs2.5	66

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

พอลิเมอร์เป็นวัสดุที่คนทั่วไปรู้จักกันมาเป็นเวลานานหลายทศวรรษแล้ว ได้แก่ ยางและพลาสติกชนิดต่างๆ ซึ่งมีสมบัติที่หลากหลายบางชนิดเป็นอสัณฐาน (Amorphous) เป็นฉนวน ไม่นำความร้อน ไม่ไวต่อแสง การเกิดปฏิกิริยาเคมี จึงเป็นที่นิยมนำไปใช้เป็นสารเคลือบบรรจุภัณฑ์ และชิ้นส่วนในโครงสร้างต่างๆ [1] แต่มีพอลิเมอร์บางประเภทแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งนำไฟฟ้า หรือนำไฟฟ้าได้ ซึ่งโครงสร้างทางเคมีที่สำคัญของพอลิเมอร์กลุ่มนี้ คือ มีอะตอมของคาร์บอนที่ต่อกันด้วยพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ (Conjugated bond) บนสายโซ่หลัก (Backbone) ทำให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้เช่นเดียวกับโลหะ ตัวอย่างพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ได้แก่ พอลิอะนิลีน (PAn) พอลิไพโรล (PPy) พอลิไทโอฟีน (PTh) และพอลิอะเซทิลีน (PAc) เป็นต้น ตัวอย่างโครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าแสดงรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ตัวอย่างโครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าแบบต่างๆ [1]

เนื่องจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีจำนวนน้อย และราคาแพง จึงมีการพัฒนาพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ให้สามารถนำไฟฟ้าได้ โดยพอลิเมอร์คอมโพสิตเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง ซึ่งพอลิเมอร์คอมโพสิตนั้นมีองค์ประกอบที่สำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนของพอลิเมอร์เมทริกซ์และส่วนเสริมแรง

โดยการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของคอมโพสิตสามารถทำได้โดยเลือกใช้ส่วนเสริมแรงที่สามารถนำไฟฟ้าได้ เช่น ผงโลหะ (Metal), ผงเขม่าดำ (Carbon black), แกรไฟต์ (Graphite), ท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes) และเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) เป็นต้น ในสหรัฐอเมริกาทำให้ได้วัสดุคอมโพสิตที่มีสมบัติทางไฟฟ้าดีขึ้น ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตขึ้นอยู่กับความต่อเนื่องของแต่ละอนุภาคของสารตัวเติม

ท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes, CNTs) เป็นวัสดุนาโนที่ได้รับความสนใจมากขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจาก CNTs มีสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น มีความแข็งแรง เหนียว นำไฟฟ้าได้ดี มีพื้นที่ผิวสูง น้ำหนักเบา ไม่มีพิษ และเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อมนุษย์ได้ เนื่องจากคุณสมบัติต่างๆ เหล่านี้ จึงมีการนำ CNTs ไปผสมกับพอลิเมอร์ธรรมชาติและพอลิเมอร์สังเคราะห์หลายชนิด เช่น โพลีเอทิลีน เทฟลอน โพลีเอทิลีน เทฟลอน โพลีเอทิลีน เทฟลอน โพลีเอทิลีน เทฟลอน เป็นต้น นอกจากนี้มีการนำพอลิเมอร์คอมโพสิตมาใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น ป้องกันไฟฟ้าสถิต เช่น เซอร์ทิงชีวภาพ กล้ามเนื้อเทียม อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ระดับนาโน ตัวเก็บไฮโดรเจน ตัวตรวจจับก๊าซ และจอแสดงผล เป็นต้น เนื่องจาก CNTs ไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถสร้างแรงดึงดูดกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ ทำให้มีแรงยึดระหว่าง CNTs กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่ต่ำ (Poor interfacial adhesion) แต่กลับมีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงระหว่าง CNTs ด้วยกันเอง เนื่องจากไพเอเล็กตรอน ($\pi - \pi$ interaction) ทำให้ CNTs กระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ไม่ดี ดังนั้นจึงมีการดัดแปรพื้นผิวของ CNTs ด้วยวิธีทางเคมีทั้งชนิดที่เกิดพันธะโคเวเลนต์ (Covalent modification) และไม่ใช้พันธะโคเวเลนต์ (Non-covalent modification) เพื่อเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง CNTs และพอลิเมอร์เมทริกซ์ ส่งผลให้สมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตดีขึ้น อย่างไรก็ตามการดัดแปรผิวหน้าอาจทำให้สมบัติด้านอื่นของ CNTs ด้อยลง เช่น เกิดการแตกหักของท่อ ทำให้ความยาวของ CNTs สั้นลงส่งผลให้การนำไฟฟ้าลดลง ดังนั้นควรเลือกวิธีและสถานะในการดัดแปร CNTs ให้เหมาะสม [1]

S. Swain และคณะ [3] ได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต โดยการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโนด้วยอัลลิลแอลกอฮอล์ (Allyl alcohol) เปรียบเทียบกับเมทาคริลอกซีโพรพิล ไตรเมทอกซีไซเลน (Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารคู่ควบ พบว่าการเติม Allyl alcohol หรือ MPTS ทำให้พอลิเมอร์คอมโพสิตมีความต้านทานไฟฟ้า (Conductive resistivity) เพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณท่อคาร์บอนนาโน

มากขึ้นจนถึงความเข้มข้นของท่อคาร์บอนนาโนค่าหนึ่ง พบว่าค่าความต้านทานลดลงอย่างมาก เนื่องจากเกิดการเชื่อมต่ออนุภาคของท่อคาร์บอนนาโน ทำให้พอลิเมอร์คอมโพสิตมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นและพบว่าการใช้ MPTS เป็นสารคู่ควบ ช่วยให้ท่อคาร์บอนนาโนเกิดการกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ดีกว่า Ally alcohol

ในงานวิจัยนี้เป็นการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์ โดยใช้วิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์คอมโพสิตด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) และกำจัดตัวทำละลายที่ยังตกค้างด้วยวิธีกดอัดร้อน (Compression molding) โดยเลือกพอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ เนื่องจากพอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ง่ายและราคาถูก ในส่วนสารเสริมแรงเลือก CNTs เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่นทั้งทางด้านไฟฟ้าและเชิงกล อย่างไรก็ตามการที่ CNTs มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ทำให้ CNTs มีการกระจายตัวได้ไม่ดีในพอลิเมอร์เมทริกซ์ เนื่องจากเกิดการรวมกลุ่มและนอนกันภายในพอลิเมอร์เมทริกซ์ เพื่อให้ CNTs กระจายตัวได้ดีสามารถทำได้โดยการนำ CNTs มาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยกรดไนตริกผสมกับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน จากนั้นทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบ (Coupling agent) คือ เมทาคริลอกซีโพรพิล ไตรเมทอกซีไซเลน (Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS) ที่มีหมู่ปลายเป็นพันธะคู่ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับสไตรีนมอนอเมอร์ได้ ทำให้ CNTs มีแรงยึดเหนี่ยวและมีการกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่ดีขึ้น ส่งผลให้พอลิสไตรีน/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีมากขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์

ทราบถึงการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโน โดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน การทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบที่มีผลต่อการกระจายตัวของท่อคาร์บอนนาโนในพอลิสไตรีน และปริมาณท่อคาร์บอนนาโนที่มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิสไตรีน/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิต

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน (CNTs) โดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1:3 (O-CNTs) จากนั้นทดสอบการกระจายตัวของ O-CNTs ในตัวทำละลายต่างๆ และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ O-CNTs ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) เทคนิค ATR-FTIR วัดค่า

ความต้านทานด้วยเครื่อง Multimeter และศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy, TEM

2. นำ O-CNTs มาทำปฏิกิริยากับ Methacryloxypropyltrimethoxysilane (C-CNTs) จากนั้นทดสอบการกระจายตัวของ C-CNTs ในตัวทำละลายต่างๆ และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ C-CNTs ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy, ATR-FTIR และวัดค่าความต้านทานด้วยเครื่อง Multimeter และศึกษาสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy, TEM

3. เตรียมฟิล์มพอลิस्टาไดรีน/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตด้วย เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) และขึ้นรูปแผ่นฟิล์มด้วยเทคนิคกดอัดร้อน โดยมี การปรับเปลี่ยนปริมาณของ CNTs และ C-CNTs เป็น 0.5 - 2.5 wt% และ 2.5 - 10 wt% ตามลำดับ

4. การวิเคราะห์สมบัติของแผ่นฟิล์ม

- วัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค I-V Measurement
- การทดสอบความแข็งแรงดึง (Tensile test) ด้วยเครื่องทดสอบเนกประสงค์ (Universal testing machine, UTM)

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

เข้าใจผลของการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันท่อคาร์บอนนาโนที่มีต่อสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิ-สตาไดรีน/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิต และสามารถนำความรู้ที่ได้เป็นแนวทางในการปรับปรุงพอลิเมอรัชนิดอื่นๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 พอลิเมอร์คอมโพสิต (Polymer composites)

วัสดุคอมโพสิตเป็นวัสดุที่มีองค์ประกอบอย่างน้อย 2 ชนิด โดยองค์ประกอบทั้งสองชนิดมีสมบัติที่แตกต่างกัน ทำให้ได้วัสดุที่มีสมบัติเฉพาะตามที่ต้องการและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ โดยวัสดุคอมโพสิตประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเมทริกซ์ (Matrix) และส่วนเสริมแรง (Reinforcement) ซึ่งบางครั้งอาจมีการใช้สารตัวเติม (Fillers) ร่วมด้วย ในปัจจุบันพอลิเมอร์คอมโพสิตจัดเป็นวัสดุที่มีความสำคัญมาก โดยเป็นที่นิยมและมีปริมาณการใช้งานเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากวัสดุพอลิเมอร์คอมโพสิตมีข้อดีหลายประการ เช่น มีน้ำหนักเบา ความแข็งแรง และมอดูลัสของยังค่อนข้างสูง และขึ้นรูปได้ง่าย ทั้งยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานแทนวัสดุอื่นได้ เช่น โลหะ และเซรามิก เป็นต้น [1] วัสดุพอลิเมอร์คอมโพสิตสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ 1) พอลิเมอร์คอมโพสิตแบบอนุภาค (Particulate polymer composites) เป็นคอมโพสิตที่เกิดจากการกระจายอนุภาคในเมทริกซ์ ซึ่งอนุภาคมีรูปร่าง การจัดเรียงตัว และขนาดที่ต่าง ๆ กัน โดยอนุภาคอาจเป็นผง เม็ด หรือเป็นผลึก 2) พอลิเมอร์คอมโพสิตแบบลามินาร์ (Laminar polymer composites) เป็นคอมโพสิตที่เกิดจากการยึดติดระหว่างแผ่นวัสดุเสริมแรงกับเมทริกซ์ในลักษณะคล้ายแซนด์วิช แล้วอัดด้วยความดันสูง ซึ่งวัสดุคอมโพสิตที่ได้มีลักษณะเป็นชั้นๆ 3) พอลิเมอร์คอมโพสิตแบบเส้นใย (Fibrous polymer composites) เป็นคอมโพสิตที่เกิดจากเส้นใยเสริมแรงในเมทริกซ์ ซึ่งเส้นใยอาจเป็นเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber), เส้นใยแก้ว (Glass fiber), เส้นใยอินทรีย์ (Organic fiber) เช่น เส้นใยอะรามิด (Aramid fiber) และเส้นใยธรรมชาติ (Natural fiber) เป็นต้น

2.1.1 เมทริกซ์ (Matrix)

เมทริกซ์เป็นส่วนที่ช่วยห่อหุ้มและยึดสารตัวเติมหรือสารเสริมแรงเข้าไว้ด้วยกัน โดยทั่วไปเมทริกซ์มักมีความเหนียวสูง ความแข็งแรงและมอดูลัสของยังต่ำกว่าส่วนเสริมแรง หน้าที่ของเมทริกซ์ ได้แก่

- 1) ทำให้สารตัวเติมหรือสารเสริมแรงกระจายตัวและยึดเกาะตามทิศทางที่ต้องการ
- 2) ป้องกันไม่ให้สารตัวเติมหรือสารเสริมแรงเกิดความเสียหายอันเนื่องจากสิ่งแวดล้อม

3) ทำหน้าที่ถ่ายเทแรงกระทำจากภายนอกไปสู่สารตัวเติมหรือสารเสริมแรงของวัสดุคอมโพสิต

4) ช่วยกำหนดรูปร่างของวัสดุคอมโพสิต

พอลิเมอร์เมทริกซ์ที่ใช้โดยทั่วไปแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

1) พลาสติกเทอร์โมเซต (Plastic thermoset)

พอลิเมอร์กลุ่มนี้เมื่อผ่านกรรมวิธีการผลิต พลาสติกที่ได้มีความคงทนไม่สามารถนำกลับมาหลอมใหม่ได้และไม่ละลายในตัวทำละลาย เนื่องจากพอลิเมอร์ผ่านกระบวนการให้ความร้อนและความดันเข้าไปในระบบระหว่างการขึ้นรูป ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเคมีของวัสดุนั้นเป็นโครงร่างแหสามมิติ ซึ่งการเชื่อมโยง (Crosslinking) ที่เกิดขึ้นเป็นการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ด้วยพันธะโคเวเลนต์ ทำให้สมบัติที่ได้เปลี่ยนแปลงไป โดยพลาสติกเทอร์โมเซตที่ใช้เป็นเมทริกซ์ส่วนใหญ่ ได้แก่ อีพอกซี พอลิเอสเทอร์ และไวนิลเอสเทอร์ เป็นต้น

2) เทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic)

พอลิเมอร์กลุ่มนี้มีความแตกต่างจากพลาสติกเทอร์โมเซต คือ มีจุดหลอมเหลว จุดอ่อนตัว มีโครงสร้างแบบสายโซ่ตรงหรือสายโซ่กิ่ง สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายบางชนิด เกิดการอ่อนตัวและหลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน และแข็งตัวเมื่อทำให้เย็นลง พลาสติกที่แข็งตัวแล้วสามารถนำมาหลอมซ้ำได้ ดังนั้นเทอร์โมพลาสติกจึงเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เนื่องจากเทอร์โมพลาสติกไม่เกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ ความแข็งแรงของพอลิเมอร์คอมโพสิตที่ได้จึงขึ้นอยู่กับชนิดและน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เมทริกซ์ ตัวอย่างของเทอร์โมพลาสติก เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน และพอลิสไตรีน เป็นต้น

2.1.2 สารตัวเติมและสารเสริมแรง (Fillers and reinforcement)

สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นของแข็ง มีองค์ประกอบและโครงสร้างแตกต่างจากพอลิเมอร์ที่ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ ซึ่งสารตัวเติมสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด

1) สารตัวเติมเฉื่อย (Inert filler) หรือเอ็กซ์เทนเดอร์ (Extender) ทำหน้าที่เพิ่มปริมาณหรือลดต้นทุนเพียงอย่างเดียว ไม่ช่วยเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ เช่น ทัลก์ (Talc), ดินขาว (Clay) และแคลเซียมคาร์บอเนต เป็นต้น

2) สารตัวเติมชนิดเสริมแรง (Reinforcing filler) ทำหน้าที่เพิ่มเนื้อหรือลดต้นทุนการผลิต และช่วยเสริมแรงทำให้ความแข็งแรงของพอลิเมอร์เพิ่มสูงขึ้น เช่น เส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber),

เขม่าดำ (Carbon black), เส้นใยแก้ว (Glass fiber) และท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes, CNTs) เป็นต้น

ซึ่งสารตัวเติมทั้งสองชนิด เมื่อผสมในพลาสติกช่วยเพิ่มค่าความแข็งแรงดึงและมอดุลัสของยังให้แก่พลาสติก ส่วนการเสริมแรงด้วยเส้นใย (Fiber) ช่วยปรับปรุงความทนต่อแรงดึง และสารตัวเติมที่มีรูปร่างกลมช่วยเพิ่มความแข็งของพลาสติกที่อุณหภูมิสูงได้

สารตัวเติมที่ดีควรมีสมบัติอื่นๆ นอกเหนือจากหน้าที่ที่ระบุไว้ เช่น

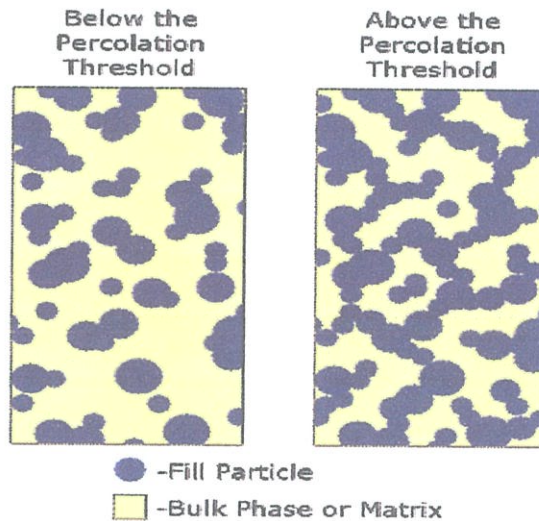
- สารช่วยในการผลิตหรือการขึ้นรูป (Processability)
- ช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลและสมบัติการนำไฟฟ้า
- ช่วยป้องกันพอลิเมอร์จากการเสื่อมสภาพหรือการสลายตัว (Antidegradation)
- ปรับปรุงลักษณะทางกายภาพของผลิตภัณฑ์
- มีเสถียรภาพที่ดีภายใต้สภาวะการใช้งาน ไม่เคลื่อนตัวหรือแพร่ออกจากชั้นพลาสติกไปเจือปนกับวัสดุข้างเคียงได้ง่าย (Bleeding) หรือแยกตัวออกมาสะสมบนผิวของชั้นพลาสติก (Blooming)
- ไม่เป็นพิษ และไม่ทำให้ผลิตภัณฑ์มีกลิ่นและรส
- ราคาถูก
- ไม่ทำให้สมบัติของพลาสติกแย่ลง

2.2 พอลิเมอร์คอมโพสิตนำไฟฟ้า (Electrical conductive polymer composites)

วัสดุที่เป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulating material) ได้แก่ ไม้ กระดาษ และพลาสติก เป็นต้น ซึ่งโดยทั่วไปวัสดุเหล่านี้ไม่มีประจุไฟฟ้าอิสระ (Free electric charges) ที่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างต่อเนื่องในสนามไฟฟ้า จึงไม่มีกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น [2] แต่มีบางกรณีที่พอลิเมอร์สามารถนำไฟฟ้าได้ ซึ่งโครงสร้างทางเคมีที่สำคัญของพอลิเมอร์กลุ่มนี้ คือ มีระบบแบบไพคอนจูเกต (π conjugated system) ซึ่งเป็นอะตอมของคาร์บอนต่อกันอยู่ด้วยพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว ทำให้มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้ดี ตัวอย่างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น พอลิอะเซทิลีน (Polyacetylene, PA), พอลิไพโรล (Polypyrrole, PPy), พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI), พอลิไทโอฟีน (Polythiophene, PT), พอลิพาราฟีนีลีน (Poly(p-phenylene)), พอลิฟีนีลีนไวนิลีน (Polyphenylene vinylene, PPV) เป็นต้น

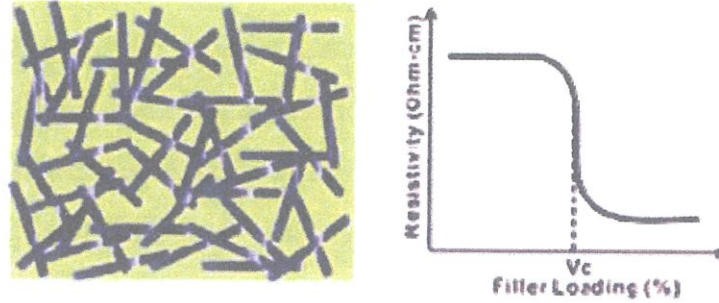
นอกจากนี้สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีสมบัตินำไฟฟ้าได้ โดยการเติมสารตัวเติมที่นำไฟฟ้า (Electrically conductive fillers) ลงในพอลิเมอร์เมทริกซ์ โดยเรียกวัดกลุ่มนี้ว่า พอลิเมอร์คอมโพสิตนำไฟฟ้า

พอลิเมอร์คอมโพสิตนำไฟฟ้า คือ การผสมของส่วนพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulator) และสารตัวเติมในกลุ่มที่มีสมบัตินำไฟฟ้า (Electrically conductive fillers) เช่น ผงเขม่าดำ, แกรไฟต์ (Graphite), ท่อนาโนคาร์บอน (CNTs), เส้นใยคาร์บอน และผงโลหะ (Metal) เป็นต้น โดยค่าการนำไฟฟ้าของคอมโพสิตขึ้นอยู่กับ การเชื่อมต่อกันของอนุภาคของสารตัวเติม และค่าความต้านทานที่ผิวสัมผัส (Contact resistance) ระหว่างอนุภาคที่อยู่ใกล้กัน และระหว่างอนุภาคกับเมทริกซ์



รูปที่ 2.1 โครงร่างตาข่ายของอนุภาคนำไฟฟ้า (Conductive network) [1]

พอลิเมอร์คอมโพสิตที่มีสภาพนำไฟฟ้าได้ ต้องมีปริมาณของสารตัวเติมที่ผสมในเมทริกซ์เกินกว่าสัดส่วนวิกฤติ (Critical volume fraction) เรียกว่า สัดส่วนที่ทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันของอนุภาค (Percolation threshold) ทำให้เกิดเป็นโครงข่ายตาข่ายของอนุภาคนำไฟฟ้า (Conductive network) ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งเป็นจุดที่วัสดุคอมโพสิตเปลี่ยนจากความเป็นฉนวนไฟฟ้าเป็นนำไฟฟ้าได้ ส่งผลให้ค่าความต้านทานของคอมโพสิตลดลงอย่างรวดเร็ว ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งค่าความต้านทานไฟฟ้าของคอมโพสิต มีความสัมพันธ์กับสัดส่วนโดยปริมาณของอนุภาคนำไฟฟ้า โครงสร้างการเรียงติดกันของวัฏภาค และการกระจายตัวของสารตัวเติมในพอลิเมอร์เมทริกซ์



รูปที่ 2.2 ค่าความต้านทานไฟฟ้าของนาโนคอมโพสิตที่มีปริมาณสารตัวเติมในเมทริกซ์เพิ่มขึ้น [1]

2.2.1 ปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์คอมโพสิต

ปัจจัยที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์คอมโพสิตมีหลายปัจจัย ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวเติมที่ใช้ เช่น สารตัวเติมในกลุ่มของคาร์บอน (Carbonaceous fillers) ซึ่งมีหลายรูปแบบ (Forms) โดยคาร์บอนแต่ละรูปแบบมีค่าการนำไฟฟ้าแตกต่างกันดังนี้ ผงเขม่าดำมีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 10^2 S/cm, เส้นใยคาร์บอนจากพอลิอะไครโลไนไตรล์ (PAN-based carbon fiber) มีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 10^3 S/cm, เส้นใยคาร์บอนจากยางไม้ (Pitch-based carbon fiber) มีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 10^4 S/cm และแกรไฟต์มีค่าการนำไฟฟ้าประมาณ 10^5 S/cm นอกจากนี้มีปัจจัยอื่นๆ เช่น ขนาดอนุภาค (Particle size) มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้า พบว่าอนุภาคทรงกลม (Spherical particles) ที่มีขนาดอนุภาคเล็ก และค่าอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (Aspect ratio) ที่มาก ส่งผลให้สัดส่วนที่ทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันของอนุภาคต่ำลง (Low percolation threshold)

นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ อีกที่มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์คอมโพสิต เช่น กระบวนการขึ้นรูปคอมโพสิต เนื่องจากมีผลต่อการจัดเรียงตัวของอนุภาคสารตัวเติมและทิศทางการนำไฟฟ้าของคอมโพสิต สมบัติของผิวหน้า (Surface properties) ของสารตัวเติมและพอลิเมอร์เมทริกซ์มีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของคอมโพสิต เนื่องจากพลังงานอิสระของผิวหน้า (Surface free energies) ของสารตัวเติมและเมทริกซ์มีอิทธิพลต่อการสัมผัสกันระหว่างสองส่วนนี้ โดยวัสดุที่มีค่าพลังงานผิวหน้าอิสระต่างกันน้อย สามารถสัมผัสเข้ากันได้ดีขึ้น ส่งผลให้สัดส่วนที่ทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างอนุภาคมีค่าลดลง

2.3 สารตัวเติมนำไฟฟ้า (Electrically conductive filler)

สารตัวเติมนำไฟฟ้าในกลุ่มของคาร์บอน (Electrically conductive carbonaceous fillers) มีหลายชนิด ซึ่งแตกต่างกันที่ลักษณะของโครงสร้าง (Structure) และการจัดเรียงตัวของคาร์บอนในโครงสร้างนั้น [1] ปัจจุบันคาร์บอนถูกค้นพบในหลายรูปแบบตามลักษณะการจัดเรียงตัวของเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน เช่น แกรไฟต์ ผงเขม่าดำ เส้นใยคาร์บอน ฟูลเลอร์รีน และท่อคาร์บอนนาโน เป็นต้น

2.3.1 ผงเขม่าดำ (Carbon black)

ผงเขม่าดำเป็นสารตัวเติมที่มีการใช้ประโยชน์มาตั้งแต่อดีตมาจนถึงปัจจุบัน โดยนิยมนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมพลาสติก หมึกพิมพ์ สารเคลือบผิว กระจกตา โดยในอุตสาหกรรมยางมีปริมาณการใช้ผงเขม่าดำมากที่สุด ซึ่งผงเขม่าดำสามารถผลิตได้จากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในที่อับอากาศหรือการสลายตัวด้วยความร้อนของสารไฮโดรคาร์บอนในสถานะก๊าซ โดยกระบวนการผลิตผงเขม่าดำที่แตกต่างกัน ทำให้ผงเขม่าดำที่ได้มีลักษณะต่างกันในด้านขนาดอนุภาคหรือพื้นที่ผิว มวลรวมเฉลี่ย อนุภาคและการกระจายของมวล สัณฐานวิทยา และส่วนประกอบทางเคมี ซึ่งขนาดของอนุภาคสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวทั้งหมด เช่น ในกระบวนการเตาเผา น้ำมัน (Oil furnace process) ผลิตผงเขม่าดำที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 - 250 nm ส่วนกระบวนการ Thermal black process ผงเขม่าดำที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 120 - 500 nm

ผงเขม่าดำเป็นรูปแบบหนึ่งของคาร์บอนที่เป็นอสัณฐาน เป็นวัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor material) ดังนั้นการใส่ผงเขม่าดำในพอลิเมอร์นอกจากช่วยเสริมแรงแล้ว ยังช่วยเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุได้ ผงเขม่าดำนิยมใช้ในพอลิเมอร์หลายชนิดด้วยกัน ได้แก่ เอบีเอส พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน และพอลิไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น

2.3.2 แกรไฟต์ (Graphite)

แกรไฟต์ คือ ลักษณะการจัดเรียงตัวของคาร์บอนที่เป็นผลึก (Crystalline) รูปแบบหนึ่งซึ่งสามารถพบได้ทั้งในธรรมชาติและการสังเคราะห์ โดยมีรูปแบบ เช่น บัคกี้บอล (Bucky balls) และท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes) เป็นต้น โดยแกรไฟต์มีโครงสร้างเป็นรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal) ซึ่งประกอบด้วยชั้นของคาร์บอนที่ยึดติดกันภายในระนาบด้วยพันธะซิกมา (σ bond) โดยมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนไม่ประจำที่ (Delocalized valence electrons) เคลื่อนที่ไปทั่วบนระนาบ และแต่ละชั้นของคาร์บอนยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals force) ซึ่งเป็นพันธะ

ทฤษฎี โดยโครงสร้างที่เป็นชั้น อาจพิจารณาว่าเป็น “Planar macromolecule” ดังนั้นแกรไฟต์จึงมีสมบัติด้านการนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีใน 2 ทิศทาง แต่อีกหนึ่งทิศทางมีสมบัติที่แยกว่า วัสดุนี้จึงมีสมบัติเป็น “แอนไอโซทรอปิก” (Anisotropic) คือ โครงสร้างและสมบัติของวัสดุไม่เท่ากันทุกทิศทาง นอกจากนี้การมีพันธะซิกมาที่แข็งแรงภายในระนาบทำให้ผลึกแกรไฟต์คงรูปอยู่ได้ที่อุณหภูมิ 2,200°C แต่พันธะทฤษฎีที่ไม่แข็งแรงระหว่างชั้นของแกรไฟต์ ทำให้แต่ละชั้นเลื่อนผ่านซึ่งกันและกันเมื่อได้รับแรงเฉือน ดังนั้นแกรไฟต์จึงมีลักษณะลื่นและนุ่ม สภาพนำไฟฟ้ามีค่าสูงในทิศทางที่ขนานกับชั้นรูปหกเหลี่ยม

ลักษณะของแกรไฟต์และวิธีการผลิตที่แตกต่างกันขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ความบริสุทธิ์ (Purity), ความเป็นผลึก (Crystallinity), ขนาดอนุภาค (Particle size), รูปร่างอนุภาค (Particle shape), พื้นที่ผิว (Surface area) และความพรุน (Porosity) โดยสมบัติที่สำคัญของแกรไฟต์ คือ มีการนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่สูง, มีสมบัติการหล่อลื่นที่ดีในสภาวะอุณหภูมิและความดันสูง, มีแรงเสียดทานต่ำ, มีสมบัติในการต้านทานต่อการเกิดออกซิเดชัน, ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมี, โมเลกุลสารเคมีสามารถแทรกเข้าไประหว่างชั้นของแกรไฟต์ได้, มีน้ำหนักเบา, มีความแข็งแรงสูง, ปลอดภัยจากการระเบิด, ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ เป็นต้น จากสมบัตินี้ดังกล่าว ทำให้มีการนำแกรไฟต์ไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น นำมาทำเป็นไส้ดินสอด, เป็นตัวนำไฟฟ้า, ใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้า (Electrode) เนื่องจากแกรไฟต์ไม่สามารถเผาไหม้ได้โดยง่าย คือ ต้องใช้อุณหภูมิในการหลอมเหลวสูงถึง 4,000°C จึงใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้า ซึ่งทนอุณหภูมิมากกว่าขั้วไฟฟ้าที่เป็นโลหะ, เป็นตัวพาความร้อนที่ดี, ใช้ทำภาชนะบรรจุสารเคมีที่มีความเข้มข้นมาก เนื่องจากแกรไฟต์มีสมบัติค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยา, เป็นวัสดุดิบในการสังเคราะห์เพชร และใช้เป็นสารเสริมแรงในวัสดุคอมโพสิตสำหรับทำปีกและส่วนหางของเครื่องบิน เนื่องจากมีน้ำหนักเบา เป็นต้น

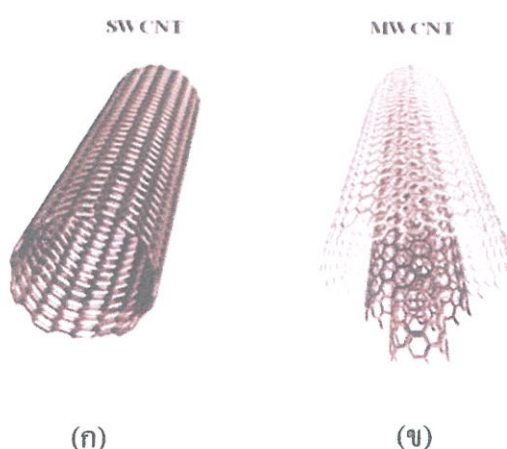
2.3.3 เส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber)

เส้นใยคาร์บอนผลิตจากพอลิเมอร์อินทรีย์ (Organic polymer) เช่น พอลิอะคริโลไนไตรล์ (Polyacrylonitrile) หรือเรียกย่อๆว่า PAN โดยมีกระบวนการผลิตเริ่มต้นจากการนำพอลิอะคริโลไนไตรล์มาผ่านการดึงยืดในแนวขนานกับแกนของเส้นใย โดยใช้ความร้อน จากนั้นผ่านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในอากาศที่อุณหภูมิ 200 - 300°C เพื่อเกิดการเปลี่ยนรูปของพอลิเมอร์ไปสู่รูปของเส้นใย ซึ่งไม่สามารถหลอมใหม่ได้ จากนั้นนำเส้นใยที่ได้มาให้ความร้อนในบรรยากาศของ

ไนโตรเจนที่อุณหภูมิสูงถึง $1,000 - 3,000^{\circ}\text{C}$ ซึ่งในขั้นตอนนี้เรียกว่า Carbonizing ที่มีการระเหยของสารผสมต่างๆ ออกไปจนกระทั่งเส้นใยนี้มีส่วนประกอบของคาร์บอนอย่างน้อย 92% โดยเส้นใยคาร์บอนที่ผลิตได้นี้มีขนาดเล็กและบางมาก มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ $6 - 10 \mu\text{m}$ หรือมีขนาดเล็กกว่าเส้นผมมนุษย์ถึง 5 เท่า เส้นใยคาร์บอนที่ได้อยู่ในรูปอสัณฐานเช่นเดียวกับผงเขม่าดำ จึงไม่สามารถอธิบายรูปแบบของคาร์บอนอะตอมในโครงสร้างของเส้นใยคาร์บอนได้อย่างชัดเจน คุณสมบัติที่โดดเด่นสำหรับเส้นใยคาร์บอน คือ เป็นวัสดุที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี มีความแข็งแรงสูงมาก จึงนิยมนำไปใช้ในงานด้านโครงสร้าง (Structural applications) และงานด้านไฟฟ้า (Electrical applications)

2.3.4 ท่อคาร์บอนนาโน (Carbon Nanotubes, CNTs)

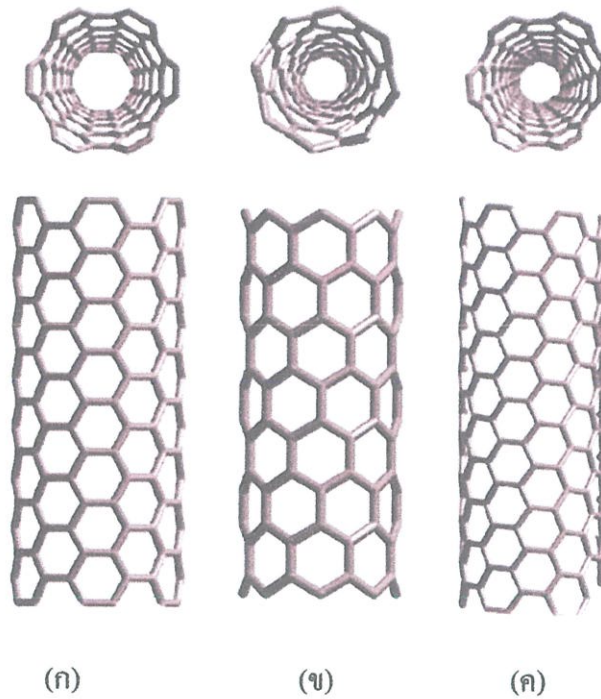
ท่อคาร์บอนนาโน (Carbon Nanotubes, CNTs) คือ โมเลกุลของคาร์บอนที่มีโครงสร้างคล้ายแผ่นแกรไฟต์ที่ม้วนเป็นท่อ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $1 - 2 \text{ nm}$ โดยอะตอมของคาร์บอนมีการจัดเรียงตัวเป็นหกเหลี่ยมเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ (Covalent bonding) และมีไฮบริดเซชัน (Hybridization) แบบ sp^2 [4] โดยทั่วไป CNTs แบ่งได้เป็น 2 ชนิด ตามจำนวนชั้นของผนัง คือ ท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังชั้นเดียว (Single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) และท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังหลายชั้น (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) ดังรูปที่ 2.3 โดย MWCNTs มีการยึดติดกันระหว่างชั้นด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals force)



รูปที่ 2.3 ชนิดของท่อคาร์บอนนาโน (ก) ชนิดผนังชั้นเดียว และ (ข) ชนิดผนังหลายชั้น [4]

ท่อคาร์บอนนาโนมีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงประมาณ $1,000 - 10,000$ ทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยม โดยมีค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength) สูงถึง $100 - 600 \text{ GPa}$ และ

มอดุลัสของยัง (Young's modulus) สูงถึง 1 - 5 TPa สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางความร้อนของท่อคาร์บอนนาโนขึ้นกับทิศทางการจัดเรียงตัวของวงแหวนหกเหลี่ยมของท่อคาร์บอนนาโนที่ทำมุมเทียบกับแกนของท่อ (Chiral angle) ทำให้สามารถแบ่งโครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโนได้เป็น 3 แบบ คือ Armchair, Zigzag และ Chiral ดังรูปที่ 2.4 โดยโครงสร้างแบบ Armchair มีการนำไฟฟ้าแบบโลหะ ส่วนโครงสร้างแบบ Zigzag และ Chiral มีการนำไฟฟ้าแบบกึ่งตัวนำ ซึ่งท่อคาร์บอนนาโนที่มีการนำไฟฟ้าแบบโลหะมีค่าความหนาแน่นกระแส (Current density) สูงถึง $1,013 \text{ A/cm}^2$ จากคุณสมบัติดังกล่าวจึงมีการนำท่อคาร์บอนนาโนไปประยุกต์ใช้งานมากมาย เช่น เป็นตัวเสริมแรงในวัสดุคอมโพสิต, วัสดุกักเก็บก๊าซไฮโดรเจนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง, อิเล็กโทรดในแบตเตอรี่หรือตัวเก็บประจุ และตัวตรวจจับก๊าซ เป็นต้น [3]

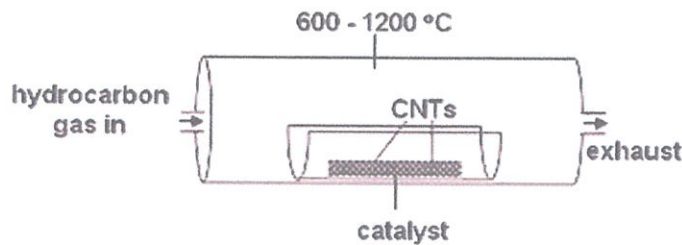


รูปที่ 2.4 โครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโน (ก) Armchair (ข) Zigzag และ (ค) Chiral [4]

การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนมีหลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียที่ต่างกันไป ทั้งทางด้านของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ความยาว ปริมาณ คุณภาพ และความบริสุทธิ์ของท่อคาร์บอนนาโนที่ได้ โดยทั่วไปอาจแบ่งออกเป็น 3 วิธี คือ

1) การตกสะสมไอเคมี (Chemical vapor deposition : CVD)

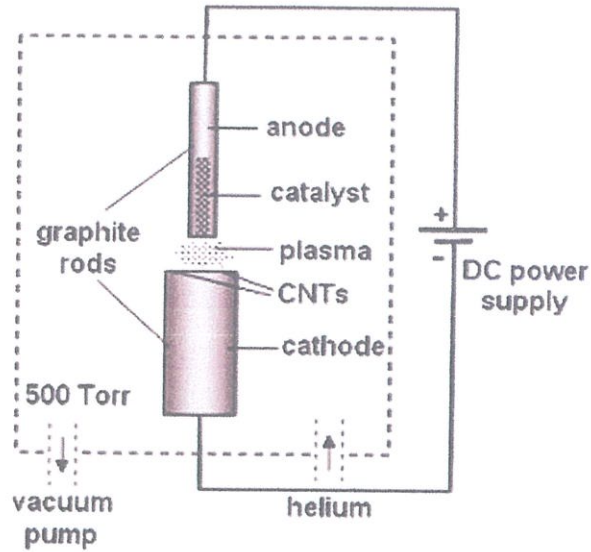
วิธีนี้สามารถทำได้โดยการผ่านไอหรือก๊าซของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เช่น มีเทน (CH_4), คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), อะเซทิลีน (C_2H_2) และเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) เป็นต้น เข้าไปในเตาเผาที่มีอุณหภูมิประมาณ $600 - 1,200^\circ\text{C}$ ซึ่งมีอนุภาคนาโนของโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่บริเวณนั้นด้วย ดังรูปที่ 2.5 ทำให้โมเลกุลของก๊าซแตกตัว (Decomposed) ออกเป็นอะตอมของคาร์บอน โดยการควบคุมอุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหลของก๊าซ สัดส่วนอะตอมของธาตุ C:O:H ในระบบ ซึ่งการควบคุมขนาดของอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลาในการสังเคราะห์ สามารถกำหนดขนาดความยาว ทิศทางการเติบโต และตำแหน่งที่ต้องการปลูกของท่อคาร์บอนนาโนได้ แต่อาจมีข้อเสีย คือ เกิดจุดบกพร่อง (Defect) หรือความไร้ระเบียบของโครงสร้างสูง ทำให้ท่อที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีนี้มักมีลักษณะเป็นท่อโค้งงอ



รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนด้วยวิธีตกสะสมไอเคมี [4]

2) อาร์คดิสชาร์จ (Arc-discharge)

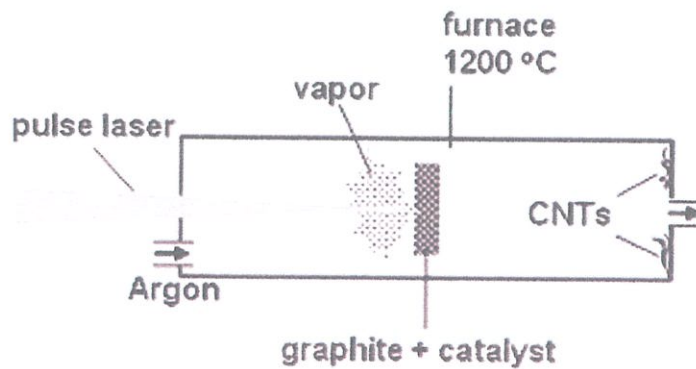
วิธีนี้เป็นการใช้ไฟฟ้ากระแสตรงตั้งแต่ $20 - 200 \text{ A}$ ที่ความต่างศักย์ประมาณ $20 - 40 \text{ V}$ ต่อก่อร่างแท่งแกรไฟต์สองแท่งที่วางใกล้กัน โดยให้ระยะห่างระหว่างปลายแท่งประมาณ $1 - 3 \text{ mm}$ ภายใต้บรรยากาศก๊าซเฉื่อย เช่น ฮีเลียมหรืออาร์กอน ที่ความดันต่ำระหว่าง $100 - 500 \text{ Torr}$ ดังรูปที่ 2.6 จนทำให้เกิดเป็นสถานะพลาสมาและมีอุณหภูมิสูงบริเวณระหว่างขั้วอิเล็กโทรด ส่งผลให้แท่งแกรไฟต์ระเหิดกลายเป็นไอ และมีการควบแน่นกลายเป็นท่อคาร์บอนนาโนบริเวณปลายแท่งแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วลบ (Cathode) ซึ่งการควบคุมขนาดหรือจำนวนชั้นของท่อคาร์บอนนาโนสามารถทำได้โดยการควบคุมความดัน อุณหภูมิ และการเติมผงโลหะตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณเล็กน้อย เช่น เหล็ก นิกเกิล หรือโคบอลต์ อย่างไม่อย่างหนึ่ง หรือผสมกันลงในแท่งแกรไฟต์ที่ต่อกับขั้วบวก (Anode)



รูปที่ 2.6 การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ [4]

3) การระเหยด้วยเลเซอร์ (Laser vaporization)

วิธีนี้ใช้การยิงแสงเลเซอร์ที่มีความเข้มแสงสูงยิงไปยังเป้า ซึ่งเป็นแกรไฟต์ผสมกับผงโลหะ ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อย ที่ความดันต่ำประมาณ 500 Torr และอุณหภูมิ 1,200°C ดังรูปที่ 2.7 โดยเทคนิคนี้คล้ายกับวิธีอาร์คดิสชาร์จ ซึ่งได้ปริมาณและคุณภาพของท่อคาร์บอนนาโนดีกว่า แต่มีข้อเสีย คือ จำเป็นต้องใช้แหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ที่มีกำลังสูงและมีราคาแพงมาก



รูปที่ 2.7 การสังเคราะห์ท่อคาร์บอนนาโนด้วยวิธีการระเหยด้วยเลเซอร์ [4]

2.4 การตัดแปรหมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโน [5]

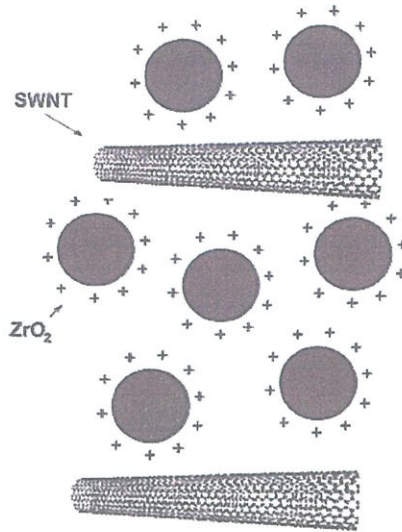
ท่อคาร์บอนนาโนเป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติเชิงกลที่โดดเด่น ท่อคาร์บอนนาโนจึงนิยมใช้เป็นส่วนเสริมแรงในวัสดุคอมโพสิต แต่ในทางกลับกันท่อคาร์บอนนาโนมีความสามารถในการกระจายตัวต่ำ เนื่องจากท่อคาร์บอนนาโนไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่สร้างแรงดึงดูดกับเมทริกซ์ แต่มีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงระหว่างท่อคาร์บอนนาโนด้วยกันเองที่เกิดจากไพอเล็คตรอน (π - π interaction) จึงมีวิธีการที่ช่วยให้ท่อคาร์บอนนาโนเกิดการกระจายได้ดีขึ้น โดยอาศัยการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันบริเวณพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโนด้วยวิธีทางเคมีทั้งชนิดที่เกิดพันธะโคเวเลนต์ (Covalent functionalization of carbon nanotubes) หรือไม่เกิดพันธะโคเวเลนต์ (Non-Covalent functionalization of carbon nanotubes)

2.4.1 การตัดแปรหมู่ฟังก์ชันบริเวณพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโนโดยไม่เกิดพันธะโคเวเลนต์ [12]

ในปัจจุบันวิธีการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันชนิดนี้กำลังเป็นที่สนใจอย่างมากในการพัฒนาวัสดุคอมโพสิต เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ทำลายโครงสร้าง CNTs ทำให้สมบัติต่างๆของ CNTs ไม่เปลี่ยนแปลงไป แต่อย่างไรก็ตามการตัดแปรวิธีนี้ยังคงมีปัญหาในเรื่องประสิทธิภาพในการรับและส่งผ่านแรง เนื่องจากการเชื่อมต่อกันระหว่าง CNTs และเมทริกซ์ไม่ได้เกิดการสร้างพันธะซึ่งกันและกัน โดยเกิดเพียงแรงแกระทำระหว่างกัน เช่น พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bonding), แรงแกระทำระหว่างไพอเล็คตรอน (π - π interaction), การยึดเหนี่ยวกันด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrostatic force), แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals force) และแรงแกระทำระหว่างขั้ว (Hydrophobic and hydrophilic interaction) เป็นต้น

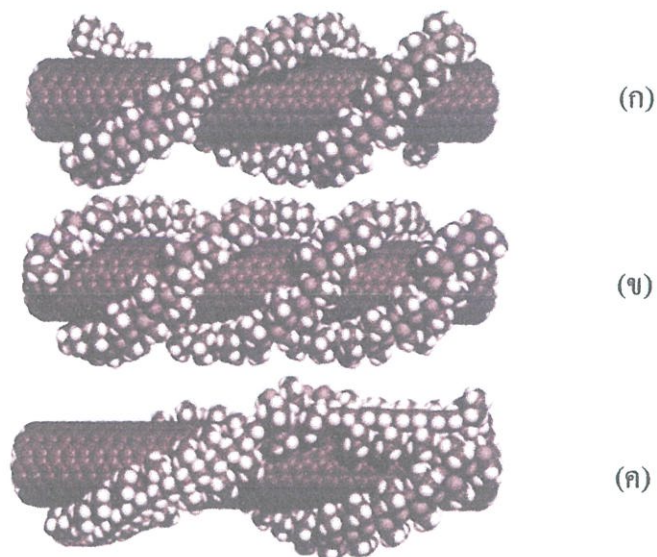
จากงานวิจัยของ J. Zhu และคณะ [13] ใช้วิธี Non-covalent functionalization เพื่อช่วยในการกระจายตัวของ CNTs โดยอาศัยแรงผลักระหว่างประจุของอนุภาค ZrO_2 ในระดับนาโน [13] โดยนำ CNTs ที่ผ่านการกำจัดสิ่งปนเปื้อนแล้วมาใส่ในน้ำที่มีอนุภาคนาโนของ ZrO_2 กระจายตัวอยู่ จากนั้นทำการสั่นอนุภาคด้วยเครื่อง Ultrasonic และตั้งสารละลายทิ้งไว้ พบว่าในสารละลายแบ่งออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่ตกตะกอนอยู่ที่ก้นขวด ซึ่งเป็น CNTs ที่ไม่ถูกเคลือบด้วย ZrO_2 และส่วนที่ยังคงแขวนลอยอยู่ส่วนบนของสารละลาย ซึ่งเป็นส่วนที่ถูกเคลือบด้วย ZrO_2 พบว่าสารละลายส่วนนี้ยังคงกระจายตัวได้เมื่อเวลาผ่านไป โดยสันนิษฐานว่าแรงผลักระหว่างประจุของ

ZrO₂ ที่เคลือบบนพื้นผิวของ CNTs ช่วยทำให้ CNTs ไม่จับตัวกันตกตะกอน (Agglomeration) โดยแสดงแบบจำลองดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 การกระจายของ CNTs เนื่องจากแรงผลักระหว่างประจุของ ZrO₂ [13]

การหุ้ม CNTs ด้วยสายโซ่พอลิเมอร์เป็นอีกหนึ่งวิธีของ Non-covalent functionalization จากงานวิจัยของ O'Connell และคณะ [14] ได้ทำการใส่ CNTs ลงในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว Sodium dodecyl sulfate (SDS) กระจายตัวอยู่ และกระจายตัวด้วยเครื่องผสมแบบแรงเฉือน (Shear mixer) และเครื่อง Ultrasonic จากนั้นเทสารละลาย Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) ลงไป โดย PVP ทำหน้าที่ห่อหุ้ม CNTs ที่กระจายตัวอยู่ หลังจากครบเวลาที่กำหนด SDS และ PVP ที่มากเกินไป ถูกกำจัดด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงความเร็วสูง (Ultracentrifugation) เมื่อศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง AFM พบว่า CNTs ถูกเคลือบด้วยชั้นพอลิเมอร์ และ CNTs มีการกระจายตัวดี ไม่เกาะรวมกันเป็นกลุ่ม เมื่อทดสอบการกระจายตัวของ CNTs ในตัวทำละลาย พบว่า CNTs สามารถแขวนลอยในตัวทำละลาย โดยไม่เกิดการตกตะกอนเมื่อเวลาผ่านไป 1 เดือน จากผลดังกล่าวสันนิษฐานว่าพอลิเมอร์ที่ห่อหุ้ม CNTs ช่วยลดแรงแวนเดอร์วาลส์ที่เกิดขึ้นระหว่าง CNTs ทำให้ CNTs มีการกระจายตัวที่ดีขึ้น โดยลักษณะการห่อหุ้ม CNTs ด้วยพอลิเมอร์ แสดงดังรูปที่ 2.9



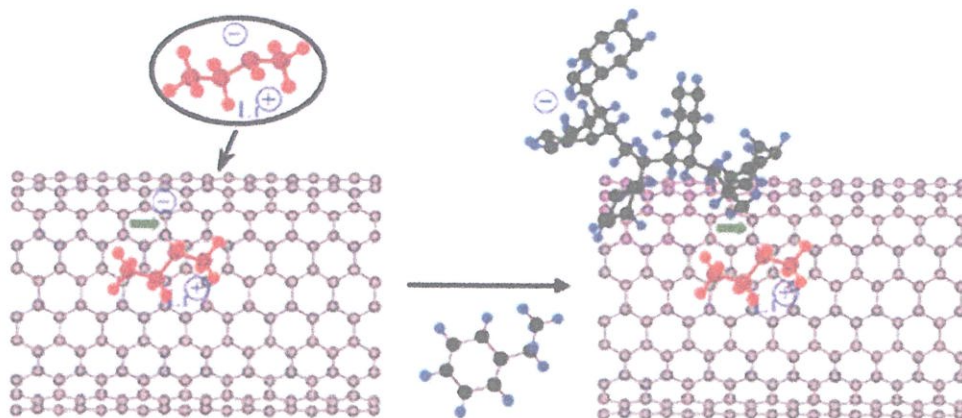
รูปที่ 2.9 ลักษณะการห่อหุ้ม CNTs ของพอลิเมอร์ โดยภาพ (ก) (ข) และ (ค) เป็นการห่อหุ้มแบบสองเกลียว สามเกลียว และแบบสลับไปมา ตามลำดับ [13]

2.4.2 การตัดแปรหมู่ฟังก์ชันบริเวณพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโนโดยการเกิดพันธะโคเวเลนต์

การตัดแปรวิธีนี้เป็นการทำให้โครงสร้างของ CNTs เกิดจุดบกพร่องขึ้นที่บริเวณผนังของ CNTs โดยหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นช่วยทำให้การยึดติดระหว่าง CNTs และ Matrix ดีขึ้น ส่งผลให้ CNTs กระจายตัวในคอมโพสิตมากขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพในการรับและส่งผ่านแรงเพิ่มขึ้น โดยการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน, การเกิดปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction) ที่พื้นผิวของ CNTs และการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ของ Fluorinated CNTs เป็นต้น อย่างไรก็ตามเมื่อผ่านการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันจากวิธีดังกล่าว ทำให้โครงสร้าง CNTs บางส่วนถูกทำลายไป ดังนั้นการตัดแปรวิธีนี้จึงควรคำนึงถึงวัตถุประสงค์ในการใช้งานเป็นหลัก

G. Viswanathan และคณะ [15] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยา In-situ polymerization ของสายโซ่พอลิไธรีนลงบนพื้นผิวของ CNTs ซึ่งอาศัยการเกิดปฏิกิริยา Anionic polymerization โดยการนำ CNTs มากระจายตัวใน Cyclohexane จากนั้นเติม Butyl lithium ในปริมาณมากเกินไปทำให้เกิด Carbanion ที่บริเวณพื้นผิวของ CNTs แสดงดังรูปที่ 2.10 ส่งผลให้การ Agglomeration ของ CNTs ลดลง เนื่องจากการเกิดการผลักกันระหว่างประจุลบที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของ CNTs โดย

ประจุลบดังกล่าวยังสามารถทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่มในการเกิดปฏิกิริยา Polymerization ของสไตรีน-มอนอเมอร์ได้อีกด้วย



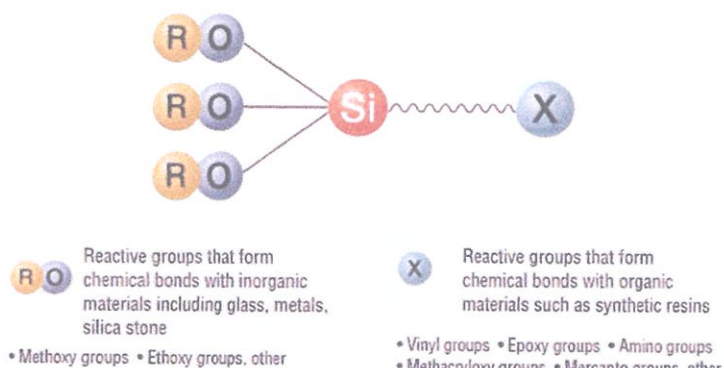
รูปที่ 2.10 การเกิดปฏิกิริยา Anionic polymerization กับสไตรีนมอนอเมอร์ของ CNTs ที่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน [15]

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นกระบวนการเริ่มต้นในการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน โดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถทำได้หลายวิธี จากงานวิจัยของ V. Datsyuk และคณะ [16] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของท่อคาร์บอนนาโน โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน คือ กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (20.2 wt%), กรดไนตริกเข้มข้น (65 wt%), กรดซัลฟูริกเข้มข้น (96 wt%) ผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30 wt%) ในอัตราส่วน 70 : 30 และแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (25 wt%) ผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30 wt%) ในอัตราส่วน 50 : 50 เป็นต้น พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดไนตริกเข้มข้นและมีการให้ความร้อนแบบรีฟลักซ์ (Reflux) ทำให้ปรากฏจุดบกพร่องบนพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโนเป็นจำนวนมากและท่อคาร์บอนนาโนที่ได้มีขนาดสั้นลง การใช้สารละลายกรดซัลฟูริกเข้มข้นผสมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปริมาณหมู่คาร์บอกซิลิกน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดไนตริก แต่ไม่เกิดจุดบกพร่องปรากฏอยู่บริเวณพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน และจากงานวิจัยของ S. Goyanes และคณะ [17] เป็นการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาและสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ คือ กรดไนตริกเข้มข้น (65 wt%) ผสมกรดซัลฟูริกเข้มข้น (98 wt%) ภายในอ่างอัลตราโซนิกเป็นเวลา 2, 4 และ 6 ชั่วโมง เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy พบสเปกตรัมที่เลขคลื่น 1,200 ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของ C-O โดยการทำปฏิกิริยาที่เวลา

2 ชั่วโมง พบว่าท่อคาร์บอนนาโนไม่ปรากฏจุดบกพร่องเกิดขึ้น แต่เมื่อเพิ่มระยะเวลามากขึ้น พบว่าท่อคาร์บอนนาโนถูกทำลายและมีขนาดสั้นลง

2.4.3 สารคู่ควบ

วัสดุพอลิเมอร์คอมโพสิตที่นิยมใช้ส่วนเสริมแรงเป็นวัสดุอนินทรีย์ เช่น เส้นใยแก้ว, เส้นใยคาร์บอน, ผงโลหะ และวัสดุอนินทรีย์ต่างๆ เป็นต้น โดยความสามารถในการยึดติดระหว่างผิวสัมผัสของพอลิเมอร์เมทริกซ์และส่วนเสริมแรงนั้นมีความสำคัญต่อสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิต เช่น การรับแรงทางกายภาพ การกระจายตัวของส่วนเสริมแรง และสัมประสิทธิ์การขยายตัว เป็นต้น [6] สารคู่ควบเป็นสารที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการยึดติดระหว่างวัสดุ 2 ชนิด ที่มีความเข้ากันได้ต่ำหรือไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยสารคู่ควบที่นิยมใช้ คือ สารประเภทไซเลน (Silane) ซึ่งโครงสร้างของไซเลนประกอบด้วย อะตอมซิลิกอน (Silicon atom), หมู่อัลคิลอิเทอร์ 3 หมู่ และสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ต่อกับอะตอมซิลิกอน ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของไซเลน [6]

ปลายสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของไซเลนสามารถเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์หรือพอลิเมอร์ ส่วนปลายของอัลคิลอิเทอร์สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันของอีควัภาคหนึ่งได้ โดยขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตัวเติมและสารคู่ควบดังรูปที่ 2.12

Figure 3. Hydrolysis of alkoxy silanes.

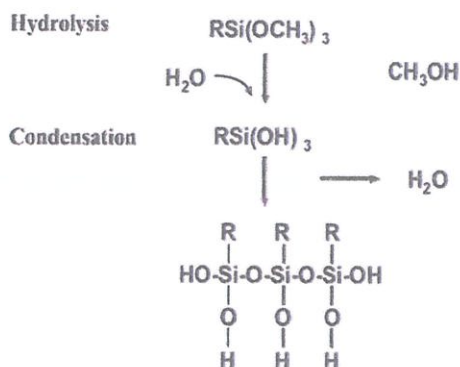
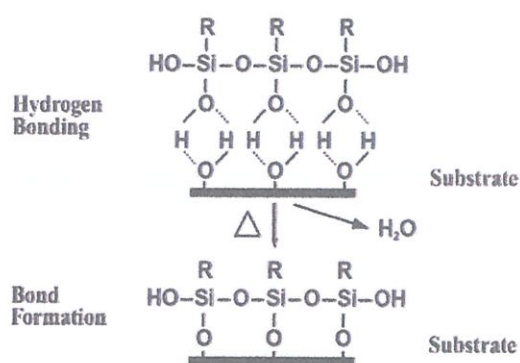
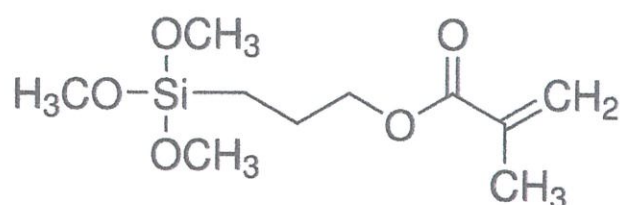


Figure 4. Bonding to an inorganic surface.

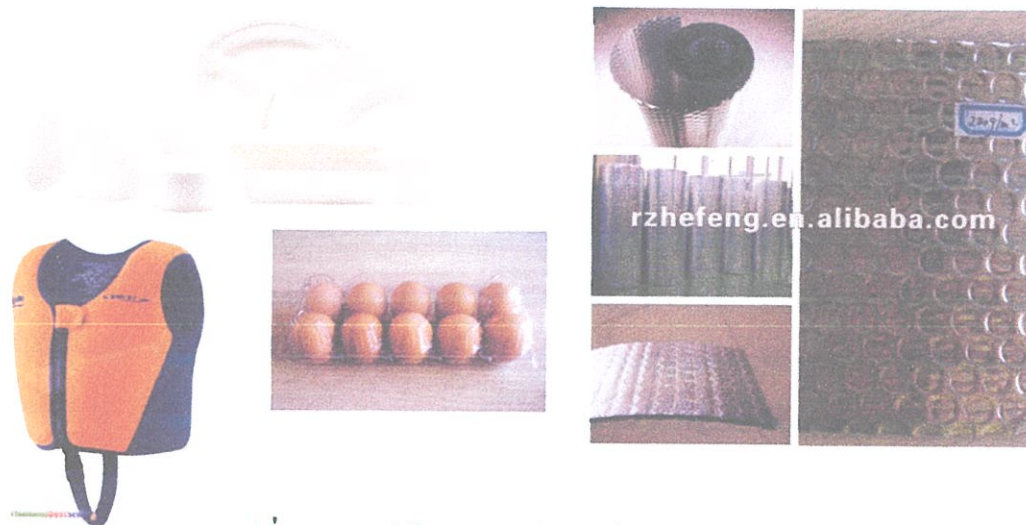


รูปที่ 2.12 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารคู่ควบและสารตัวเติม [6]

หน้าที่ของสารคู่ควบ คือ ช่วยเพิ่มความแข็งแรงระหว่างพันธะของส่วนเสริมแรง และเมทริกซ์ โดยการเชื่อมประสานของผิวสัมผัสระหว่างสารตัวเติมกับเมทริกซ์ และลดจำนวนรูพรุนในวัสดุ ช่วยป้องกันผิวของสารตัวเติมจากความชื้น ป้องกันการเสียดสีและรอยแตกของสารตัวเติมระหว่างกระบวนการผสมและกระบวนการผลิต ส่งผลให้สมบัติทางกายภาพและเคมีดีขึ้น โดยในงานวิจัยนี้ใช้สารคู่ควบที่มีหมู่ปลายเป็นพันธะคู่ดังรูปที่ 2.13 ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติมร่วมกับมอนอเมอร์และตัวริเริ่มได้ ส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างสารตัวเติมและพอลิเมอร์เมทริกซ์เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.13 สูตร โครงสร้างของ Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS [6]



รูปที่ 2.15 การใช้งานพอลิสไตรีนด้านต่างๆ [18]

2.6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) [20]

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน หมายถึง ปฏิกิริยาที่เกิดจากมอนอเมอร์มารวมกันเป็นพอลิเมอร์ ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

1) ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation polymerization) หมายถึง ปฏิกิริยาที่เกิดจากมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่า 1 หมู่ มาทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นพอลิเมอร์ และสารโมเลกุลเล็กๆ เช่น H_2O , HCl , NH_3 และ CH_3OH เป็นต้น

2) ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเติม (Addition polymerization) หมายถึง ปฏิกิริยาที่เกิดจากมอนอเมอร์มารวมกันโดยไม่มีสารโมเลกุลเล็กๆ เกิดขึ้น ส่วนใหญ่เกิดจากมอนอเมอร์ที่เป็นสารอินทรีย์ไม่อิ่มตัว เช่น เอทิลีน โพรพิลีน ไวนิลคลอไรด์ และสไตรีน เป็นต้น

เทคนิคในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ แบ่งเป็น 4 เทคนิค ได้แก่

1. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์ (Bulk polymerization)
2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย (Solution polymerization)
3. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย (Suspension polymerization)
4. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์เป็นเทคนิคที่ง่ายที่สุด สารตั้งต้นในระบบนี้มีแค่มอนอเมอร์และตัวริเริ่ม (Initiator) แต่การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำได้ยาก เนื่องจากระหว่างการเกิดปฏิกิริยามีการคายความร้อนออกมามาก ทำให้มีการพัฒนาเป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย ซึ่งสามารถแก้ปัญหของเทคนิคแบบบัลค์ได้ เนื่องจากมีตัวทำละลายที่ทำหน้าที่

ลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นและส่งผ่านความร้อนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ความหนืดในระบบลดลง การควบคุมความร้อนทำได้ง่ายกว่าแบบบัลค์ แต่อาจทำให้เกิดปัญหาใหม่เกิดขึ้น คือ อาจเกิดการถ่ายโอนสายโซ่ จึงจำเป็นต้องเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม [7] เทคนิคแบบสารละลายนี้ ผสมตัวริเริ่มและมอนอเมอร์ในตัวทำละลาย

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแขวนลอย เป็นเทคนิคที่ใช้ในการแก้ปัญหาความเป็นพิษ และการติดไฟของตัวทำละลาย โดยวิธีนี้มอนอเมอร์แขวนลอยเป็นหยดเล็กๆ มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.01 - 0.05 cm อยู่ในตัวกลาง คือ น้ำ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบนี้เป็นสารประเภทที่สามารถละลายได้ในวัฏภาคของมอนอเมอร์ และเติมสารช่วยในการแขวนลอย (Suspending agent) เพื่อป้องกันการเกาะเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) ของอนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น พอลิเมอร์ที่ได้ อยู่ในรูปของเม็ดเล็กๆ (Granular bead) ส่วนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) พัฒนามาจากแบบแขวนลอย โดยวิธีนี้ตัวริเริ่มไม่ละลายในมอนอเมอร์ แต่ละลายในตัวกลาง คือ น้ำ แล้วแพร่เข้าไปในหยดมอนอเมอร์ เกิดเป็นพอลิเมอร์กระจายตัวในน้ำที่มีสารลดแรงตึงผิว ซึ่งอนุภาคของพอลิเมอร์ในระบบนี้มีขนาดเล็กกว่าแบบแขวนลอย และไม่เกิดการตกตะกอนทันทีเมื่อหยุดปั่นกวน เนื่องจากการที่มีสารลดแรงตึงผิว ทำให้อนุภาคพอลิเมอร์กระจายตัวอยู่ในน้ำได้อย่างเสถียร ซึ่งข้อดีและข้อเสียของแต่ละเทคนิคแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงการเปรียบเทียบข้อดีและข้อเสียของเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์ [7]

เทคนิค	ข้อดี	ข้อเสีย
แบบบัลค์	อุปกรณ์ไม่ซับซ้อน ท่าง่าย	ควบคุมความร้อนของปฏิกิริยาได้ยาก ความหนืดสูง
แบบสารละลาย	กระจายความร้อนได้ดี ปั่นกวนง่าย ควบคุมอุณหภูมิได้ ความหนืดต่ำ	ต้องใช้ตัวทำละลาย กำจัดตัวทำละลายออกได้ยาก อาจเกิดการถ่ายโอนสายโซ่ ทำให้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ
แบบแขวนลอย	กระจายความร้อนได้ดี ควบคุมอุณหภูมิกง่าย ความหนืดต่ำ	พอลิเมอร์อาจเกาะกันเป็นก้อน ควบคุมขนาดของอนุภาคได้ยาก
แบบอิมัลชัน	กระจายความร้อนได้ดี ควบคุมอุณหภูมิกง่าย ความหนืดต่ำ อัตราการเกิดพอลิเมอร์สูง สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลได้	ต้องการสารลดแรงตึงผิวจำนวนมาก การทำให้พอลิเมอร์บริสุทธิ์ทำได้ยาก

2.6.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย (Solution polymerization)

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายสามารถแก้ปัญหาของเทคนิคแบบบัลค์ได้ เนื่องจากมีตัวทำละลายที่ทำหน้าที่ลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นและส่งผ่านความร้อนในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ช่วยทำให้การป้อนกวนง่ายขึ้น ความหนืดลดลง การควบคุมความร้อนทำได้ง่ายกว่าแบบบัลค์ แต่อาจทำให้เกิดปัญหาใหม่เกิดขึ้น คือ อาจเกิดการถ่ายโอนสายโซ่ จึงจำเป็นต้องเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม นอกจากนี้ตัวทำละลายอาจปนเปื้อนอยู่ในพลาสติกได้ ทำให้สมบัติของพอลิเมอร์เปลี่ยนไป ตัวทำละลายส่วนใหญ่ที่นิยมใช้ เช่น โทลูอิน เบนซีน และไซโคลเฮกเซน เป็นต้น

เทคนิคแบบสารละลายนี้ตัวริเริ่มและมอนอเมอร์มีโอกาสผสมกันก่อน และอาจมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละลายในตัวทำละลายหรือแขวนลอยในตัวทำละลาย โดยลักษณะการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.16 ซึ่งวิธีนี้เป็น การเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยา และทำให้ผลิตภัณฑ์มีขนาดความยาวของสายโซ่ใกล้เคียงกัน การกำจัดตัวทำละลายและมอนอเมอร์ออกจากพอลิเมอร์ โดยการให้ความร้อน สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแยกออก โดยการกรองหรือการหมุนเหวี่ยง (Centrifugation)



รูปที่ 2.16 การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย [7]

ข้อดีของการสังเคราะห์แบบสารละลาย คือ สารละลายพอลิเมอร์ที่ได้มีความหนืดต่ำ ทำให้ระบายความร้อนได้ง่าย สามารถควบคุมอุณหภูมิของระบบได้ดียิ่งขึ้น และลดการเกิด Gel effect ซึ่งทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากผิดปกติ ส่วนข้อเสีย คือ อุณหภูมิของปฏิกิริยามีข้อจำกัดอยู่เท่าจุดเดือดของตัวทำละลาย และการทำให้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ปราศจากตัวทำละลายอย่างสิ้นเชิงทำได้ยาก นอกจากนี้การเลือกตัวทำละลายที่ไม่ว่องไวต่อมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ทำได้ยาก หมายความว่า มีโอกาสเกิดการถ่ายโอนสายโซ่ไปสู่ตัวทำละลายเกิดขึ้นได้ ซึ่งนำไปสู่การที่

น้ำหนักโมเลกุลหรือขนาดของความยาวสายโซ่ถูกจำกัดและความเป็นพิษของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปนเปื้อนมากับตัวทำละลายเป็นสิ่งที่ต้องคำนึงถึง

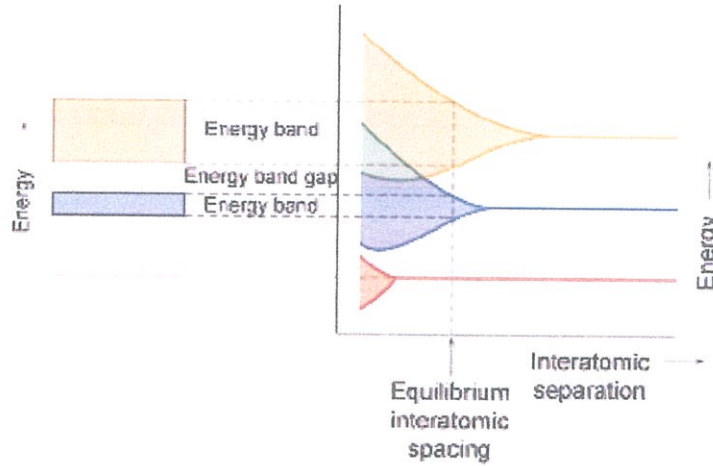
2.7 สมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ [21]

ในเชิงไฟฟ้าสามารถแบ่งวัสดุออกได้เป็น 3 ประเภท คือ

- 1) ตัวนำไฟฟ้า (Conductor) โดยส่วนมากแล้วเป็นโลหะ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวนำไฟฟ้าได้ดี มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าเป็น $10^7 (\Omega.m)^{-1}$
- 2) ฉนวนไฟฟ้า (Insulator) เป็นวัสดุที่มีค่าการนำไฟฟ้าต่ำมากๆ ซึ่งมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง $10^{-10} - 10^{-20} (\Omega.m)^{-1}$
- 3) สารกึ่งตัวนำไฟฟ้า โดยมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าเป็น $10^6 - 10^4 (\Omega.m)^{-1}$

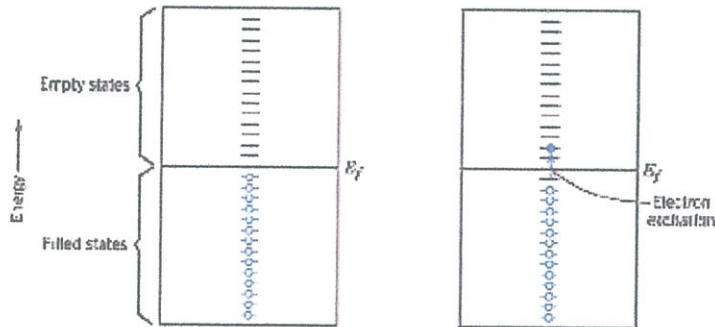
2.7.1 โครงสร้างแถบพลังงานในของแข็ง (Energy band structure solid)

วัสดุตัวนำทั้งหมด รวมทั้งวัสดุกึ่งตัวนำและวัสดุฉนวนบางชนิด การนำไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเท่านั้น โดยค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนที่เข้าร่วมในกระบวนการนำไฟฟ้า ในโลหะอะตอมแต่ละอะตอมอยู่ใกล้ชิดกันมากจนสัมผัสซึ่งกันและกัน วาเลนซ์อิเล็กตรอนซึ่งไม่อยู่กับที่อาจเกิด Interact และ Interpenetrate ซึ่งกันและกัน ทำให้ระดับชั้นพลังงานที่แยกกันอย่างชัดเจน เกิดเป็นระดับพลังงานที่ขยายแถบกว้างขึ้นเป็นแถบพลังงานของอิเล็กตรอน (Energy bands) โดย Energy bands คือ ชั้นพลังงานที่ก่อตัวขึ้นจากแรงกระทำของอิเล็กตรอนและนิวเคลียสที่อยู่ใกล้เคียงกัน ซึ่งการเกิดแถบพลังงานมักเกิดที่ระดับชั้นพลังงานรอบนอกก่อน ซึ่งในแต่ละแถบมีระดับชั้นพลังงานที่แน่นอน และมีค่าใกล้เคียงกัน โดยอะตอมเมื่ออยู่ห่างกันในระยะสมดุลระดับชั้นพลังงานที่อยู่ใกล้กันนิวเคลียสอาจไม่เกิดแถบพลังงาน ซึ่งอาจมีช่องว่างเกิดขึ้นระหว่างแถบที่อยู่ติดจากกัน โดยปกติอิเล็กตรอนไม่อยู่ในระดับพลังงานที่อยู่ในช่องว่างระหว่างแถบ เรียกระดับพลังงานนี้ว่า ช่องว่างระหว่างแถบ (Band gap) หรือแถบต้องห้าม (Forbidden band) แสดงดังรูป 2.17



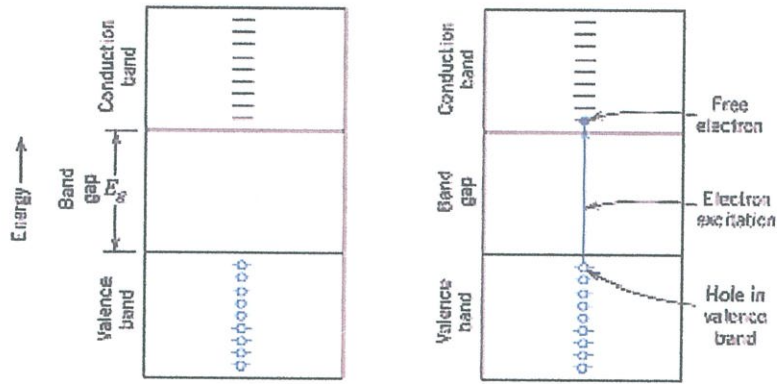
รูปที่ 2.17 การเกิด Band gap energy [21]

ในวัสดุโลหะส่วนใหญ่มีโครงสร้างแถบในลักษณะที่มีชั้นพลังงานที่ว่างอยู่ติดกับชั้นพลังงานที่สูงที่สุดที่อิเล็กตรอนอยู่ (Fermi energy) ดังนั้นการทำให้อิเล็กตรอนข้ามไปอยู่ในระดับชั้นพลังงานเหนือระดับเพื่อมิจะใช้พลังงานในการกระตุ้นน้อย โดยแสดงดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 ลักษณะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโลหะเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น [21]

ในวัสดุฉนวนและวัสดุกึ่งตัวนำ พบว่า ไม่มีระดับชั้นที่มีพลังงานว่างอยู่ชิดกับระดับชั้นพลังงานสูงสุด ดังนั้นการที่อิเล็กตรอนกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ ต้องกระโดดข้ามช่องว่างระหว่างแถบ โดยการกระโดดเกิดขึ้นได้เมื่อมีการกระตุ้นด้วยพลังงานที่มีค่าเท่ากับค่าพลังงานของช่องว่างระหว่างแถบ ซึ่งต้องใช้พลังงานกระตุ้นสูง



รูปที่ 2.19 ลักษณะการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุฉนวนและกึ่งตัวนำเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น [21]

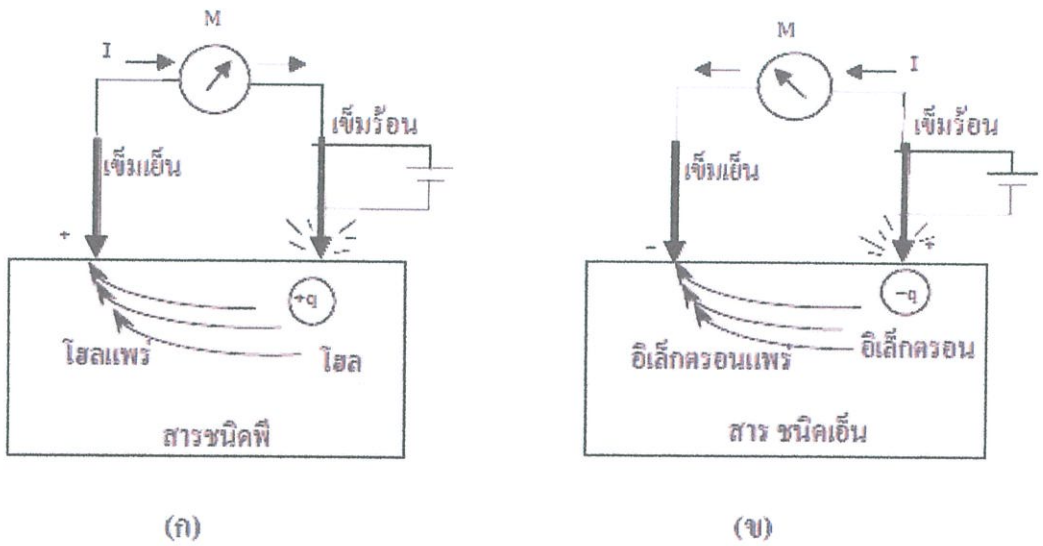
2.7.2 การวัดและการหาค่าพารามิเตอร์ของสารกึ่งตัวนำ [21]

2.7.2.1 การวัดชนิดของพาหะหรือชนิดของสารกึ่งตัวนำ

โดยปกติชนิดของพาหะส่วนมาก (Majority carrier) เป็นตัวกำหนดชนิดของสารกึ่งตัวนำ ถ้าพาหะส่วนมากคือโฮล สารกึ่งตัวนำ คือ สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) และถ้าพาหะส่วนมากคืออิเล็กตรอน สารกึ่งตัวนำนั้น คือ สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) ดังนั้นหลักการวัดชนิดของสารกึ่งตัวนำ คือ การวัดและการตรวจสอบชนิดของพาหะส่วนมากที่อยู่ในสารกึ่งตัวนำ โดยวิธีการวัดและตรวจสอบชนิดของพาหะส่วนมากที่อยู่ในสารกึ่งตัวนำที่เป็นที่นิยมกันมาก ได้แก่ “วิธีวัดด้วยเข็มร้อน” (Hot point probe measurement) วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่าย สะดวก และไม่สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย ทั้งยังเป็นตัวอย่างที่ดี สำหรับทดลองที่เกี่ยวกับกระบวนการแพร่ของพาหะนำประจุในสารกึ่งตัวนำอีกด้วย

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองนี้ ประกอบด้วย ขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว ทำด้วยโลหะและมีปลายแหลม ซึ่งเราเรียกขั้วไฟฟ้านี้ว่า “โพรบ” (Probe) หรือ “เข็ม” มีลักษณะเดียวกับโพรบของอุปกรณ์มัลติมิเตอร์ (Multimeter) ทั่วไป ในขณะที่ทำการทดลองเข็มหนึ่งทำหน้าที่เป็น “เข็มเย็น” (Cold probe) โดยมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง และอีกเข็มหนึ่งถูกทำให้ร้อนด้วยขดลวดไฟฟ้าเรียกว่า “เข็มร้อน” (Hot probe) ที่ปลายด้านหนึ่งของเข็ม หรือโพรบทั้งสองนี้ถูกต่อเข้ากับแกลแวนโนมิเตอร์ (Galvanometer) หรือไมโครแอมป์มิเตอร์ (Microampere meter) ดังแสดงในรูปที่ 2.20 และมิเตอร์นี้ถูกปรับแต่งให้เข็มชี้ตรงกลางหน้าปัด ในขณะที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ขั้วโลหะที่เป็นเข็มร้อนนี้อาจเตรียมได้ จากการนำหัวแรงขับเคลื่อนไฟฟ้ามาดัดแปลงใช้เป็นเข็มร้อนในการทดลอง

การวัดเริ่มจากการทำให้เข็มร้อนมีอุณหภูมิสูงกว่าอีกเข็มหนึ่ง จากนั้นจึงนำปลายของเข็มทั้งสองจี้ติดลงไปบนแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำที่ทำการวัด โดยให้ปลายของเข็มทั้งสองอยู่ห่างกันพอประมาณ แล้วสังเกตดูว่าเข็มของไมโครแอมมิเตอร์ชี้ไปในทิศใด ด้านซ้ายมือหรือด้านขวามือ ทิศทางของเข็มมิเตอร์ คือ ทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า ซึ่งทำให้เราสามารถบอกชนิดของพาหะส่วนมากในสารกึ่งตัวนำได้ การกระดิกหรือเคลื่อนที่ของเข็มมิเตอร์มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของกระแสที่ไหล และถ้าหากมีการปรับระยะของปลายเข็มทั้งสอง การเคลื่อนที่ของเข็มมิเตอร์เพิ่มขึ้นหรือลดลงได้ ถ้าหากเข็มโพรบทั้งสองมีอุณหภูมิเท่ากัน เข็มของมิเตอร์ชี้ตรงกลางหน้าปัทม์พอดี ซึ่งแสดงว่าไม่มีกระแสไหลผ่านมิเตอร์



รูปที่ 2.20 (ก) แสดงการแพร่ของโฮลในสารกึ่งตัวนำชนิดพี และ (ข) แสดงการแพร่ของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น [21]

ในกรณีที่ป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี สารกึ่งตัวนำที่บริเวณสัมผัสกับปลายของเข็มร้อน พลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นทำให้เกิดโฮลเพิ่มขึ้นและโฮลเหล่านี้ มีพลังงานสูงกว่าโฮลที่ บริเวณอื่นๆ โดยเฉพาะที่ปลายเข็มเย็น ดังนั้น โฮลเหล่านี้จึงแพร่กระจายออกไปรอบๆ และทำให้เกิดมีกระแสแพร่ของโฮล โดยไหลจากเข็มร้อนไปยังเข็มที่เย็นกว่า บริเวณเข็มร้อนจึงขาดประจุไฟฟ้าบวก และทำให้มีศักย์เป็นลบ ส่วนด้านเข็มเย็นมีศักย์เป็นบวก ดังนั้นกระแสสุทธิจึงไหลออกจากเข็มเย็นผ่านมิเตอร์ไปยังเข็มร้อน เข็มของแกลแวนมิเตอร์ หรือ ไมโครแอมป์มิเตอร์จึงเคลื่อนที่และชี้ไปด้านเข็มร้อนดังแสดงในรูปที่ 2.20 (ก)

สำหรับสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น ทำให้เกิดผลตรงกันข้ามกับกรณีของสารชนิดพีเพราะ อิเล็กตรอนที่บริเวณเข็มร้อนแพร่ไปที่ปลายเข็มเย็น จึงทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลในทิศตรงข้าม และทำให้เข็มของพารามิเตอร์เคลื่อนที่และชี้ไปทางด้านเข็มเย็นดังรูปที่ 2.20 (ข) ผลจากการทดลองนี้ทำให้สามารถรู้ชนิดของพาหะส่วนมากของสารกึ่งตัวนำที่นำมาทดสอบได้ ซึ่งเป็นประโยชน์ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำต่อไป

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

H. Hua และคณะ [8] ได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์พอลิस्टาไดรีนโดยใช้การพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) และทำการต่อกิ่ง (Graft) พอลิस्टาไดรีนลงบนผนังของท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังหลายชั้น (MWCNTs) โดยใช้ปริมาณท่อคาร์บอนนาโน 0.5 wt% ตัวริเริ่มที่ใช้ คือ เบนโซอิล เปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide, BPO) ซึ่งมีน้ำกลั่นเป็นตัวกลาง ทำการให้ความร้อนแบบรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าอนุภาคพอลิस्टาไดรีนที่ต่อกิ่งลงบนพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโนมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 69 nm จากนั้นสังเกตการกระจายตัวของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตในตัวทำละลาย Toluene และ Xylene พบว่าไม่มีการตกตะกอนเมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง แสดงว่าท่อคาร์บอนนาโนมีการกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่ดี ต่อมาศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ด้วยเทคนิค DSC พบว่าเมื่อทำการต่อกิ่งพอลิस्टาไดรีนลงบนพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโน ทำให้ T_g เพิ่มขึ้นจากประมาณ 100°C เป็น 112°C และศึกษาการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิค Four Points Probe พบว่านาโนคอมโพสิตมีการนำไฟฟ้ามากกว่าพอลิस्टาไดรีนที่ไม่ได้ใส่ท่อคาร์บอนนาโน แสดงให้เห็นถึงพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตมีพฤติกรรมเป็นสารกึ่งตัวนำ

N. Sahoo และคณะ [9] ได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตด้วยวิธี In-situ polymerization โดยทำการดัดแปรพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโนแบบการเกิดพันธะโควาเลนต์ (Covalent functionalization) โดยการผสมท่อคาร์บอนนาโนปริมาณ 10 wt% ในพอลิยูรีเทนเมทริกซ์ ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength) เพิ่มขึ้นถึง 108 % และค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) เพิ่มขึ้น 180 % เมื่อเปรียบเทียบกับท่อคาร์บอนนาโนที่ไม่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิกที่พื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโนและพันธะยูรีเทนในพอลิยูรีเทน ส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างวัฏภาคเพิ่มขึ้น การกระจายตัวของ

ท่อคาร์บอนนาโนในพอลิเมอร์เมทริกซ์ดีขึ้น สมบัติเชิงกลของนาโนคอมโพสิตจึงสูงขึ้น และได้ทำการวัดค่าการนำไฟฟ้าของอีพอกซีนาโนคอมโพสิต และพอลิเมทาคริเลตนาโนคอมโพสิต โดยใช้ปริมาณท่อคาร์บอนนาโน 2 wt% พบว่าค่า Percolation threshold ขึ้นอยู่กับการกระจายตัว (Dispersion) ที่ดีของท่อคาร์บอนนาโน, อัตราส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (Aspect ratio) ของท่อคาร์บอนนาโนที่สูง, ชนิดของพอลิเมอร์เมทริกซ์ และการจัดเรียงตัว (Alignment) ของท่อคาร์บอนนาโน เช่น ในระบบของอีพอกซี/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตในกรณีปาร์มมิดิกที่ผ่านการเหนี่ยวนำด้วยสนามแม่เหล็กไฟฟ้าขนาด 25 T ทำให้เกิดการเชื่อมต่ออนุภาคของท่อคาร์บอนนาโน โดยใช้ปริมาณ CNTs ที่ลดลง (Low percolation threshold) และมีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น 35 % เมื่อเทียบกับอีพอกซีนาโนคอมโพสิตที่ไม่เหนี่ยวนำด้วยสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ในทางตรงกันข้ามในระบบของพอลิเมทาคริเลต/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตที่ผ่านการเหนี่ยวนำด้วยสนามแม่เหล็กไฟฟ้า พบว่ามีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 10^{-10} S/cm ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมทาคริเลต/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตที่ไม่ผ่านการเหนี่ยวนำซึ่งมีค่าเท่ากับ 10^{-4} S/cm เนื่องจากการเหนี่ยวนำ ทำให้การเชื่อมต่อกันระหว่างท่อคาร์บอนนาโนลดลง จึงต้องใช้ปริมาณท่อคาร์บอนนาโนมากขึ้น (High percolation threshold) เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า

S. Swain และคณะ [3] ได้ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของนาโนคอมโพสิตที่เกิดจากการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโนด้วยอัลลิลแอลกอฮอล์ (Allyl alcohol) เปรียบเทียบกับเมทาคริลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS) โดยทำการปรับเปลี่ยนปริมาณท่อคาร์บอนนาโนในช่วง 0 - 0.12 wt% และใช้พอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว (Unsaturated polyester resin) เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ ทำการผสมท่อคาร์บอนนาโนและพอลิเอสเทอร์ขณะที่พอลิเอสเทอร์เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง จากนั้นวัดค่า Surface resistivity, Volume resistivity และค่า Dielectric strength พบว่าค่าความต้านเชิงพื้นผิว (Surface resistivity) ของนาโนคอมโพสิตมีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณท่อคาร์บอนนาโนเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการดัดแปรพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโนด้วย Allyl alcohol และ MPTS พบว่าการดัดแปรด้วย MPTS มีค่า Surface resistivity สูงกว่า ในส่วนค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตร (Volume resistivity) พบว่ามีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการดัดแปรด้วย Allyl alcohol และ MPTS โดยมีค่าสูงที่สุดที่ปริมาณท่อคาร์บอนนาโนเท่ากับ 0.018 และ 0.05 wt% ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มปริมาณท่อคาร์บอนนาโนสูงขึ้นจากค่าดังกล่าว ค่า Volume resistivity จึงเริ่มลดลง และจากการศึกษา Dielectric strength พบว่าเมื่อใส่ปริมาณท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการดัดแปรด้วย

MPTS มีค่า Dielectric strength สูงถึง 16.3 kV/mm ที่ 0.05 wt% ซึ่งมากกว่าท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการตัดแปรด้วย Allyl alcohol มีค่า Dielectric strength เท่ากับ 15.4 kV/mm ที่ปริมาณท่อคาร์บอนนาโนเท่ากัน และเมื่อเพิ่มปริมาณท่อคาร์บอนนาโนมากขึ้น พบว่าค่า Dielectric strength ลดลงเนื่องจากผลของ Percolation threshold

S. Yuen และคณะ [10] ได้ศึกษาการเตรียม, การทดสอบสมบัติ และสัณฐานวิทยาของ Epoxy/CNTs composites มีการปรับเปลี่ยนปริมาณ CNTs ในช่วง 0 – 10 wt% วัดสมบัติทางความร้อน สมบัติความต้านไฟฟ้าเชิงพื้นผิวและความต้านไฟฟ้าเชิงปริมาตร และค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (CNTs 0 – 1.0 wt%) โดยเริ่มจากนำ CNTs ผสมกับสารละลายอีพอกซีในอะซิโตน จากนั้นเติมสารละลาย 4,4-Diaminodiphenyl sulfone ลงในของผสมข้างต้น ตามสัดส่วนโดยน้ำหนักของ 4,4-Diaminodiphenyl sulfone ต่ออีพอกซีเป็น 3:1 ทำการปั่นกวน และให้ความร้อนที่ 40°C เพื่อระเหยตัวทำละลายออก โดยเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง (Curing) ที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามด้วยการ Post curing ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำ Epoxy/CNTs composites ที่เตรียมได้มาทดสอบสมบัติทางความร้อน โดยการวัดค่า T_g ของนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิค TMA พบว่า ค่า T_g ของนาโนคอมโพสิตเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเติม MWCNTs ถึง 0.5 wt% แต่การนำความร้อนและการขยายตัวทางความร้อนของนาโนคอมโพสิตเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย จากนั้นทำการวัดค่าความต้านทานเชิงพื้นผิวและเชิงปริมาตรของนาโนคอมโพสิต พบว่าค่าทั้งสองลดลง เมื่อเติม CNTs ปริมาณ 1 wt% ลงใน Epoxy/CNTs composites แต่ทำให้ค่า Dielectric constant เพิ่มขึ้นจาก 3.5 เป็น 5.5 ที่ปริมาณของ CNTs ในนาโนคอมโพสิตเท่ากัน จากนั้นศึกษาสัณฐานวิทยาของนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) พบว่า MWCNTs กระจายตัวได้ดีใน Epoxy/CNTs composites

M. Kim และคณะ [11] ได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์พอลิเอสไทรเร็น/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตแบบการต่อกิ่ง (Grafting) โดยนำท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังหลายชั้น (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต และเททราพรอพิล แอมโมเนียม โบรไมด์ (Tetrapropyl ammonium Bromide, TPABr) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทถ่ายโอนวัฏภาค (Phase-transfer catalyst) ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน จากนั้นนำ MWCNTs ที่ผ่านการออกซิเดชันมาเกิดปฏิกิริยากับสารคู่ควบ คือ Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS โดยทำการให้ความร้อนแบบรีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

จากนั้นจึงทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) โดยใช้ตัวริเริ่มเป็น Azobisisobutyronitrile, AIBN โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศไนโตรเจน ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค TEM พบว่าท่อคาร์บอนนาโนที่ต่อกิ่งด้วยพอลิสไตรีนมีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 43.4 nm โดยชั้นของพอลิสไตรีนที่ต่อกิ่งอยู่บนท่อคาร์บอนนาโนมีความหนาประมาณ 5 nm จากนั้นสังเกตการกระจายตัวของพอลิสไตรีนที่ต่อกิ่งลงบนพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโนในน้ำและโทลูอีน พบว่ามีการตกตะกอนอย่างสมบูรณ์ในน้ำ เมื่อเวลาผ่านไป 2 สัปดาห์ แต่มีเสถียรภาพการกระจายตัวที่ดีใน โทลูอีน ถึงแม้เวลาผ่านไป 2 เดือน

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังหลายชั้น (Multi-walled Carbon nanotubes) บริษัท เซาท์เวส นาโนเทคโนโลยี จำกัด สมบัติบางประการแสดงดังตารางที่ 3.1
2. สไตรีน (Styrene) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher Scientific จำกัด
3. กรดไนตริก เข้มข้น (65% HNO₃) เกรดวิเคราะห์ บริษัท LOBA Chemie จำกัด
4. กรดซัลฟิวริก เข้มข้น (98% H₂SO₄) เกรดวิเคราะห์ บริษัท CARLO ERBA จำกัด
5. เมทาคริลออกซีโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS) บริษัท SIGMA-ALDRICH จำกัด
6. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide, BPO) เกรดวิเคราะห์ (ความเข้มข้น 25%) บริษัท Merck Schuchardt จำกัด
7. โทลูอีน (Toluene) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher Scientific จำกัด
8. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher Scientific จำกัด
9. เอทานอล (Ethanol) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher Scientific จำกัด
10. อะซิโตน (Acetone) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher Scientific จำกัด

ตารางที่ 3.1 สมบัติบางประการของท่อคาร์บอนนาโนชนิดผนังหลายชั้น

ลักษณะทางกายภาพ	พวง
สี	ดำ
ความหนาแน่น	0.06 – 0.08 g/cm ³
ความบริสุทธิ์	98 %
เส้นผ่านศูนย์กลางรอบนอก	10 ± 1 nm
เส้นผ่านศูนย์กลางรอบใน	4.5 ± 0.5 nm
จำนวนชั้นของท่อคาร์บอนนาโน	6 – 8 ชั้น
อัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง	มากกว่า 350 – 550

หมายเหตุ ข้อมูลจากบริษัท เซาท์เวส นาโนเทคโนโลยี จำกัด

3.2 อุปกรณ์

1. ปริกัณฑ์เครื่องแก้ว
2. แม่แบบหล่อกระจก
3. กระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์ บริษัท Merck Millipore จำกัด
4. เครื่องชั่งสารแบบดิจิตอล ทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น ED224S บริษัท Satorius จำกัด
5. เครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer)
6. เครื่องอัลตราโซนิค (Ultrasonic cleaner) รุ่น VGT-1860QTD บริษัท Guangdong GT

Ultrasonic จำกัด

7. ชุดกรองลดความดัน
8. เครื่องกรองลดความดัน (Vacuum pump) รุ่น Rocker 300 บริษัท Rocker scientific จำกัด
9. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge)
10. ตู้อบความร้อน (Hot air oven)
11. เครื่องทดสอบเบรกประสงค์ (Universal testing machine, UTM) รุ่น LR 5K บริษัท

Punj Lloyd จำกัด

12. เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) รุ่น NICOLET 6700 บริษัท

Thermo Scientific จำกัด

13. เครื่อง Raman spectrometer รุ่น DXR Smart Raman บริษัท Thermo Scientific จำกัด
14. เครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) รุ่น DSC7 บริษัท PerkinElmer จำกัด
15. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)

รุ่น H-9500 บริษัท Hitachi High-Technologies จำกัด

16. เครื่อง Gel permeation chromatography (GPC) รุ่น Waters 2414 บริษัท Waters จำกัด
17. เครื่องวัดสมบัติทางไฟฟ้า รุ่น E4980A บริษัท Agilent Technologies จำกัด
18. เครื่อง Multimeter รุ่น UT60A-CN บริษัท UNI-T จำกัด

3.3 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน

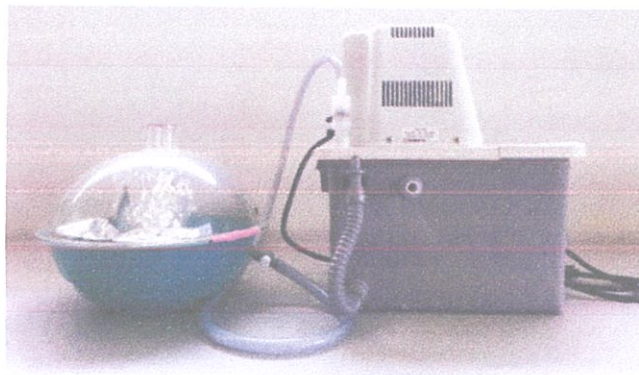
3.3.1 การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Chemical oxidation treatment)

นำกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 65% และ 98% โดยปริมาตร ตามลำดับ ผสมกันในอัตราส่วน 1:3 โดยมีปริมาตรรวม 60 ml เป็นเวลา 60 นาที ก่อนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้น

ซังท่อคาร์บอนนาโน (CNTs) 0.5 g ใส่ลงในสารละลายกรดที่เตรียมไว้ นำสารละลายผสมที่มี CNTs ไปทำการสั่นด้วยเครื่อง Ultrasonic เพื่อให้ CNTs เกิดการกระจายตัว โดยทำการสั่นเป็นเวลา 30 นาที ต่อมานำสารละลายไปให้ความร้อนแบบรีฟลักซ์ พร้อมปั่นกวนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (จนกว่าสารละลายเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอ่อน) จากนั้นหยุดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเติมน้ำกลั่น 300 ml (5 เท่าของสารละลายทั้งหมด) และแช่ในอ่างน้ำแข็งเป็นเวลา 30 นาที จึงเติม THF 500 ml และเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 5°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารละลายที่ได้มาหมุนเหวี่ยงแยกตะกอนด้วยเครื่อง Centrifuge เพื่อแยกตะกอนของท่อคาร์บอนนาโนออกจากสารละลายกรดแล้วจึงนำสารละลายมารองและล้าง CNTs ด้วยน้ำกลั่นจนสารละลายมี pH = 7 (ทดสอบด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์) นำท่อคาร์บอนนาโนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ซึ่งสารที่ได้จากปฏิกิริยานี้มีชื่อย่อว่า O-CNTs

3.3.2 การตัดแปรหมู่ฟังก์ชันด้วยสารคู่ควบไซเลน

ซัง O-CNTs 0.2 g ใส่ลงในขวดก้นกลมที่มี Absolute ethanol 38 ml และนำสารละลายที่ได้ไปสั่นแยกอนุภาคด้วยเครื่อง Ultrasonic เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำมาผ่านกระดาษโนโตรเจนเป็นเวลา 20 นาที จึงเติม Methacryloxypropyltrimethoxysilane, MPTS ปริมาตร 0.19 ml (กำหนดสัดส่วนโดยน้ำหนักของ MPTS และ O-CNTs เป็น 1:1) ทำให้เป็นระบบปิดโดยใส่ลูกโป่งบริเวณปลายคอนเดนเซอร์และนำไปให้ความร้อนแบบ Reflux พร้อมปั่นกวนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้มารองและล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน (จนสารละลายใสไม่มีสี) เพื่อกำจัดสารเคมีที่ไม่เกิดปฏิกิริยา และล้างด้วยอะซิโตนเพื่อไล่ความชื้น จึงนำไปอบแบบลดความดันที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ด้วยอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 โดยสารที่ได้ในขั้นตอนนี้มีชื่อย่อว่า C-CNTs



รูปที่ 3.1 เครื่องอบแบบลดความดัน

3.3.3 การทดสอบการกระจายตัว

3.3.3.1 การทดสอบการกระจายตัวของ CNTs

ชั่ง CNTs 0.002 g ในน้ำกลั่น 4 ml และนำไปสั่นด้วยเครื่อง Ultrasonic เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ CNTs เกิดการกระจายตัว จากนั้นนำออกมาตั้งทิ้งไว้พร้อมสังเกตตามระยะเวลา 0, 1, 10, 30, 60 นาที และ 1 วัน ตามลำดับ จากนั้นทำซ้ำเช่นเดียวกันในตัวอย่างละลายต่อไปนี้ได้แก่ โทลูอินและ THF

3.3.3.2 การทดสอบการกระจายตัวของ O-CNTs

ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.3.3.1 ซึ่งตัวอย่างที่ละลายที่ใช้ คือ น้ำกลั่น, โทลูอิน, THF และ Absolute ethanol

3.3.3.3 การทดสอบการกระจายตัวของ C-CNTs

ทำเช่นเดียวกับข้อ 3.3.3.1 ซึ่งตัวอย่างที่ละลายที่ใช้ คือ น้ำกลั่น, โทลูอิน และ THF

3.3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน

3.3.4.1 การพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิค Attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR)

ใช้เครื่อง Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ O-CNTs และ C-CNTs โดยใช้เทคนิคการทดสอบแบบ ATR ซึ่งทดสอบในช่วงเลขคลื่น $400 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$ จำนวนสแกน 32 ครั้ง ทำการทดสอบโดยการนำตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ วางลงบนตัวตรวจวัดในชุด Variable angle ATR แล้วนำชุดดังกล่าวใส่ในเครื่อง FTIR แล้วทำการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน

3.3.4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

การพิสูจน์เอกลักษณ์ O-CNTs และ C-CNTs ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy โดยใช้สภาวะในการทดสอบ คือ ความยาวคลื่นแสง 532 nm กำลังของแสงเลเซอร์ 5 mW จำนวนสแกน 30 ครั้ง ใช้เวลาสแกนครั้งละ 2 วินาที

3.3.4.3 สัณฐานวิทยา (Morphology)

ในการทดลองนี้ใช้ Transmission electron microscope (TEM) ในการศึกษาโครงสร้างเพื่อดูความยาวและความสมบูรณ์ของท่อคาร์บอนนาโน โดยเติม CNTs ลงใน THF ส่วน O-CNTs และ C-CNTs ใช้เอทานอล จากนั้นนำไปสั่นด้วยเครื่อง Ultrasonic เพื่อให้เกิดการกระจายตัวของท่อคาร์บอนนาโน แล้วจึงหยดลงบนแผ่น Copper grid เป็นจำนวน 5 หยด ปล่อยให้ตัวทำละลายระเหย จากนั้นเก็บไว้ในโถดูดความชื้น (Desiccator) เป็นเวลา 1 สัปดาห์ จึงนำไปศึกษาด้วยกล้อง TEM ที่ 100 kV กำลังขยายประมาณ 25,000 - 40,000 เท่า

3.3.4.4 การทดสอบค่าความต้านทานของท่อคาร์บอนนาโน

เตรียมสารละลาย CNTs ในโทลูอีน, O-CNTs และ C-CNTs ในเอทานอล โดยใช้ความเข้มข้นเช่นเดียวกับในหัวข้อ 3.3.3 จากนั้นนำไปสั่นด้วยเครื่อง Ultrasonic และหยดสารละลายแต่ละชนิดลงบนแผ่น Electrode จำนวน 5 หยด ตั้งทิ้งไว้ให้แห้งเป็นเวลา 3 วัน จึงนำไปวัดค่าความต้านทานด้วยเครื่อง Multimeter ดังรูปที่ 3.2 โดยปรับโหมดเป็นการวัดค่าความต้านทาน (Ω) ทำซ้ำชนิดละ 3 ครั้ง และหาค่าเฉลี่ย



รูปที่ 3.2 เครื่อง Multimeter แบบ Digital

3.4 การสังเคราะห์พอลิस्टาไทริน/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization) และการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มด้วยเทคนิคกดอัดร้อน (Compression molding)

3.4.1 การเตรียมแผ่นฟิล์ม PS/CNTs

ชั่ง CNTs 0.025 g ใส่ลงในขวดก้นกลมที่มีโทลูอิน 7.64 ml และทำการสั่นเพื่อให้ CNTs เกิดกระจายตัวด้วยเครื่อง Ultrasonic เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เติมนิสไตรีนมอนอเมอร์ 10.97 ml จากนั้นนำสารละลายมาผ่านก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 20 นาที โดยเมื่อผ่านก๊าซไนโตรเจนไปได้ 15 นาที จึงใส่ BPO 0.005 wt% ลงไปในสารละลาย เมื่อครบเวลาที่กำหนดจึงทำสารละลายให้เป็นระบบปิดด้วยการต่อข้อต่อที่มีวาล์วปิด-เปิดกับขวดก้นกลม และสวมลูกโป่งที่บริเวณปลายของข้อต่อพันบริเวณที่เชื่อมระหว่างขวดก้นกลมกับข้อต่อด้วยฟิล์มยืดและแผ่นฟิล์มอะลูมิเนียม จากนั้นจึงทำการให้ความร้อนพร้อมปั่นกวนที่อุณหภูมิ 85°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาจึงหยุดปฏิกิริยาโดยการแช่น้ำแข็งเป็นเวลา 30 นาที จึงเทสารละลายที่ได้ใส่แม่พิมพ์กระจก เพื่อทำการหล่อแบบสารละลาย (Solution casting) และนำแม่พิมพ์ไปอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำฟิล์มที่ได้มาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ และทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มด้วยกระบวนการ Compression molding เพื่อระเหยตัวทำละลายที่ยังตกค้าง ซึ่งฟิล์มที่เตรียมได้มีความหนาประมาณ 200 μm โดยใช้สภาวะของเครื่องกดอัด ดังนี้

- ความดันในการกดอัด 1800 psi
- อุณหภูมิในการกดอัด 220°C
- เวลาในการอุ่นพอลิเมอร์ผสม 15 นาที
- เวลาในการกดอัดร้อน 15 นาที
- อุณหภูมิในการกดอัดเย็น 12°C
- เวลาในการกดอัดเย็น 5 นาที

ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมของฟิล์ม PS/CNTs ในแต่ละสูตร

สูตร	CNTs (g)	Styrene (g)	Toluene (g)
PS	0	10	6.67
PS/CNTs0.5	0.01	9.99	6.66
PS/CNTs1.25	0.025	9.975	6.65
PS/CNTs2.5	0.05	9.95	6.63

3.4.2 การเตรียมแผ่นฟิล์ม PS/C-CNTs

ชั่ง C-CNTs 0.05 g ใส่ลงในขวดก้นกลมที่มี THF 4 ml และทำการสั่นเพื่อทำให้ C-CNTs เกิดกระจายตัวด้วยเครื่อง Ultrasonic เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นเติมโทลูอิน 7.62 ml แล้วนำสารละลายมาผ่านก๊าซไนโตรเจนเป็นเวลา 20 นาที แล้วจึงเติมสไตรีนมอนอเมอร์ 10.95 ml เมื่อผ่านก๊าซไนโตรเจนไปได้ 15 นาที จึงเติม BPO 0.005 wt% เมื่อครบเวลาที่กำหนด จึงทำสารละลายให้เป็นระบบปิดโดยทำเช่นเดียวกับข้อ 3.4.1 จากนั้นจึงให้ความร้อนพร้อมปั่นกวนที่อุณหภูมิ 85°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาจึงหยุดปฏิกิริยาโดยการแช่น้ำแข็ง เป็นเวลา 30 นาที เทสารละลายที่ได้ใส่แม่พิมพ์กระจกและนำแม่พิมพ์ไปอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำฟิล์มที่ได้มาตัดเป็นชิ้นเล็กๆ และทำการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มด้วยกระบวนการกดอัดร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลายที่ยังตกค้าง ซึ่งฟิล์มที่เตรียมได้มีความหนาประมาณ 200 μm โดยใช้สภาวะของเครื่องกดอัดเช่นเดียวกับข้อ 3.4.1

ตารางที่ 3.3 ส่วนผสมของฟิล์ม PS/C-CNTs ในแต่ละสูตร

สูตร	C-CNTs (g)	Styrene (g)	Toluene (g)
PS	0	10	6.67
PS/C-CNTs2.5	0.05	9.95	6.63
PS/C-CNTs5.0	0.10	9.9	6.6
PS/C-CNTs10.0	0.20	9.8	6.53

3.5 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์ม

3.5.1 หาน้ำหนักโมเลกุล

ใช้เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) ในการหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีน เตรียมตัวอย่างโดยการละลายสารตัวอย่างในตัวทำละลาย THF ความเข้มข้น 2 mg/ml กรองผ่านกระดาษกรองขนาดรูพรุน 0.45 μm ใช้สภาวะการทดสอบดังนี้

อัตราการไหลของตัวอย่าง	1	ml/min
อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบ	35	°C

โดยข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ถูกนำไปเทียบกับกราฟมาตรฐานของ PS เพื่อทำการหาค่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_w) และการกระจาย น้ำหนักโมเลกุล ($PDI = M_w/M_n$)

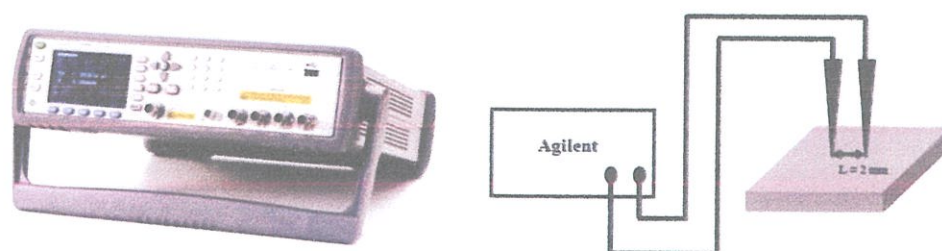
3.5.2 การทดสอบการรับแรงดึง

นำฟิล์มพอลิไธรีน/ท่อคาร์บอนนาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้ไปทดสอบแรงดึง (Tensile test) ด้วยเครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine, UTM) โดยเตรียมชิ้นงานและ กำหนดสภาวะเครื่องทดสอบดังนี้

ขนาดชิ้นงาน	10×60	mm ²
ความเร็วในการดึง	1	mm/min
ความยาวเกจ (Gauge length)	25	mm
ค่าแรงสูงสุดที่เครื่องรับได้	5	kN
จำนวนชิ้นงานที่ทดสอบ	6	ชิ้น

3.5.3 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties)

ทำการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า โดยใช้เครื่อง Agilent E4980A 20Hz-2MHz precision LCR meter สำหรับการตรวจวัดค่ากระแสและความต่างศักย์ โดยใช้ขั้วไฟฟ้าสองขั้ว ซึ่งระยะห่าง ระหว่างขั้วเป็น 2 mm กดลงบนชิ้นงานขนาด $1 \times 1 \times 0.02$ cm³ ให้แรงดันไฟฟ้าแก่ชิ้นงานในช่วง ± 20 V และวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้น โดยแสดงเครื่อง Agilent E4980A และลักษณะการตรวจวัด ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เครื่องมือวัดสมบัติทางไฟฟ้า Agilent E4980A 20Hz-2MHz precision LCR meter ลักษณะ การตรวจวัดของชิ้นงาน

บทที่ 4

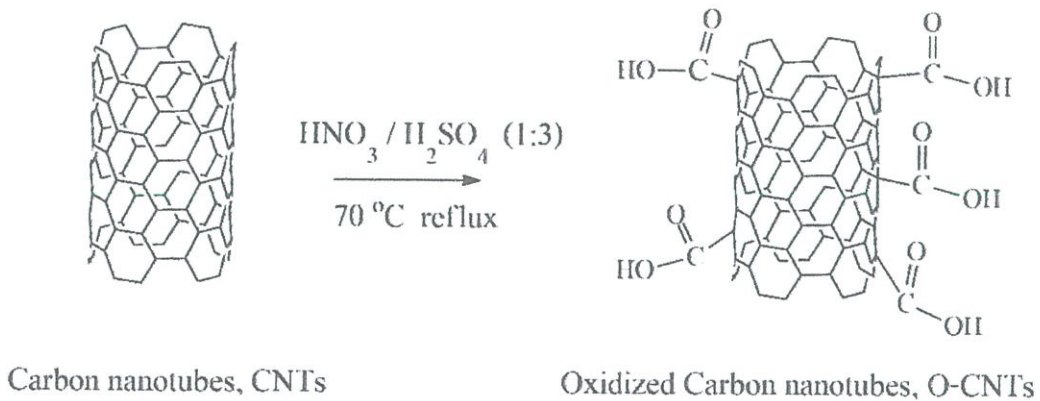
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ต้องการสังเคราะห์พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต โดยการตัดแปรท่อคาร์บอนนาโน (Carbon nanotubes, CNTs) ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากนั้นทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลน และผสมกับสไตรีนมอนอเมอร์ ซึ่งทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันขณะผสม (In-situ polymerization) โดยมีปัจจัยที่ศึกษา 2 ปัจจัย คือ ผลของการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโน และการปรับเปลี่ยนปริมาณท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการตัดแปรหมู่ฟังก์ชัน หลังจากนั้นเตรียมเป็นแผ่นฟิล์ม เพื่อนำไปศึกษาสมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้า

4.1 การตัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโน

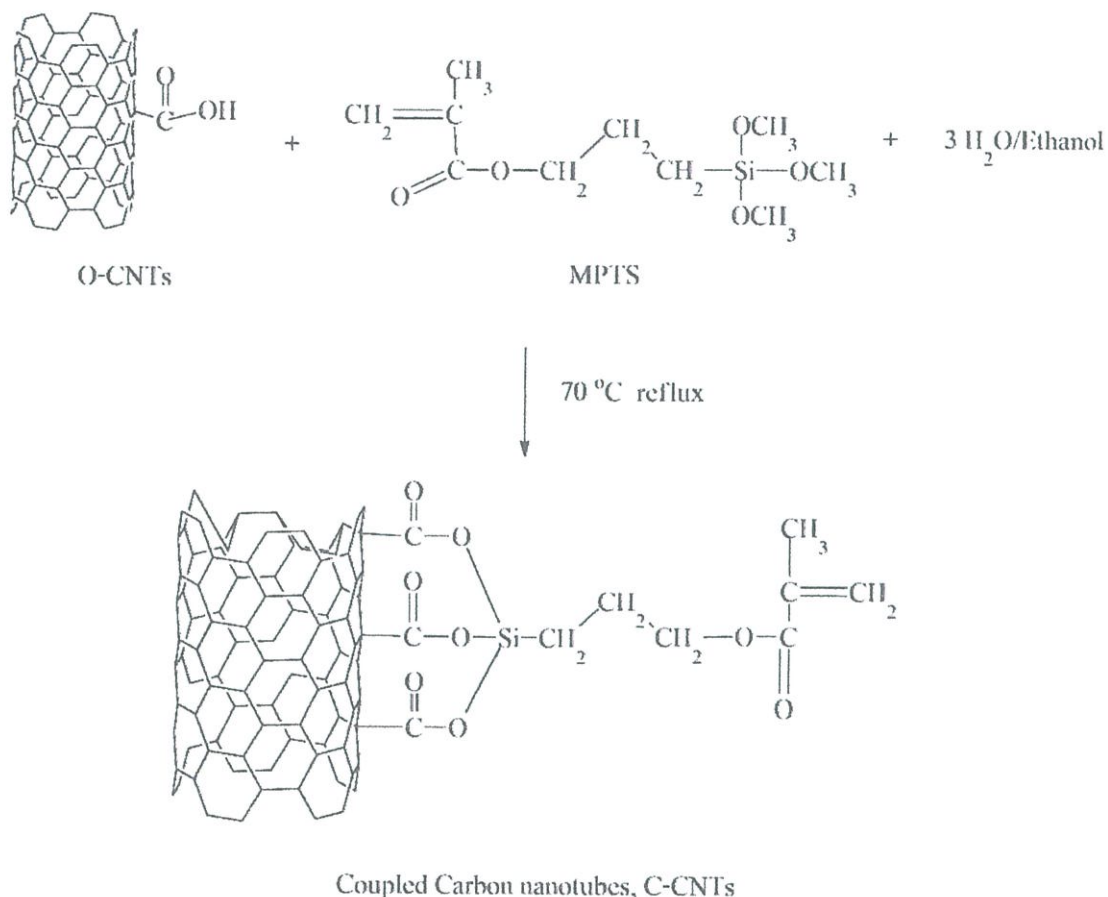
การตัดแปรหมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโนสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันบนพื้นผิวของ CNTs ในสภาวะกรดเพื่อให้มีการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันเป็นคาร์บอกซิลิก ซึ่งเรียกว่า O-CNTs ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันของ CNTs ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ขั้นตอนที่ 2 การเกิดปฏิกิริยาของ O-CNTs กับสารคู่ควบไซเลน (Methacryloxypropyl-trimethoxysilane, MPTS) เพื่อเพิ่มความว่องไวให้กับท่อคาร์บอนนาโน โดยมีหมู่ปลายซึ่งมีพันธะคู่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์ ซึ่งเรียกว่า C-CNTs ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ปฏิกิริยาการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันของ O-CNTs โดยทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลน

เมื่อ CNTs เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารละลายกรด ได้เป็น O-CNTs ทำให้บริเวณพื้นผิวของ O-CNTs มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกเกิดขึ้น ซึ่งหมู่ฟังก์ชันดังกล่าว สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารคู่ควบ MPTS ผ่านปฏิกิริยา Esterification ได้เป็น C-CNTs โดยศึกษาสมบัติของ CNTs, O-CNTs และ C-CNTs ในเรื่องการกระจายตัวในตัวทำละลายต่างๆ เช่น น้ำ, เอทานอล, THF และโทลูอีน เป็นต้น วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค Attenuated total reflectance fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) และวิเคราะห์โครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิค Raman spectroscopy แสดงผลดังต่อไปนี้

4.1.1 การทดสอบการกระจายตัวในตัวทำละลาย

- การกระจายตัวของ CNTs ในตัวทำละลายต่างๆ

ตัวทำละลาย	หลังเขย่า ด้วยมือ	หลังทำ Sonication	ตั้งทิ้งไว้ 1 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 10 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 30 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 60 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 1 วัน
น้ำ ($\delta = 23.5$)*							
THF ($\delta = 9.52$)*							
โทลูอีน ($\delta = 8.91$)*							





























* Solubility parameter (δ , $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$)

รูปที่ 4.3 การกระจายตัวของ CNTs ในตัวทำละลายน้ำ THF และโทลูอีน หลังการเขย่าด้วยมือ หลังทำ Sonication และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลาต่างๆ

จากรูปที่ 4.3 เป็นการเปรียบเทียบการกระจายตัวของ CNTs ในตัวทำละลาย 3 ชนิด คือ น้ำ THF และโทลูอีน ก่อนการเขย่า พบว่า CNTs ลอยอยู่บนผิวของตัวทำละลายทั้งสาม เนื่องจาก CNTs มีค่าความหนาแน่นประมาณ $0.06 - 0.08 \text{ g/cm}^3$ ซึ่งน้อยกว่าตัวทำละลายที่นำมาทดสอบ หลังการเขย่าด้วยมือ พบว่า CNTs ส่วนใหญ่ตกตะกอนลงมาที่ก้นของขวดแก้ว และมีบางส่วนยังคงลอยอยู่บนสารละลายทั้งสาม แต่เมื่อทำการ Sonication เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า CNTs มีพฤติกรรมกระจายตัวในตัวทำละลายต่างๆ ดีขึ้น เนื่องจากการทำ Sonication เป็นการให้แรงสั่นความถี่สูงกับตัวทำละลาย โดยใช้ความถี่ 40 KHz ส่งผลให้อนุภาค CNTs เกิดการกระจายตัวที่ดีขึ้น สารละลายจึงเปลี่ยนเป็นสีดำ โดยในน้ำ CNTs บางส่วนฟุ้งกระจายและลอยขึ้นไปบนผิวของตัวทำละลายอย่าง

อิสระ บางส่วนตกตะกอนที่ก้นขวด เพราะสภาพขั้วที่แตกต่างกันระหว่างน้ำกับ CNTs และเนื่องจาก CNTs มีพื้นที่ผิวมาก สามารถเกิดแรงแวนเดอร์วาลส์ยึดเหนี่ยวระหว่าง CNTs จึงทำให้ CNTs ไม่มีเสถียรภาพในการกระจายตัว เกิดการเกาะกลุ่ม (Agglomeration) และตกตะกอนลงมา ในส่วนของ THF มีการกระจายตัวของ CNTs ดีขึ้น เมื่อเทียบกับน้ำ แต่ยังคงเกาะเป็นกลุ่มก้อน และฟุ้งกระจายอยู่ ส่วนในโทลูอิน พบว่ามีการกระจายตัวดีที่สุด เมื่อเทียบกับตัวทำละลายทั้งสองชนิด เนื่องจากโทลูอินมีค่า Solubility parameter (δ) เท่ากับ 8.91 บ่งบอกถึงสภาพความเป็นขั้วค่อนข้างต่ำ จึงสันนิษฐานได้ว่า CNTs อาจมีค่า δ ใกล้เคียงกับค่าดังกล่าวทำให้มีการกระจายตัวได้ดี หลังจากนั้นเมื่อตั้งขวดแก้วทิ้งไว้ พบว่า CNTs เริ่มตกตะกอนในตัวทำละลายทั้งสามแตกต่างกัน โดยในน้ำ และ THF เมื่อตั้งทิ้งไว้ 1 นาที พบว่า เริ่มมี CNTs ตกตะกอนอยู่ด้านล่างมากขึ้น เมื่อตั้งทิ้งไว้ นานขึ้น ดังรูปที่ 4.3 (เมื่อเวลาผ่านไป 10, 30, 60 นาที และ 1 วัน ตามลำดับ) ส่วนในโทลูอิน พบว่า CNTs ยังสามารถกระจายตัวได้ดี เมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1, 30 และ 60 นาที ตามลำดับ แต่ CNTs เริ่มตกตะกอน เมื่อตั้งทิ้งไว้ 1 วัน ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า การทำ Sonication ช่วยทำให้ CNTs กระจายตัวในตัวทำละลายต่างๆ ได้ดีขึ้น แต่เมื่อตั้งสารละลายทิ้งไว้เป็นเวลานานขึ้น CNTs สามารถเกิดการ Agglomeration และตกตะกอนได้มากขึ้น เนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์สามารถทำให้ CNTs ยึดติดและกลับมารวมตัวกันได้อีกครั้ง ตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วแตกต่างกัน ทำให้ CNTs มีเสถียรภาพในการกระจายตัวแตกต่างกัน โดยพบว่า CNTs มีการกระจายตัวในโทลูอินได้ดีกว่า THF และน้ำ ตามลำดับ

- การกระจายตัวของ O-CNTs ในตัวทำละลายต่างๆ

ตัวทำละลาย	หลังเขย่า ด้วยมือ	หลังทำ Sonication	ตั้งทิ้งไว้ 1 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 10 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 30 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 60 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 1 วัน
น้ำ ($\delta = 23.5$)*							
เอทานอล ($\delta = 12.92$)*							
THF ($\delta = 9.52$)*							
โทลูอีน ($\delta = 8.91$)*							













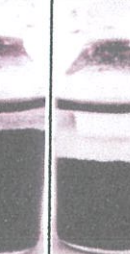



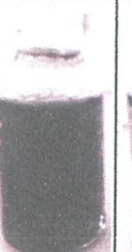
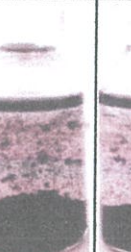
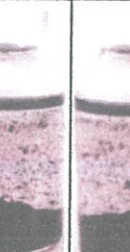


* Solubility parameter (δ , $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$)

รูปที่ 4.4 การกระจายตัวของ O-CNTs ในตัวทำละลายน้ำ เอทานอล THF และโทลูอีน หลังเขย่าด้วยมือ หลังทำ Sonication และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลาต่างๆ

เนื่องจากตัวทำละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลน คือ เอทานอล ดังนั้น O-CNTs จึงต้องกระจายตัวได้ดีในเอทานอล เพื่อให้มีประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์มากขึ้น ดังนั้นการทดสอบการกระจายตัวของ O-CNTs จึงเลือกใช้ตัวทำละลาย 4 ชนิด คือน้ำ เอทานอล THF และโทลูอีน จากรูปที่ 4.4 พบว่าก่อนการเขย่า O-CNTs ตกอยู่ที่ก้นขวดในทุกตัวทำละลาย โดย O-CNTs มีลักษณะเป็นก้อนของแข็งไม่สามารถบดให้เป็นผงละเอียดได้ เนื่องจากผ่านกระบวนการในการกรองและการอบร้อนหลังการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ O-CNTs จับตัว และเกาะกันเป็นก้อนของแข็ง หลังการเขย่า พบว่า O-CNTs ยังคงเป็นก้อน ตกตะกอนอยู่ที่

กั้นขวด เมื่อทำการ Sonication เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าสารละลายเปลี่ยนเป็นสีดำ โดยในตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วสูง เช่น น้ำ เอทานอล และ THF สามารถกระจาย O-CNTs ได้ดี เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้มีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วสูงบนพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน และทำให้แต่ละ O-CNTs อยู่ห่างกันมากขึ้น [22] ความสามารถในการเกิดแรงแวนเดอร์วาลส์ยึดติดกันระหว่าง O-CNTs ลดลง เป็นสาเหตุให้เกิด Agglomeration ลดลง การกระจายตัวของ O-CNTs จึงดีขึ้น ต่างจากในโทลูอีน พบว่าสารละลายเป็นสีดำ และมีบางส่วนเริ่ม Agglomeration เนื่องจากโทลูอีนเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำ ดังนั้น O-CNTs ซึ่งมีขั้วสูงกว่าจึงมีการกระจายตัวอย่างไม่ดีเสถียรภาพ แตกต่างจากการกระจายตัวของ CNTs ในโทลูอีน ดังรูปที่ 4.3 (หลังทำ Sonication) จึงสันนิษฐานได้ว่า O-CNTs มีค่า δ เพิ่มสูงขึ้น โดยกระจายตัวได้ดีในตัวทำละลายที่มีค่า δ สูง ต่อมาตั้งสารละลายทิ้งไว้เป็นเวลา 1, 10, 30, 60 นาที และ 1 วัน โดยในโทลูอีน เมื่อเวลาผ่านไป 1 นาที เริ่มมีการแยกชั้นของ O-CNTs และเมื่อตั้งสารละลายทิ้งไว้นานขึ้น พบว่ามี O-CNTs ตกตะกอนที่ก้นขวดในปริมาณมากขึ้น ส่วนใน THF เมื่อตั้งทิ้งไว้ 10 นาที พบว่า O-CNTs เริ่มเกิดการตกตะกอน และเมื่อเวลาผ่านไป ปริมาณ O-CNTs ที่นอนก้นอยู่มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น แตกต่างจากการกระจายตัวในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ และเอทานอล ซึ่ง O-CNTs ยังคงกระจายตัวได้ดีในตัวทำละลายดังกล่าว สารละลายยังคงมีสีดำเมื่อเวลาผ่านไป 1 วัน จากการทดลองสรุปได้ว่า O-CNTs มีสภาพขั้วเพิ่มสูงขึ้น หลังจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่งผลให้ O-CNTs มีการกระจายตัวที่ดีในตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วสูง เช่น น้ำ และเอทานอล ในทางกลับกัน THF และโทลูอีน ซึ่งมีสภาพขั้วต่ำกว่าตัวทำละลายข้างต้น ประสิทธิภาพในการกระจายตัวของ O-CNTs จึงต่ำกว่า ดังนั้นสันนิษฐานได้ว่า การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกบริเวณพื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโนเป็นผลให้ O-CNTs มีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้น

- การกระจายตัวของ C-CNTs ในตัวทำละลายต่างๆ

ตัวทำละลาย	หลังเขย่า ด้วยมือ	หลังทำ Sonication	ตั้งทิ้งไว้ 1 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 10 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 30 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 60 นาที	ตั้งทิ้งไว้ 1 วัน
น้ำ ($\delta = 23.5$)*							
THF ($\delta = 9.52$)*							
โทลูอิน ($\delta = 8.91$)*							

* Solubility parameter (δ , $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$)

รูปที่ 4.5 การกระจายตัวของ C-CNTs ในน้ำ THF และโทลูอิน หลังเขย่าด้วยมือ หลังการ Sonication และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลาต่างๆ

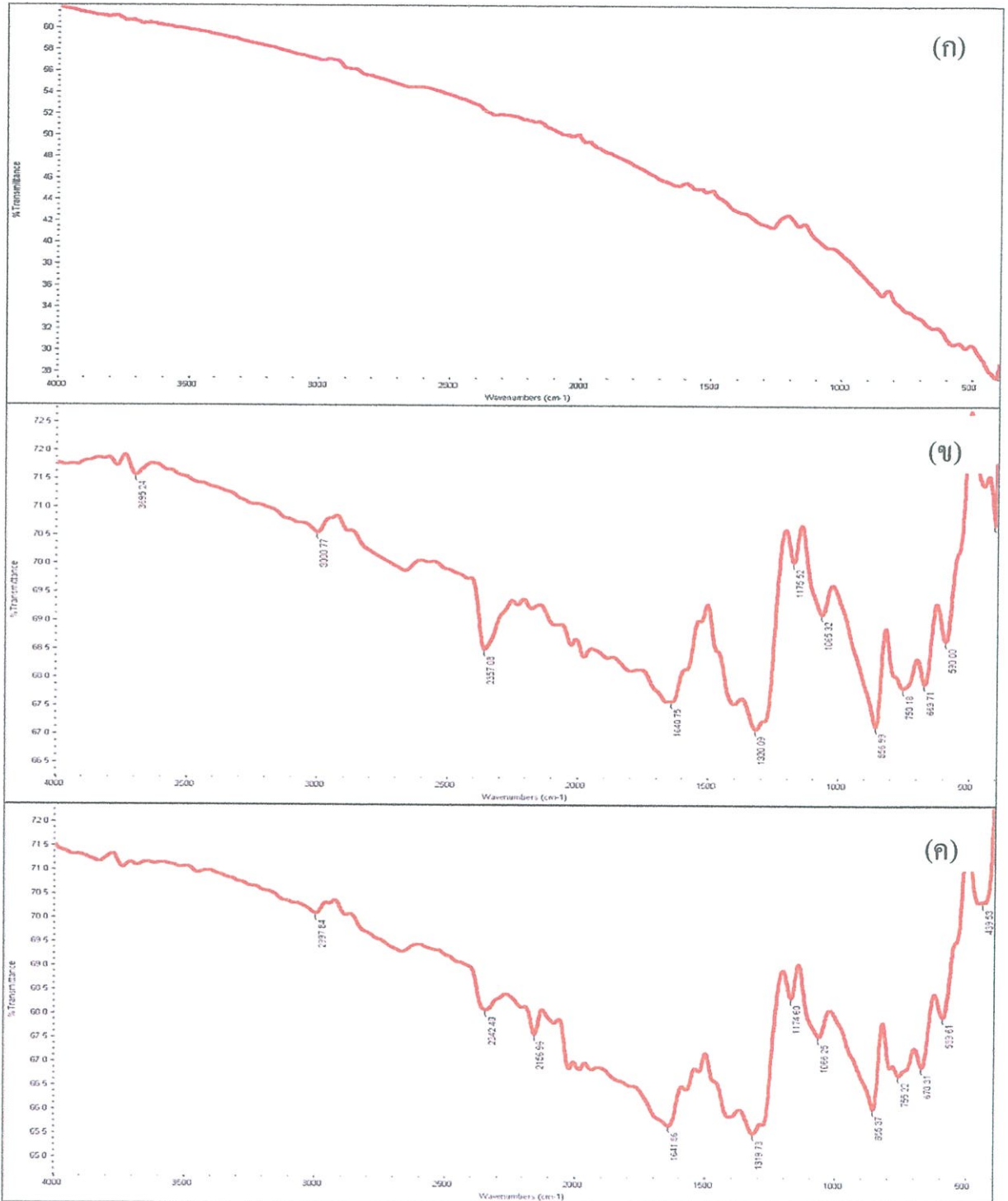
จากรูปที่ 4.5 เป็นการทดสอบการกระจายตัวของ C-CNTs ในตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ น้ำ THF และโทลูอิน ก่อนและหลังการเขย่า พบว่า C-CNTs บางส่วนตกตะกอนอยู่ที่ก้นขวด และมีบางส่วนลอยอยู่บนผิวของตัวทำละลาย เนื่องจากความหนาแน่นของ C-CNTs มีค่าน้อยมาก เมื่อทำการ Sonication พบว่า C-CNTs มีการกระจายตัวในตัวทำละลายต่างๆ ดีขึ้น โดยในน้ำและ THF พบว่าสารละลายมีสีดำ ลักษณะที่บ่งชี้ถึงการกระจายตัวที่ดี แตกต่างจากโทลูอิน พบว่า C-CNTs บางส่วนเกิดการ Agglomeration ทำให้แสงสามารถส่องผ่านสารละลายไปได้ ต่อมา ตั้งขวดแก้วทั้งสามทิ้งไว้เป็นเวลา 1, 10, 30, 60 นาที และ 1 วัน พบว่า C-CNTs ใช้เวลาในการตกตะกอนในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยในน้ำ C-CNTs ไม่เกิดการตกตะกอน เมื่อเวลาผ่านไป 1 วัน เนื่องจากสภาพขั้วที่สูงของ C-CNTs ทำให้มีการกระจายตัวอย่างมีเสถียรภาพในตัวทำละลาย

ที่มีขั้วสูง ส่วนใน THF พบว่า C-CNTs เริ่มตกตะกอนเมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที และเมื่อตั้งทิ้งไว้นานขึ้น ปริมาณตะกอนที่นอนก้นมีปริมาณมากขึ้น ในโทลูอีน พบว่า C-CNTs เริ่มตกตะกอนเมื่อเวลาผ่านไป 1 นาที และปริมาณตะกอนนอนก้นมากขึ้นเมื่อระยะเวลาผ่านไปเช่นกัน ดังนั้นจากการทดลองนี้พบว่าการกระจายตัวของ C-CNTs มีลักษณะใกล้เคียงกับ O-CNTs คือ สามารถกระจายตัวได้ดีในน้ำ รองลงมา คือ THF และ โทลูอีน ตามลำดับ เนื่องจาก C-CNTs และ O-CNTs มีสภาพขั้วใกล้เคียงกัน จึงสันนิษฐานได้ว่าในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของ O-CNTs กับสารคู่ควบไซเลนอาจเกิดปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิก ได้เพียงบางส่วน ทำให้การเปรียบเทียบผลการกระจายตัวของ O-CNTs และ C-CNTs ไม่แตกต่างกันอย่างชัดเจน

4.1.2 การพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันของท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิค ATR-FTIR

การศึกษาผลของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นหลังจากการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของ CNTs, O-CNTs

และ C-CNTs

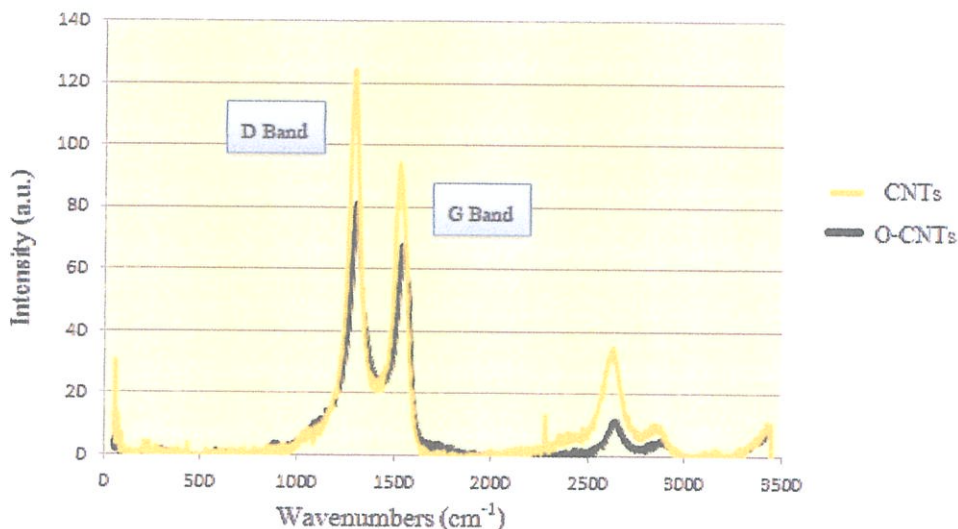


รูปที่ 4.6 IR spectra ของ CNTs (ก), O-CNTs (ข) และ C-CNTs (ค)

จากรูปที่ 4.6 พบว่า IR spectrum ของ CNTs (ก) ไม่พบหมู่ฟังก์ชันใดๆ ส่วน IR spectra ของ O-CNTs (ข) และ C-CNTs (ค) มีการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่คล้ายคลึงกัน โดยปรากฏการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน Aliphatic C-H stretching ที่เลขคลื่น $3,000\text{ cm}^{-1}$ การสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C=O stretching ที่เลขคลื่น $1,640\text{ cm}^{-1}$ การสั่นของหมู่ C-H bending ที่เลขคลื่น $1,450\text{ cm}^{-1}$ และการสั่นของหมู่ C-O stretching ที่เลขคลื่น $1,250\text{ cm}^{-1}$ เป็นต้น ดังนั้นสรุปได้ว่าการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CNTs ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่บริเวณผิวของท่อคาร์บอนนาโน เนื่องจากปรากฏหมู่ฟังก์ชัน C=O และ C-O ประกอบกับผลการกระจายตัวในน้ำของ O-CNTs ซึ่งแสดงถึงความเป็นขั้วที่เพิ่มขึ้น จึงสันนิษฐานได้ว่าหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก แต่เนื่องจากการเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนแปลงไปด้วยวิธี ATR-FTIR ไม่สามารถเปรียบเทียบความแตกต่างของ O-CNTs และ C-CNTs ได้อย่างชัดเจน โดยสันนิษฐานว่าการเกิดหมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนแปลงไปของ C-CNTs หลังจากเกิดปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนเกิดขึ้นน้อยมาก จึงทำให้ IR spectra ของทั้ง O-CNTs และ C-CNTs คล้ายคลึงกัน ดังนั้นจึงเลือกใช้เทคนิค Raman spectroscopy ซึ่งเป็นอีกหนึ่งวิธีในการพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปของท่อคาร์บอนนาโน

4.1.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ท่อคาร์บอนนาโนด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปของ CNTs (รูปที่ 4.7) ปรากฏพีกเด่นชัดของท่อคาร์บอนนาโน 2 พีก คือ ที่เลขคลื่นประมาณ $1,350\text{ cm}^{-1}$ (D band) ซึ่งบ่งบอกถึงส่วนที่ไม่เป็นระเบียบที่ปรากฏในโครงสร้างของ CNTs เช่น การปรากฏหมู่ฟังก์ชันที่บริเวณพื้นผิวของ CNTs และสิ่งเจือปนที่มาจากกระบวนการสังเคราะห์ CNTs เป็นต้น ที่เลขคลื่น $1,580\text{ cm}^{-1}$ (G band) บ่งบอกถึง ความสมบูรณ์ของโครงสร้าง CNTs เช่น ความยาวและเส้นผ่านศูนย์กลางที่เปลี่ยนแปลงไปของ CNTs เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วมักใช้อัตราส่วนความเข้มของ D และ G Band (I_D/I_G) ในการเปรียบเทียบ เพื่อบ่งบอกถึงสัดส่วนของจุดบกพร่องหรือระดับความสมบูรณ์ของโครงสร้าง CNTs ที่เปลี่ยนแปลงไป

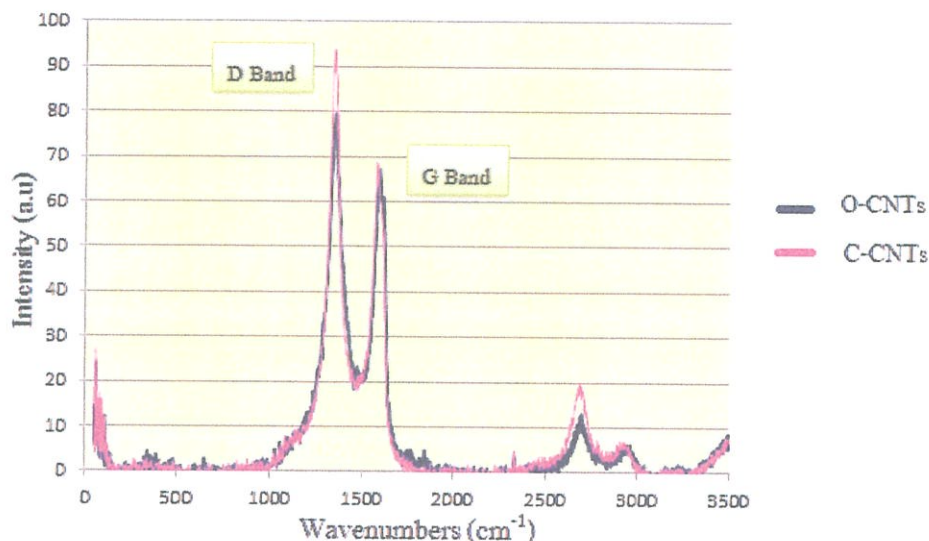


รูปที่ 4.7 Raman spectra ของ CNTs และ O-CNTs

จากรูปที่ 4.7 แสดง Raman spectra ของ CNTs และ O-CNTs พบ D band และ G band ของ O-CNTs ที่เลขคลื่น 1,340 กับ 1,579 cm^{-1} และ CNTs ที่เลขคลื่น 1,345 กับ 1,580 cm^{-1} ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน โดยในตารางที่ 4.1 อัตราส่วน I_D/I_G ของ O-CNTs มีค่าน้อยกว่า CNTs เนื่องจาก Intensity D band (I_D) ของ O-CNTs มีค่าลดลง บ่งบอกถึงโครงสร้างของ O-CNTs ที่มีจุดบกพร่องน้อยลง สันนิษฐานว่าความเป็นกรดของสารละลายขณะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ช่วยชะล้างสิ่งเจือปน (Contaminants) ในโครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโน เช่น แกรไฟต์ และตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ที่ติดมาพร้อมกับการสังเคราะห์ CNTs [12] เป็นเหตุให้ส่วนที่ไม่เป็นระเบียบในโครงสร้าง (D band) ของ O-CNTs ลดน้อยลง และ Intensity G band (I_G) ของ O-CNTs มีค่าลดลง อาจเป็นเพราะปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้บริเวณส่วนปลายของท่อคาร์บอนนาโน (Tube caps) หลุดออก และเกิดความเสียหายที่ผนังของท่อคาร์บอนนาโน เนื่องจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันใช้สถานะที่เป็นกรดเข้มข้น และการให้ความร้อนเป็นเวลานาน ส่งผลให้ท่อคาร์บอนนาโนบางส่วนถูกทำลาย และมีความยาวลดลงหรือมีจุดบกพร่องปรากฏอยู่ที่ผนังของท่อคาร์บอนนาโนเป็นเหตุให้ความสมบูรณ์ของโครงสร้าง (G band) ของ O-CNTs ลดน้อยลง

ตารางที่ 4.1 ค่า D band และ G band ของ CNTs ชนิดต่างๆ จากเทคนิค Raman spectroscopy

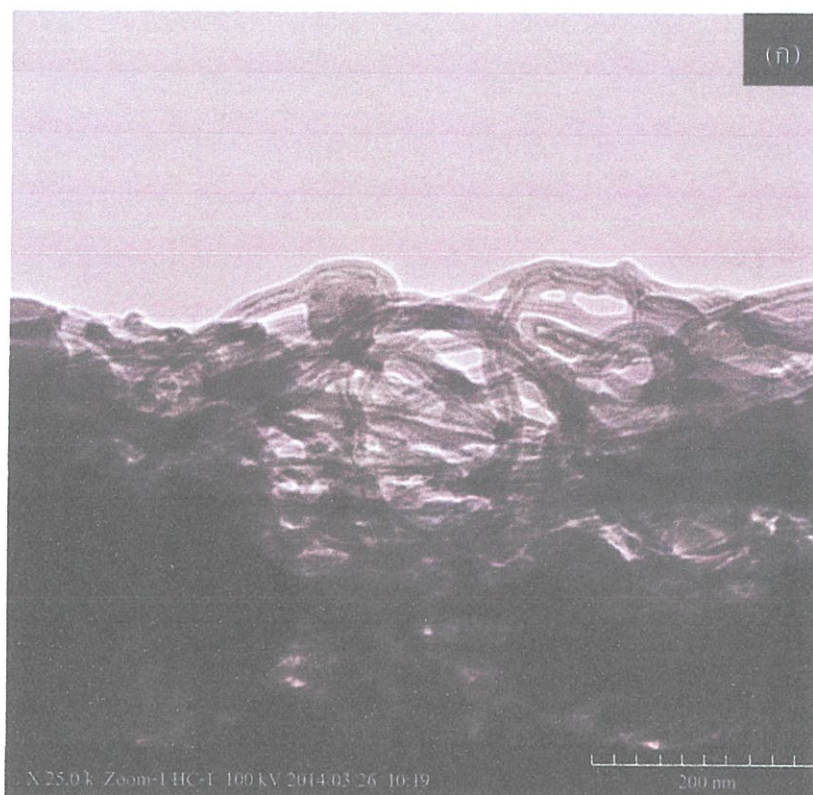
ชนิดของสาร	D Band (cm^{-1})	I_d (a.u.)	G Band (cm^{-1})	I_g (a.u.)	I_d/I_g
CNTs	1,340	124.38	1,579	94.44	1.31
O-CNTs	1,345	81.29	1,580	66.86	1.22
C-CNTs	1,346	92.52	1,580	68.26	1.36



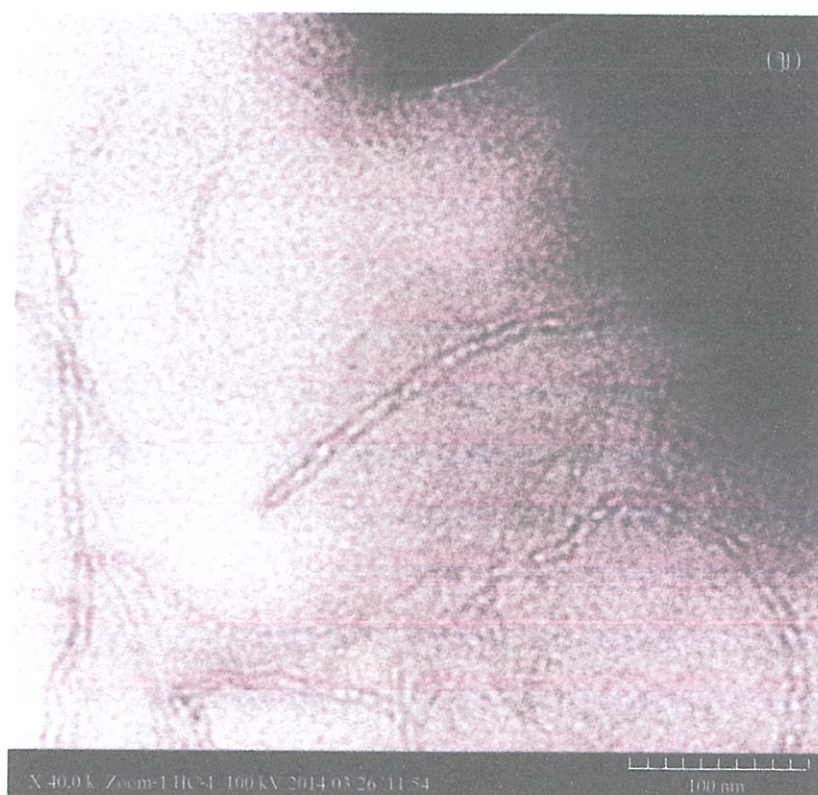
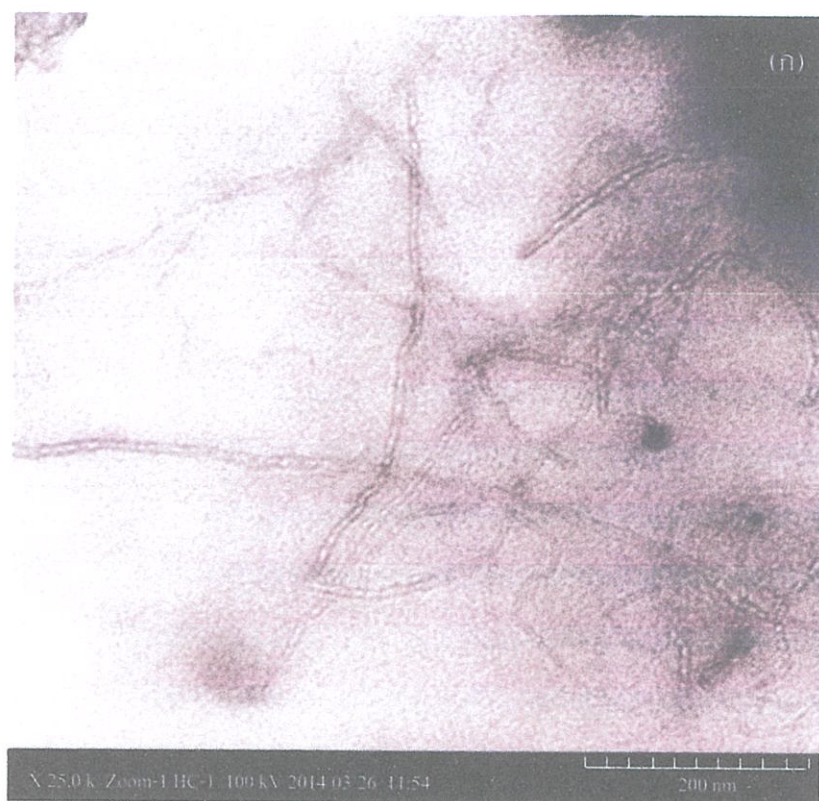
รูปที่ 4.8 Raman spectra ของ O-CNTs และ C-CNTs

จากรูปที่ 4.8 แสดง Raman spectra ของ O-CNTs และ C-CNTs ซึ่งพบ D band และ G band ของ O-CNTs ที่เลขคลื่น 1,345 กับ 1,580 cm^{-1} และ C-CNTs ที่เลขคลื่น 1,346 กับ 1,580 cm^{-1} ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน โดยในตารางที่ 4.1 อัตราส่วน I_d/I_g ของ C-CNTs มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ O-CNTs ทั้งนี้เนื่องจากขั้นตอนการทำปฏิกิริยาระหว่าง O-CNTs กับสารคู่ควบ MPTS อาจทำให้เกิดจุดบกพร่องขึ้นที่ผนังของท่อคาร์บอนนาโน ซึ่งสันนิษฐานว่าจุดบกพร่องที่เกิดขึ้นอาจเกิดเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันที่บริเวณผนังท่อคาร์บอนนาโนเป็นเหตุให้ I_d ของ C-CNTs เพิ่มสูงขึ้น ในส่วน I_g ของ C-CNTs และ O-CNTs มีค่าใกล้เคียงกัน อาจเป็นไปได้ว่าในขั้นตอนการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันกับสารคู่ควบ MPTS ไม่ทำให้ความสมบูรณ์ของท่อคาร์บอนนาโน (G band) เกิดการเปลี่ยนแปลง จึงสันนิษฐานได้ว่าในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาดังกล่าว C-CNTs อาจมีหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้นที่บริเวณผนังท่อคาร์บอนนาโน

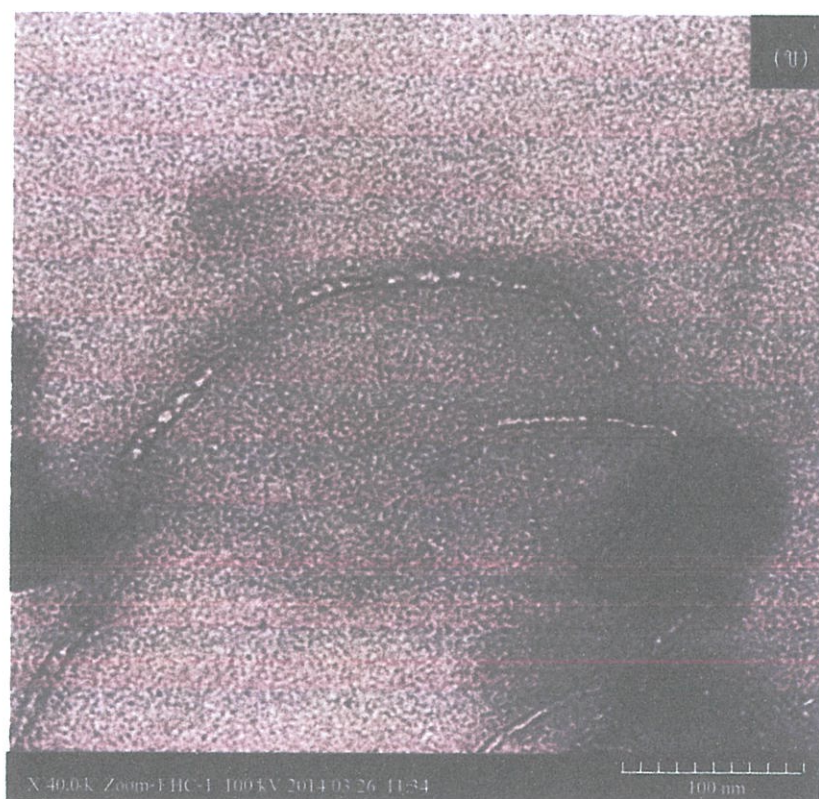
4.1.4 ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM)



รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย TEM ของ CNTs ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า (ก) และ 40,000 เท่า (ข)



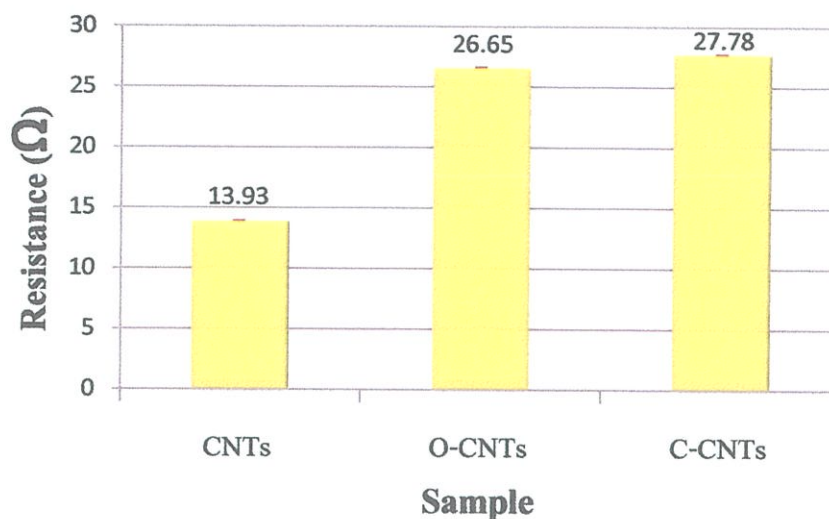
รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย TEM ของ O-CNTs ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า (ก) และ 40,000 เท่า (ข)



รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย TEM ของ C-CNTs ที่กำลังขยาย 25,000 เท่า (ก) และ 40,000 เท่า (ข)

จากรูปที่ 4.9 (ก) พบว่า CNTs มีลักษณะคล้ายท่อยาวเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนไม่กระจายตัว เนื่องจากมีแรงแวนเดอร์วาลส์เกิดขึ้นที่บริเวณผนังของ CNTs ทำให้ CNTs เกิดการ Agglomeration ขึ้น โดย CNTs มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรอบนอกประมาณ 16 nm เมื่อนำ CNTs มาทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากรูปที่ 4.10 (ข) พบว่า O-CNTs มีการกระจายตัวที่ดี ไม่เกาะกันเป็นกลุ่ม แต่มีเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวที่สั้นลง โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรอบนอกประมาณ 10 nm พื้นผิวของ O-CNTs มีลักษณะเป็นรูพรุน ทั้งนี้เนื่องจากสภาวะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในกรดเข้มข้นมีความรุนแรง ทำให้ O-CNTs บางส่วนถูกทำลาย และทำให้พื้นผิวเกิดเป็นจุดบกพร่องขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผล Raman spectra ของ O-CNTs จากตารางที่ 4.1 ที่มีอัตราส่วน I_D/I_G ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ CNTs จากรูปที่ 4.10 (ข) พบว่าโครงสร้างของ O-CNTs มีจุดบกพร่องมากขึ้น และความสมบูรณ์ของโครงสร้างลดลง ต่อมาเมื่อนำ O-CNTs มาทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบ MPTS จากรูปที่ 4.11 (ข) พบว่า C-CNTs มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวไม่แตกต่างกันกับ O-CNTs ดังนั้นสรุปได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CNTs ทำให้โครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโนส่วนใหญ่ถูกทำลาย โดยสิ่งที่ปรากฏ คือ ความยาวของท่อคาร์บอนนาโนที่สั้นลง เกิดจุดบกพร่องจำนวนมากขึ้นที่บริเวณผนังของท่อคาร์บอนนาโน จึงสันนิษฐานได้ว่าความสามารถในการรับแรงและความสามารถในการส่งผ่านอิเล็กทรอนิกส์ของท่อคาร์บอนนาโนอาจมีประสิทธิภาพลดลงเนื่องจากโครงสร้างของท่อคาร์บอนนาโนบางส่วนได้ถูกทำลาย

4.1.5 การทดสอบค่าความต้านทานไฟฟ้า



รูปที่ 4.12 กราฟค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance, Ω) ของ CNTs, O-CNTs และ C-CNTs

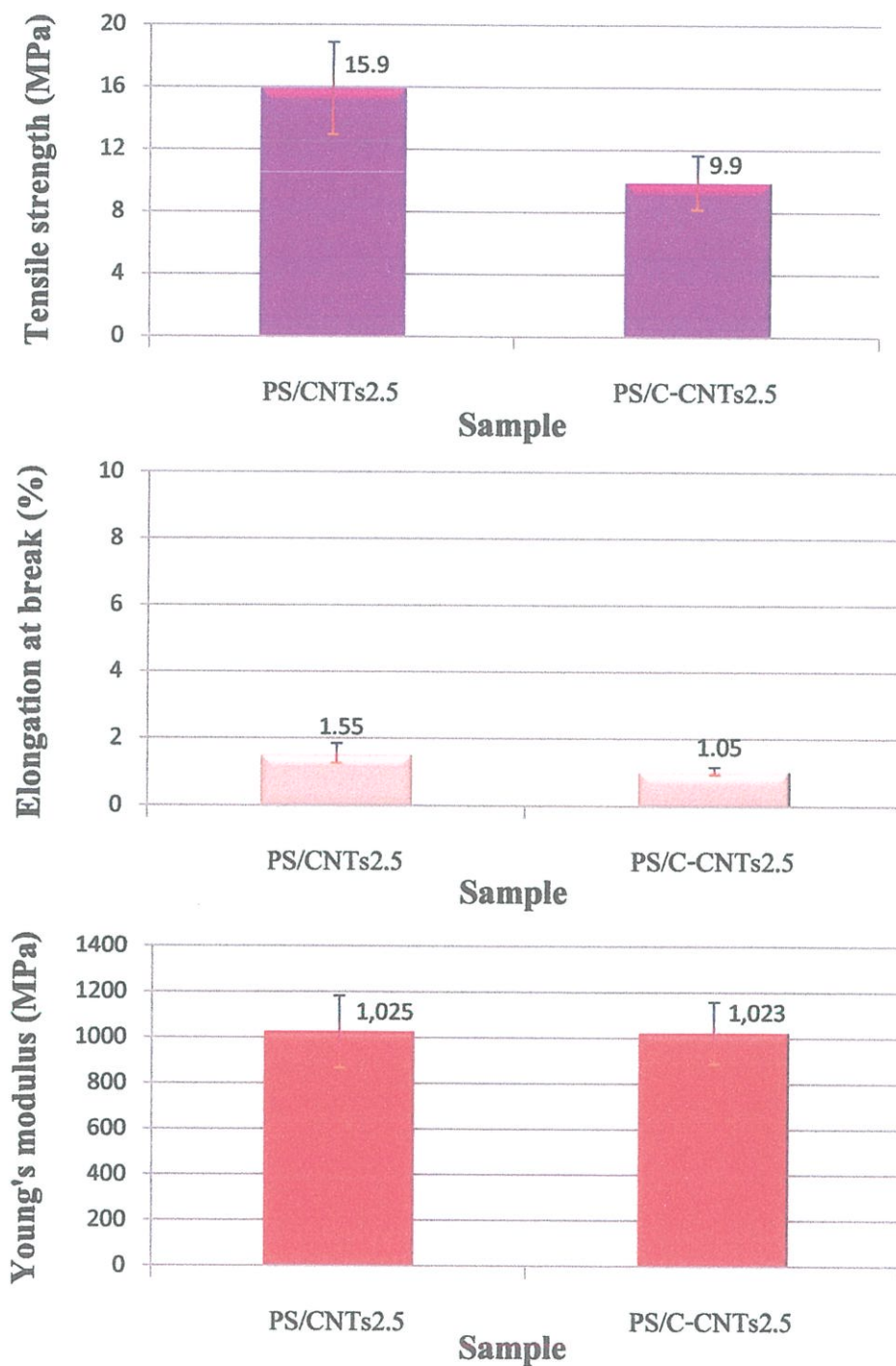
สมบัติทางไฟฟ้าเป็นอีกหนึ่งสมบัติที่โดดเด่นของท่อคาร์บอนนาโน โดยการนำไฟฟ้าของท่อคาร์บอนนาโนขึ้นอยู่กับชนิด และความสมบูรณ์ของพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโน จากรูปที่ 4.12 เป็นการวัดค่าความต้านทานของ CNTs, O-CNTs และ C-CNTs โดยมีค่าความต้านทานเท่ากับ 13.93, 26.65 และ 27.78 Ω ตามลำดับ พบว่าค่าความต้านทานไฟฟ้าของท่อคาร์บอนนาโนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อผ่านการดัดแปรหมู่ฟังก์ชัน บ่งบอกถึงสภาพการนำไฟฟ้าที่ลดลง เนื่องจากการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความสมบูรณ์ของพื้นผิว และความต่อเนื่องของท่อคาร์บอนนาโน ซึ่งสอดคล้องกับภาพ TEM โดยพบว่า O-CNTs และ C-CNTs มีความยาวสั้นลง และพื้นผิวมีลักษณะเป็นรูพรุน จึงสรุปว่าการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CNTs ในสภาวะกรดเข้มข้น เป็นเหตุให้พื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโนถูกทำลาย ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น

4.2 การสังเคราะห์ฟิล์ม PS/CNTs composites

จากการวิเคราะห์ฟิล์มพอลิस्टาไร์นที่ใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายด้วยเทคนิค GPC พบว่า ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_w) ของพอลิस्टาไร์นเท่ากับ 365,180 Dalton และมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (PDI) เท่ากับ 2 โดยในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา In-situ polymerization ระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์และ C-CNTs ที่ใช้ระบบตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอินและ THF พบปัญหา คือ สารละลายพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความหนืดลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ C-CNTs โดยหลังจากการนำสารละลายพอลิเมอร์ที่ได้ไปหล่อแบบด้วยแม่พิมพ์กระจก จากนั้นนำไปให้ความร้อนภายในตู้อบ เมื่อครบระยะเวลา พบว่าเนื้อฟิล์มที่ได้มีความบางมาก ไม่สามารถลอกแผ่นฟิล์มออกจากแผ่นใสได้ โดยสันนิษฐานว่าในขั้นตอนการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของ CNTs ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน อาจทำให้เกิดหมู่คาร์บอกซิลิก และหมู่ฟีนอลิกจำนวนมากที่บริเวณผนังท่อคาร์บอนนาโน โดยหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสามารถทำหน้าที่เป็นสารต้านอนุมูลอิสระ (Antioxidant) และไปทำลายอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น ส่งผลให้เกิดการยับยั้งปฏิกิริยา Polymerization ของสไตรีนมอนอเมอร์ [23] จึงสันนิษฐานได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ C-CNTs อาจทำให้น้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่พอลิस्टาไร์นต่ำลง และอีกหนึ่งปัจจัยที่สำคัญ คือ การสังเคราะห์ PS/C-CNTs ในระบบตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอินและ THF เพื่อช่วยให้ C-CNTs กระจายตัวในพอลิस्टาไร์นเมทริกซ์ได้ดีขึ้น แต่ทำให้สารละลายมีสภาพขุ่นเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลให้ความว่องไวของสไตรีนมอนอเมอร์ลดลง ทำให้เกิดปฏิกิริยา Polymerization ได้ไม่ดี เป็นเหตุให้สารละลายพอลิเมอร์ที่ได้มีความหนืดลดลง โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการปรับเปลี่ยนปริมาณของ CNTs แต่เนื่องจากการใช้ CNTs ในปริมาณมาก อาจมีปัญหากำทำให้ CNTs กระจายตัวได้ไม่ดีเกิด Agglomeration ของ CNTs ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ดังนั้นจึงทำการปรับเปลี่ยนปริมาณ CNTs เป็น 0.5, 1.25 และ 2.5 wt% และ C-CNTs ในช่วง 2.5, 5.0 และ 10.0 wt%

4.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิไสตรีน/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิต

4.3.1 การศึกษาผลของการตัดแปรและไม่ตัดแปรหมู่ฟังก์ชัน

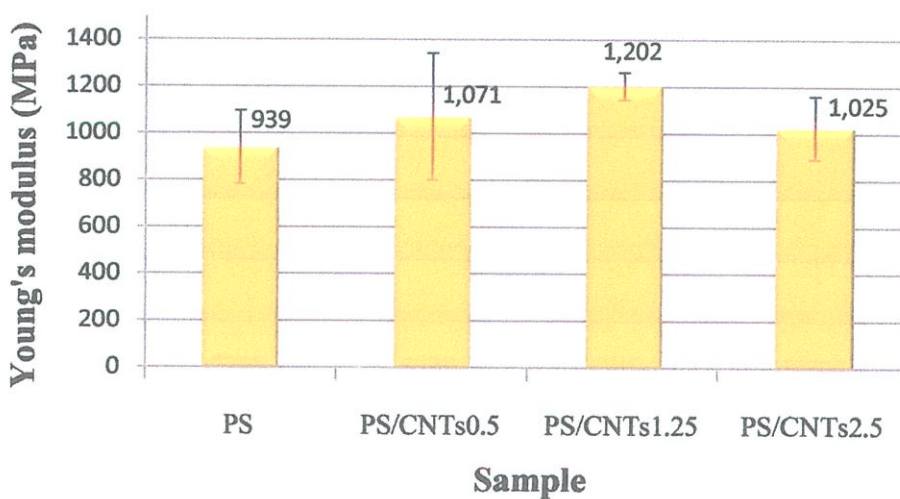
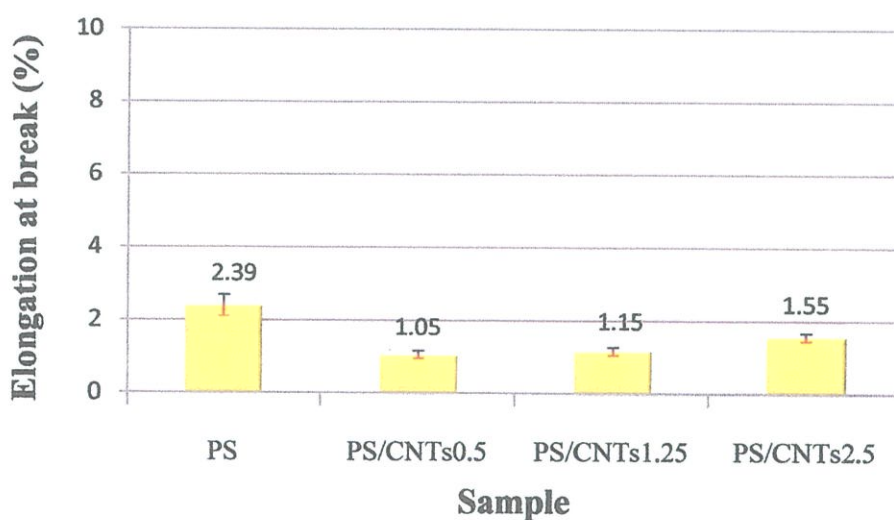
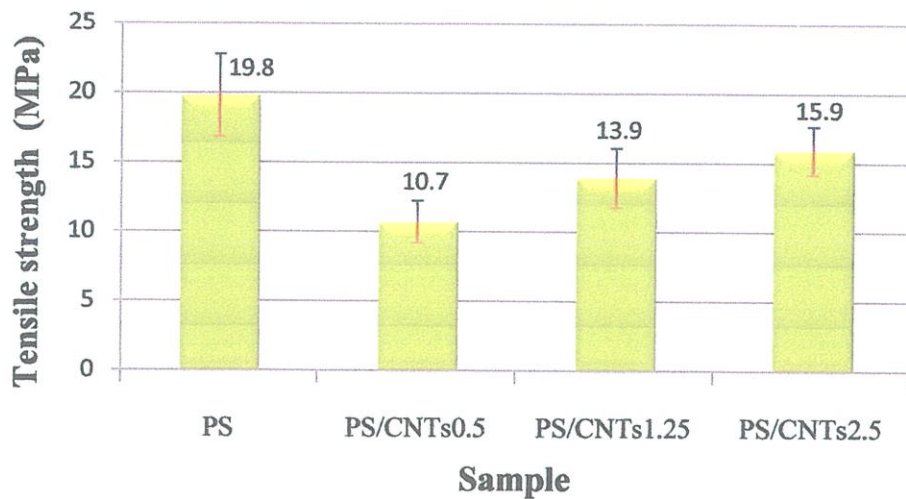


รูปที่ 4.13 ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength), ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (Percent elongation at break) และมอดุลัสของยัง (Young's modulus) ของฟิล์ม PS/CNTs และ PS/C-CNTs โดยใช้ท่อคาร์บอนนาโนในปริมาณ 2.5 wt%

จากรูปที่ 4.13 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลระหว่างฟิล์ม PS/CNTs และ PS/C-CNTs จากการสังเคราะห์ด้วยระบบตัวทำละลายโทลูอีน และ โทลูอีนผสม THF ตามลำดับ ซึ่งใช้ท่อคาร์บอนนาโนในปริมาณที่เท่ากัน พบว่าฟิล์ม PS/C-CNTs2.5 มีค่าความแข็งแรงดึงน้อยกว่าฟิล์ม PS/CNTs2.5 โดยสันนิษฐานว่าการทำปฏิกิริยา Polymerization ของ PS/C-CNTs2.5 ในระบบตัวทำละลายผสม และสมบัติ Antioxidant จากหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของ C-CNTs เป็นสาเหตุให้น้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่พอลิสไตรีนในฟิล์ม PS/C-CNTs2.5 ลดลง ส่งผลให้ความสามารถในการรับแรงดึงต่ำกว่าฟิล์ม PS/CNTs2.5 โดยพบว่าฟิล์มทั้งสองมีค่าความแข็งแรงดึงเป็น 15.9 และ 9.9 MPa ตามลำดับ ซึ่งมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด ในส่วนค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด และมอดูลัสของยังของฟิล์ม PS/CNTs และ PS/C-CNTs ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากพอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ชนิดอสัณฐาน มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วสูงที่อุณหภูมิห้อง จึงมีความแข็งเปราะ ดังนั้นการเติมท่อคาร์บอนนาโนที่มีความแข็งลงในฟิล์มพอลิสไตรีน จึงไม่ส่งผลให้ค่าดังกล่าวเปลี่ยนแปลงไป

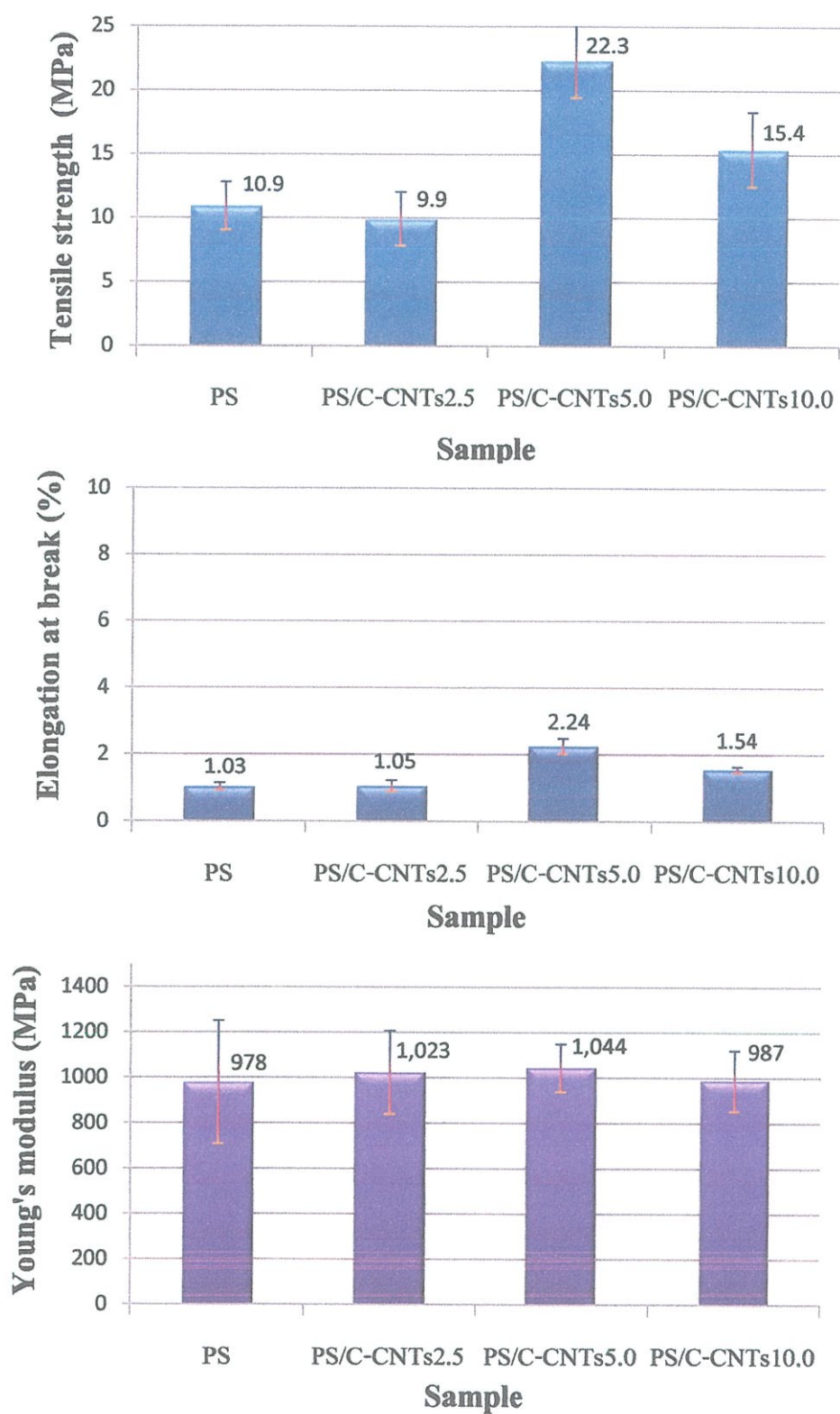
4.3.2 การศึกษาผลการปรับเปลี่ยนปริมาณ CNTs

จากรูปที่ 4.14 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PS, PS/CNTs0.5, PS/CNTs1.25 และ PS/CNTs2.5 โดยมีค่าความแข็งแรงดึงเท่ากับ 19.8, 10.7, 13.9 และ 15.9 MPa ตามลำดับ พบว่าฟิล์มที่ผสม CNTs ทุกสูตรมีค่าความแข็งแรงดึงต่ำกว่าฟิล์มพอลิสไตรีน เนื่องจากการกระจายตัวของ CNTs ในพอลิสไตรีนเมทริกซ์ จึงทำให้ความสามารถในการรับแรงในแต่ละพื้นที่ของชิ้นงานไม่เท่ากัน และเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างวัฏภาคของ CNTs และพอลิสไตรีนที่ไม่แข็งแรง ทำให้เกิดเป็นจุดบกพร่องที่บริเวณรอยต่อระหว่างวัฏภาคจึงนำไปสู่การแตกหักของชิ้นงานในที่สุด ซึ่งแตกต่างจากมอดูลัสของยัง พบว่าค่าที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากการผสม CNTs ซึ่งมีความแข็งลงในพอลิสไตรีนเมทริกซ์ เมื่อพิจารณาในส่วนของการเพิ่มปริมาณ CNTs ในฟิล์มพอลิสไตรีน พบว่าค่าความแข็งแรงดึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างที่แข็งแรงของ CNTs ช่วยในการรับและส่งผ่านแรงของพอลิสไตรีนเมทริกซ์ จึงทำให้ฟิล์ม PS/CNTs ที่มีปริมาณ CNTs มากขึ้น มีค่าความแข็งแรงดึงเพิ่มสูงขึ้น แต่ในส่วนค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด และมอดูลัสของยัง กลับพบว่าค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.14 ค่าความแข็งแรงดึง, ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด และมอดุลัสของยังของฟิล์ม PS, PS/CNTs0.5, PS/CNTs1.25 และ PS/CNTs2.5

4.3.3 การศึกษาผลการปรับเปลี่ยนปริมาณ C-CNTs



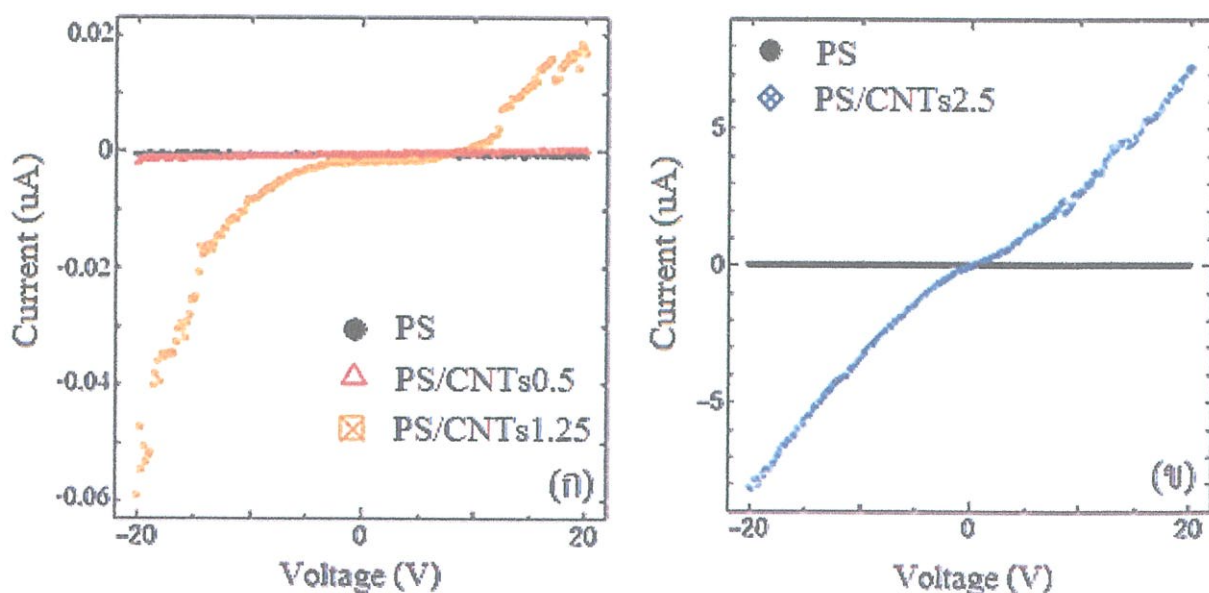
รูปที่ 4.15 ค่าความแข็งแรงดึง, ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด และมอดุลัสของยังของฟิล์ม

PS, PS/C-CNTs2.5, PS/C-CNTs5.0 และ PS/C-CNTs10.0

จากรูปที่ 4.15 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PS, PS/C-CNTs2.5, PS/C-CNTs5.0 และ PS/C-CNTs10.0 โดยฟิล์มพอลิस्टาไร์นและฟิล์ม PS/C-CNTs2.5 มีค่าความแข็งแรงดิ่งเท่ากับ 10.9 และ 9.9 MPa ตามลำดับ ซึ่งไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยอาจเป็นไปได้ว่า C-CNTs ในพอลิस्टาไร์นเมทริกซ์ อาจมีปริมาณน้อยเกินไป ประกอบกับโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ของ C-CNTs เป็นเหตุให้ C-CNTs ในปริมาณดังกล่าวไม่ส่งผลต่อค่าความแข็งแรงดิ่งของฟิล์ม PS/C-CNTs2.5 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ C-CNTs เป็น 5.0 wt% พบว่าค่าความแข็งแรงดิ่งมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเป็น 22.3 MPa โดยสันนิษฐานว่า C-CNTs ที่กระจายตัวอยู่ในพอลิस्टาไร์นเมทริกซ์มีความต่อเนื่องมากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการรับแรงดิ่งเพิ่มขึ้น ในทางกลับกันเมื่อเพิ่มปริมาณ C-CNTs เป็น 10.0 wt% พบว่าค่าความแข็งแรงดิ่งลดลง ซึ่งเป็นไปได้ว่าเมื่อปริมาณ C-CNTs มากขึ้น อาจทำให้เกิดการ Agglomeration ของ C-CNTs เป็นเหตุให้ความสามารถในการรับแรงดิ่งลดลง ในส่วนค่าเปอร์เซ็นต์การยึด ฉ จุดขาด และมอดูลัสของยัง พบว่าค่าที่ได้ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

4.4 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มตัวอย่างด้วยเทคนิค I-V measurement

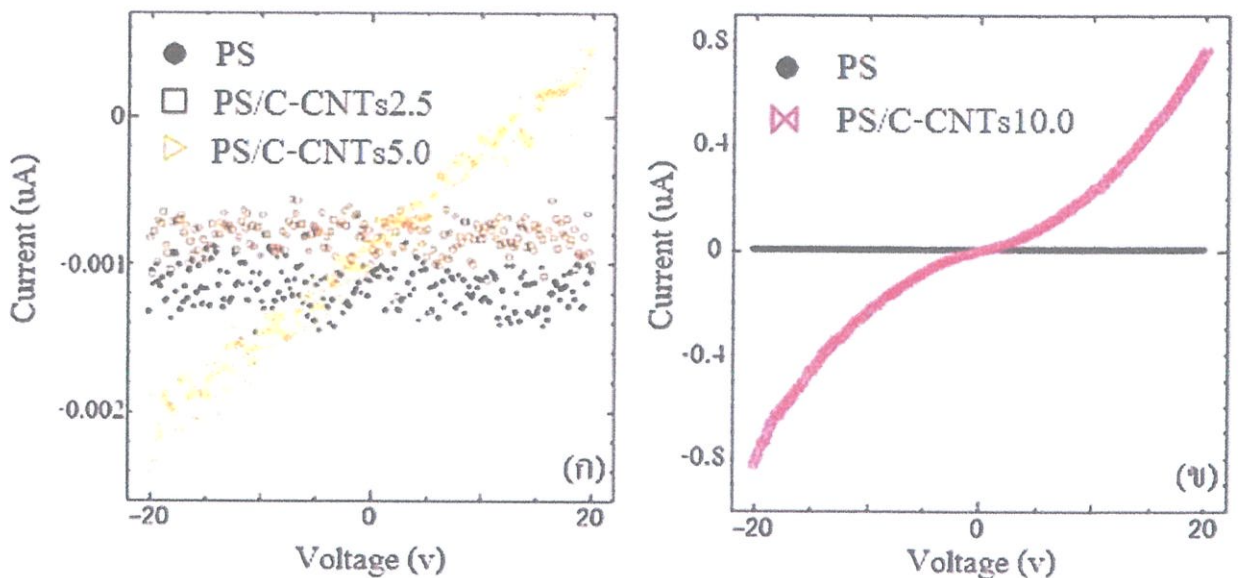
4.4.1 การศึกษาผลการปรับเปลี่ยนปริมาณ CNTs



รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า และแรงดันไฟฟ้าของฟิล์ม PS , PS/CNTs0.5 และ PS/CNTs1.25 (ก) และฟิล์ม PS กับ PS/CNTs2.5 (ข)

จากผลการวัดไฟฟ้าด้วยเทคนิค I-V measurement พบว่าฟิล์ม PS และ PS/CNTs0.5 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้า เมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้า ในช่วง 0 - 20 V แสดงดังรูป 4.16 (ก) ซึ่งแสดงถึงความเป็นฉนวนของชั้นงาน เนื่องจากอิเล็กตรอนไม่สามารถไหลไปตามแรงดันไฟฟ้าได้ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ CNTs ในฟิล์มพอลิस्टาไร์เป็น 1.25 และ 2.5 wt% พบว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยที่แรงดันไฟฟ้า +20 V สามารถวัดกระแสไฟฟ้าของฟิล์ม PS/CNTs1.25 และ PS/CNTs2.5 ได้เท่ากับ 0.0169 และ 7.24 μA ตามลำดับ แสดงถึงบทบาทของ CNTs ที่มีส่วนช่วยในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในฟิล์มพอลิस्टาไร์ โดยสันนิษฐานว่าการเพิ่มปริมาณ CNTs ทำให้มีความต่อเนื่องของท่อคาร์บอนนาโนมากขึ้น ระยะทางในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านส่วนที่เป็นฉนวนลดลง การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น ปริมาณกระแสไฟฟ้าที่วัดได้จึงสูงขึ้น จึงสรุปได้ว่าสูตรฟิล์ม PS/CNTs ที่มีปริมาณ CNTs มากขึ้น ทำให้มีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าสูงขึ้น

4.4.2 การศึกษาผลการปรับเปลี่ยนปริมาณ C-CNTs

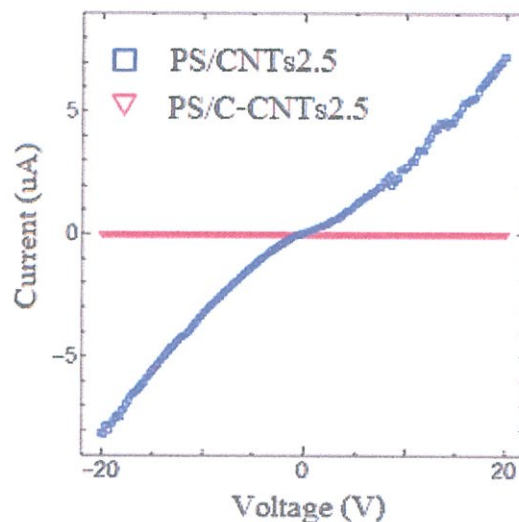


รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า (Current) และแรงดันไฟฟ้า (Voltage) ของฟิล์ม PS, PS/C-CNTs2.5 และ PS/C-CNTs5.0 (ก) และฟิล์ม PS กับ PS/C-CNTs 10.0 (ข)

จากผลการวัดไฟฟ้าด้วยเทคนิค I-V measurement พบว่าฟิล์ม PS และ PS/C-CNTs2.5 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้า เมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้า ในช่วง 0 - 20 V แสดงในรูป 4.17 (ก)

บ่งบอกถึงความเป็นฉนวนของชั้นงาน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ C-CNTs ในฟิล์มพอลิस्टาไทรินเป็น 5.0 และ 10.0 wt% พบว่าปริมาณกระแสไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อแรงดันไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยที่แรงดันไฟฟ้า +20 V สามารถวัดกระแสไฟฟ้าของฟิล์ม PS/C-CNTs 5.0 และ PS/C-CNTs 10.0 ได้เท่ากับ 0.00043 และ 0.77000 μA ตามลำดับ แสดงถึงบทบาทของ C-CNTs ที่มีส่วนช่วยในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในฟิล์มพอลิस्टาไทริน ดังนั้นสรุปได้ว่าสูตรฟิล์ม PS/C-CNTs ที่มีปริมาณ C-CNTs มากขึ้น ช่วยทำให้ฟิล์มมีประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าสูงขึ้น

4.4.3 การศึกษาผลของการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันบนท่อคาร์บอนนาโน



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของฟิล์ม PS/CNTs2.5 และ PS/C-CNTs2.5

จากรูปที่ 4.18 พบว่า PS/C-CNTs2.5 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้า เมื่อเพิ่มแรงดันไฟฟ้า ในทางตรงกันข้ามฟิล์ม PS/CNTs2.5 มีปริมาณกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น บ่งบอกถึงอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่บนพื้นผิวของ CNTs ได้ดีกว่า C-CNTs เนื่องจากการดัดแปรหมู่ฟังก์ชันในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ C-CNTs มีจุดบกพร่องจำนวนมากที่บริเวณพื้นผิว และมีความยาวลดลงเมื่อเทียบกับ CNTs ดังภาพ TEM ในรูปที่ 4.11 (ข) และรูปที่ 4.9 (ข) ดังนั้น CNTs ในฟิล์มพอลิस्टาไทรินจึงมีความต่อเนื่อง และความสมบูรณ์ของโครงสร้างที่มากกว่า C-CNTs จึงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างต่อเนื่อง เป็นเหตุให้ประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของฟิล์ม PS/CNTs2.5 จึงมากกว่าฟิล์ม PS/C-CNTs2.5

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

การตัดแปรรวมฟังก์ชันบนพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโนด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (O-CNTs) จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบ MPTS (C-CNTs) ทำให้ท่อคาร์บอนนาโนมีความมีขั้วเพิ่มสูงขึ้น โดยแรกเริ่ม CNTs มีการกระจายตัวดีที่สุดในตัวกลางที่มีขั้วต่ำ ส่วนท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการตัดแปรรวมฟังก์ชันกระจายตัวได้ดีในน้ำ และเอทานอล ซึ่งมีขั้วสูง สอดคล้องกับผลของ ATR-FTIR ที่พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C=O stretching และ C-O stretching ของ O-CNTs และ C-CNTs จึงสันนิษฐานว่า มีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วเกิดขึ้นที่พื้นผิวของท่อคาร์บอนนาโน

ผลจาก Raman spectroscopy พบว่าอัตราส่วน I_D/I_G ของท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการตัดแปรรวมฟังก์ชันมีค่ามากกว่า CNTs บ่งบอกว่าท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการตัดแปรรวมฟังก์ชันมีความสมบูรณ์ และความยาวของท่อคาร์บอนนาโนลดลง ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย TEM และเนื่องจากความยาวที่สั้นลง ส่งผลให้ท่อคาร์บอนนาโนที่ผ่านการตัดแปรรวมฟังก์ชันมีความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้น

การสังเคราะห์ฟิล์มพอลิस्टาไดรีน/ท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิตผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบผสม (In-situ polymerization) โดยใช้สตาไดรีนมอนอเมอร์ทำปฏิกิริยาร่วมกับท่อคาร์บอนนาโน โดยมี BPO เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา จากการศึกษาผลของการตัดแปรรวมฟังก์ชันบนพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโน และการปรับเปลี่ยนปริมาณ C-CNTs พบว่าขั้นตอนการตัดแปรรวมฟังก์ชันด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดหมู่คาร์บอกซิลิกและหมู่ฟีนอลิกบนพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโน จึงสันนิษฐานว่าหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวทำหน้าที่เป็นสารต้านอนุมูลอิสระ (Antioxidant) และไปทำลายอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นในขั้นตอนปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และอีกสาเหตุ คือ การสังเคราะห์ฟิล์ม PS/C-CNTs ในระบบตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับ THF ทำให้สภาพขั้วของสารละลายเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลให้สตาไดรีนมอนอเมอร์มีความว่องไวน้อยลง ทำให้ได้พอลิस्टาไดรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

จากการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลระหว่างฟิล์ม PS/CNTs2.5 กับฟิล์ม PS/C-CNTs2.5 พบว่าฟิล์ม PS/C-CNTs2.5 มีค่าความแข็งแรงดึงน้อยกว่า เนื่องจากการสังเคราะห์ฟิล์ม PS/C-CNTs2.5 ได้

ฟิล์มที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง และผลการปรับเปลี่ยนปริมาณ CNTs ในฟิล์ม PS/CNTs เป็น 0.5-2.5 wt% พบว่าฟิล์ม PS/CNTs ทุกสูตรมีค่าความแข็งแรงดึงน้อยกว่าฟิล์ม PS ทั้งนี้เนื่องจากท่อคาร์บอนนาโนสามารถเกิดการ Agglomeration ได้ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ CNTs เพิ่มขึ้น ฟิล์มที่ได้มีค่าความแข็งแรงดึงเพิ่มสูงขึ้น ส่วนฟิล์ม PS/C-CNTs ที่ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณเป็น 2.5-10.0 wt% พบว่าค่าความแข็งแรงดึงมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PS จึงสันนิษฐานว่า C-CNTs มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในฟิล์มคอมโพสิต แต่เมื่อปริมาณ C-CNTs เพิ่มขึ้นเป็น 10 wt% พบว่าฟิล์มที่ได้กลับมีความแข็งแรงดึงลดลง ทั้งนี้เนื่องจาก C-CNTs เกิดการ Agglomeration ได้มากขึ้น ส่วนเปอร์เซ็นต์การยึด ฉ จุดขาดของฟิล์มทุกสูตร พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ แต่มอดูลัสของยังของฟิล์ม PS/CNTs มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย

จากการวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์ม พบว่าที่แรงดันไฟฟ้า +20 V ฟิล์ม PS ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้า แต่เมื่อทำการใส่ท่อคาร์บอนนาโนลงในฟิล์ม ทำให้สามารถวัดกระแสไฟฟ้าของฟิล์มได้ และเมื่อปริมาณท่อคาร์บอนนาโนมากขึ้น พบว่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากท่อคาร์บอนนาโนที่เพิ่มขึ้น ทำให้มีความต่อเนื่องของท่อคาร์บอนนาโนมากขึ้น ส่งผลให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ภายในชิ้นงานได้อย่างต่อเนื่อง ส่วนฟิล์ม PS/CNTs 2.5 มีค่ากระแสไฟฟ้ามากกว่าฟิล์ม PS/C-CNTs 2.5 เนื่องจาก CNTs มีความยาวและความสมบูรณ์มากกว่า C-CNTs

ข้อเสนอแนะ

1. ควรเลือกสภาวะที่เหมาะสมสำหรับขั้นตอนการตัดแปรรวมฟังก์ชันบนพื้นผิวท่อคาร์บอนนาโน โดยการเลือกสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ไม่รุนแรง หรือใช้เครื่อง Ultrasonic ที่มีความถี่สูง เพื่อลดเวลาในการสั่นท่อคาร์บอนนาโน ทำให้ท่อคาร์บอนนาโนยังคงมีความสมบูรณ์มากที่สุด นอกจากนี้การใช้เครื่อง Ultrasonic ความถี่สูงสามารถช่วยแยกท่อคาร์บอนนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ท่อคาร์บอนนาโนมีการกระจายตัวได้ดีในฟิล์มคอมโพสิต

2. ควรวัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเทคนิค Impedance เพื่อทราบค่า Dielectric strength และ Dielectric loss และนำไปประยุกต์การใช้งานด้านวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ ทั้งนี้ชิ้นงานที่นำไปทดสอบ ควรเตรียมให้อยู่บนแผ่น Interdigital electrode ทำให้สามารถตรวจวัดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุที่เป็นฉนวนได้ดียิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] ปวันญดา ปัตรวลี. 2552. สมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้าของคอมโพสิตท่อคาร์บอนนาโนที่มีผนังท่อหลายชั้นและโพลีไวนิลลิดีนฟลูออไรด์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- [2] ยิ่งพิศ พรพัฒน์กุล, นัคดา บูรณบัญญัติ และถิรเจต โตรอด. 2553. การดัดแปรผิวหน้าท่อคาร์บอนนาโนด้วยกรดเพื่อเพิ่มการกระจายตัวในสารละลายไคโตซาน. วารสารมหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. ปีที่ 2. ฉบับที่ 4 กรกฎาคม – ธันวาคม 2553. หน้า 4-12
- [3] S. Swain, R. Sharma, S. Patil, S. Bhattacharya, S. Gadiyaram and L. Chaudhari. 2012. **Effect of allyl modified/silane modified multiwalled carbon nanotubes on the electrical properties of unsaturated polyester resin composites.** Transactions on electrical and electronic materials. 13: 267-272.
- [4] นราธิป สองมี. 2553. สมบัติทางไฟฟ้าของท่อคาร์บอนนาโนและท่อคาร์บอนนาโนคอมโพสิต. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [5] P. Liu. 2005. **Modifications of carbon nanotubes with polymers.** European Polymer. 41: 2693–2703.
- [6] T. Zhou, X. Wang, X.H. Liu and J.Z. Lai. 2010. **Effect of silane treatment of carboxylic-functionalized multi-walled carbon nanotubes on the thermal properties of epoxy nanocomposites.** Express Polymer Letters. 4: 217–226.
- [7] มาลินี ชัยสุภกิจสินธ์. 2552. เคมีพอลิเมอร์. กรุงเทพฯ: คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [8] H. Hua, K.N. Huib, K.S. Huia, S.K. Leec and W. Zhoud. 2012. **Facile and green method for polystyrene grafted multi-walled carbon nanotubes and their electroresponse.** Colloids and Surfaces A. 396: 177 – 181.
- [9] N. Sahooa, S. Ranab, J. Chob, L. Li and S. Chana. 2010. **Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes.** Polymer Science 35: 837–867.

- [10] S. Yuen, M. Ma, H. Wu, H. Kuan, W. Chen, S. Liao, C. Hsu and H. Wu. 2007. **Preparation and thermal, electrical, and morphological properties of multiwalled carbon Nanotube and epoxy composites.** Journal of Applied Polymer Science. 103: 1272–1278.
- [11] M. Kim, C. Hong, S. Choe and S. SHIM. 2007. **Synthesis of polystyrene brush on multiwalled carbon nanotubes treated with KMnO_4 in the presence of a phase-transfer catalyst.** Polymer Science A. 45: 4413–4420.
- [12] V. Mittal. 2011. **Surface modification of nanotube fillers.** 1st Edition. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [13] J. Zhu, M. Yudasaka, M. Zhang and S. Ijima. 2004. **Dispersing carbon nanotubes in water: a noncovalent and nonorganic way.** Journal of Physical Chemistry B. 108: 11317 - 11320.
- [14] O’Connell, M.J. Boul, P. Ericson, L.M. Tour, J. Ausman, and K.D. Smalley. 2001. **Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with surfactants and polymers.** Chemical Physics Letters: 342 - 265.
- [15] G. Viswanathan, N. Chakrapani, H. Yang, B. Wei, H. Chung, K. Cho, C.Y. Ryu and P.M. Ajayan. 2003. **Single step in-situ synthesis of polymer-grafted single-wall nanotube composites.** Journal of The American Chemical Society. 125(31): 9258-9259
- [16] V. Datsyuk, M. Kalyuva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis and C. Galiotis. 2008. **Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes.** CARBON. 46(6): 833-840.
- [17] S. Goyanes, M. Escobar, G. Rubiolo, and R. Candal. 2009. **Effect of catalyst preparation on the yield of carbon nanotube growth.** Physica B : Condensed Matter : 2795–2798.
- [18] บุญญรอต วงษ์สว่าง. 2012. **พอลิสไตรีน.** [Online]. Available: http://www.promma.ac.th/main/chemistry/boonrawd_site/polystyrene.htm
- [19] พัชรี ลิ้มสุวรรณ. 2552. **อันตรายจากสไตรีน.** [Online]. Available: <http://www.sahavicha.com/?name=knowledge&file=readknowledge&id=69>
- [20] วรวิทย์ จันทร์สุวรรณ. 2012. **พอลิเมอร์.** [Online]. Available: http://www.flipbooksoft.com/upload/books/032014/26995b52ab01d803510b6048e765a0c9/w-polymer_1.pdf

- [21] สุขอังคณา ที. 2012. คุณสมบัติทางไฟฟ้าและสารกึ่งตัวนำ. [Online]. Available: <http://web.eng.ubu.ac.th/~ie/metrial/1302212/c12%20Electrical%20properties%20of%20materials.ppt>
- [22] M. Burghard and K. Balasubramanian. 2005. **Chemically functionalized carbon nanotubes**. Nano-Micro Letter. 2: 180 –192
- [23] T. Seguchi, K. Tamura, A. Shimada, M. Sugimoto and H. Kudoh. 2012. **Mechanism of antioxidant interaction on polymer oxidation by thermal and radiation ageing**. Radiation Physics and Chemistry. 81: 1747–1751.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

คำนวณปริมาณที่คาร์บอนนาโนที่ใช้ในการสังเคราะห์ฟิล์ม PS/CNTs

การสังเคราะห์ฟิล์มพอลิสไตรีน โดยใช้สัดส่วนสไตรีนมอนอเมอร์:โทลูอินเป็น 60 : 40 พบว่าสามารถหา Yield% ของพอลิสไตรีนได้เท่ากับ 20 % เมื่อใช้ปริมาณสไตรีนมอนอเมอร์ 10 g

$$\begin{aligned} \text{Yield\%} &= \frac{\text{น้ำหนักฟิล์มพอลิสไตรีน (g)}}{\text{ปริมาณสไตรีนมอนอเมอร์ที่ใช้ (g)}} \times 100\% \\ &= \frac{2 \text{ g}}{10 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 20\% \end{aligned}$$

จาก Yield% ของพอลิสไตรีนที่ได้ นำมาคำนวณหาปริมาณ CNTs ที่ใช้ในฟิล์มคอมโพสิตได้ดังนี้

$$\begin{aligned} 0.5 \text{ wt\%} &= \frac{\text{ปริมาณ CNTs (g)}}{\text{น้ำหนักฟิล์มพอลิสไตรีน (g)}} \times 100\% \\ \text{ปริมาณ CNTs (g)} &= \frac{0.5}{99.5} \times \text{น้ำหนักฟิล์มพอลิสไตรีน (g)} \\ &= \frac{0.5}{99.5} \times 2 \text{ g} \\ &= 0.01 \text{ g} \end{aligned}$$

ปริมาณ CNTs ที่ใช้ในฟิล์ม PS/CNTs 0.5 คิดเป็นร้อยละ 0.5 ของน้ำหนักฟิล์มพอลิสไตรีน และสัดส่วนของสไตรีนมอนอเมอร์:โทลูอินเป็น 60 : 40 และใช้ปริมาณ Benzoyl peroxide (BPO) เป็น 0.005 wt% ของสไตรีนมอนอเมอร์

$$\text{ปริมาณสไตรีนมอนอเมอร์ (g)} = 10 - 0.01 \text{ g} = 9.99 \text{ g}$$

$$\text{ปริมาณโทลูอิน (g)} = 9.99 \text{ g} \times \frac{40}{60} = 6.67 \text{ g}$$

$$\text{ปริมาณ BPO (g)} = 9.99 \text{ g} \times \frac{0.005}{99.995} = 0.00049 \sim 0.0005 \text{ g}$$

ภาคผนวก ข

สมบัติเชิงกล

ตารางที่ ข.1 สมบัติเชิงกลของฟิล์มตัวอย่างที่ใส่ CNTs ในอัตราส่วนต่างๆ

ตัวอย่าง	ความหนา (μm)	ความแข็งแรงดึง (MPa)	เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%)	มอดุลัสของยัง
PS	180.2 ± 7.3	19.8 ± 3.0	2.39 ± 0.29	939 ± 156
PS/CNTs 0.1	190.6 ± 5.9	10.7 ± 2.8	1.05 ± 0.12	$1,071 \pm 99$
PS/CNTs 0.25	186.6 ± 6.5	13.9 ± 2.2	1.15 ± 0.11	$1,202 \pm 58$
PS/CNTs 0.5	189.8 ± 3.6	15.9 ± 1.7	1.55 ± 0.11	$1,025 \pm 135$

ตารางที่ ข.1 สมบัติเชิงกลของฟิล์มตัวอย่างที่ใส่ CNTs ในอัตราส่วนต่างๆ

ตัวอย่าง	ความหนา (μm)	ความแข็งแรงดึง (MPa)	เปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%)	มอดุลัสของยัง
PS	186.8 ± 6.5	10.9 ± 1.5	1.03 ± 0.10	978 ± 270
PS/C-CNTs 0.5	219.2 ± 7.8	9.9 ± 2.1	1.05 ± 0.16	$1,023 \pm 183$
PS/C-CNTs 1.0	211.6 ± 5.8	22.3 ± 2.9	2.24 ± 0.23	$1,044 \pm 105$
PS/C-CNTs 2.0	224.6 ± 8.2	15.4 ± 2.9	1.54 ± 0.09	987 ± 133