

การเตรียมกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรลส์คอมพอสิตสำหรับการเคลือบพอลิยูรีเทนด้าน
ไฟฟ้าสถิต



นางสาวศิริลักษณ์ อรุณสวัสดิ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF GRAPHENE/POLY(PYRROLE-co-FORMYL
PYRROLE) COMPOSITES FOR ANTISTATIC POLYURETHANE COATING

Miss Sirilak Arunsawad



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2014
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์คอมพอสิตสำหรับการเคลือบพอลิยูรีเทนต้านไฟฟ้าสถิต
โดย	นางสาวศิริลักษณ์ อรุณสวัสดิ์
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. กาวี ศรีกุลกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	อาจารย์ ดร. สรินทร ลีมนานาท

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ทารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. กาวี ศรีกุลกิจ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(อาจารย์ ดร. สรินทร ลีมนานาท)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. มงคล สุขวัฒนาสินธุ์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์)

ศิริลักษณ์ อรุณสวัสดิ์ : การเตรียมกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรลคอมพอสิต
สำหรับการเคลือบพอลิยูรีเทนด้านไฟฟ้าสถิต (PREPARATION OF
GRAPHENE/POLY(PYRROLE-co-FORMYL PYRROLE) COMPOSITES FOR
ANTISTATIC POLYURETHANE COATING) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. กาวิ
ศรีกุลกิจ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: อ. ดร. สรินทร ลีมนานา, 155 หน้า.

งานวิจัยนี้นำเสนอแนวคิดในการนำอนุภาคคอมพอสิต P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) เป็นสารเติมแต่งด้านไฟฟ้าสถิตในสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน โดยเตรียมสารละลายพอลิออล/ไอโซไซยาเนตที่ผสมอนุภาคคอมพอสิต P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยเติมอนุภาคคอมพอสิตปริมาณต่างๆ หลังจากนั้นนำสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มาเคลือบผิวบนแผ่นพอลิเอสเตอร์ แล้วนำไปอบและเก็บชิ้นงานฟิล์มเคลือบไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 50% อยู่น้อย 40 ชั่วโมง แล้วนำฟิล์มเคลือบที่เตรียมได้มาทำการศึกษาสมบัติความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว สมบัติความโปร่งใสของฟิล์มเคลือบ และสมบัติทางความร้อนของฟิล์มเคลือบ พบว่าอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่นำมาเติมในสารเคลือบผิวโดยใช้ 1.0 : 1.0 PSS : monomer mole ratio มีความสามารถในการนำไฟฟ้าและความเสถียรทางความร้อนสูงสุดและสูงกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชันและสังเคราะห์โดยใช้ระบบ SDS ส่วนอนุภาคคอมพอสิต GP/P(Py-co-FPy) มีกราฟีนปริมาณ 0.2 wt% พบว่ามีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูงกว่าอนุภาค P(Py-co-FPy) 2 เท่า และสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่มีอนุภาคดังกล่าวมีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของการเติมกราฟีน ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง อุณหภูมิ Tg และอุณหภูมิหลอมผลึกของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าลดลงตามปริมาณการเติมอนุภาคนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น แต่ค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวที่ได้จากการทดลองในงานวิจัยนี้ยังไม่อยู่ในช่วงความต้านทานเชิงพื้นผิวของวัสดุที่มีสมบัติป้องกันไฟฟ้าสถิต

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2557

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5572128423 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: CONDUCTIVE POLYMER / POLY(PYRROLE-CO-FORMYL PYRROLE) / GRAPHENE / COMPOSITES / POLYURETHANE / ANTISTATIC COATING

SIRILAK ARUNSAWAD: PREPARATION OF GRAPHENE/POLY(PYRROLE-co-FORMYL PYRROLE) COMPOSITES FOR ANTISTATIC POLYURETHANE COATING.

ADVISOR: ASSOC. PROF. KAWEE SRIKULKIT, Ph.D., CO-ADVISOR: SARINTORN LIMPANART, Ph.D., 155 pp.

The concept of this research was to prepare the P(Py-co-FPy) and GP/P(Py-co-FPy) composite as anti-static additives in polyurethane coating. Firstly, polyol/isocyanate solutions were prepared with the addition of various contents of the P(Py-co-FPy) and GP/P(Py-co-FPy) obtained from the emulsion polymerization. Surface resistivity, optical transparency properties, glass transition temperature and melting temperature were measured by Keithley, Ocean optic USB 4000-VIS-NIR and DSC techniques respectively. Then, the formulations were coated on PET film. The films were dried and stored in humidity controlled at 50% relative humidity for at least 40 h.

The results showed that undoped P(Py-co-FPy) obtained from the emulsion polymerization using 1.0: 1.0 PSS: monomer mole ratio exhibited the highest conductivity and thermal stability when compared to the P(Py-co-FPy)'s obtained from the solution polymerization and P(Py-co-FPy)'s obtained from the emulsion polymerization using 1.0: 1.0 SDS: monomer mole ratio. The GP/P(Py-co-FPy) composite with 0.2 wt% graphene exhibited twice conductivity value when compared to P(Py-co-FPy). The conductivity value of urethane/GP/P(Py-co-FPy) coated PET increased with an increase in the amount of GP/P(Py-co-FPy) composite due to the influence of the graphene. However, the electrical conductivity of coated PET was not in a range of anti-static performance.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Academic Year: 2014

Student's Signature

Advisor's Signature

Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้อย่างสมบูรณ์ด้วยความอนุเคราะห์ช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ผู้วิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณต่อผู้ให้ความอนุเคราะห์ดังต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ภาวี ศรีกุลกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ ดร.สรินทร ลิ้มปนาท อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำปรึกษา แนะนำแนวทางหลักการในการดำเนินงานวิจัยและการศึกษาค้นคว้า พร้อมทั้งเพิ่มเติมเสนอแนะการแก้ไขข้อบกพร่องของงานวิจัยตลอดระยะเวลาการทำวิจัย ซึ่งมีส่วนสำคัญมากในการทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรธน์ ประศาสน์สารกิจ รองศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนานิลินธิ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ ที่ให้ความกรุณาเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงคณาจารย์ทุกท่านภายในสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้อบรมสั่งสอนและให้ความรู้ตลอดหลักสูตรการศึกษา

ขอขอบพระคุณ พี่ชาคริต ศรีประจวบวงษ์, ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้า และเครื่อง Ocean optic USB 4000-VIS-NIR

ขอขอบพระคุณ บริษัท สยามเคมีคัล อินดัสเชียล, บริษัท ไบเออร์ไทย จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์วัสดุดิบ และบริษัท อินโนฟิน จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ฟิล์มพลาสติก Polyethylene terephthalate

อีกทั้ง ขอขอบพระคุณ สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทำวิจัย รวมทั้งบุคลากรและเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ให้คำปรึกษาและอำนวยความสะดวกระหว่างการจัดทำวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว เพื่อนๆ และพี่น้องๆทุกคน ที่ให้ความช่วยเหลือ สนับสนุน และเป็นกำลังใจในระหว่างการทำวิจัยมาโดยตลอด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดหวังว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 วัสดุป้องกันการสะสมประจุไฟฟ้าสถิต.....	3
2.1.1 ผงโลหะ.....	5
2.1.2 พลาสติกไซเบอร์.....	5
2.1.3 เขม่าดำ หรือคาร์บอนแบล็ก.....	6
2.1.4 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า.....	7
2.2 การจำแนกวัสดุตามความสามารถในการนำไฟฟ้า.....	8
2.2.1 วัสดุนำไฟฟ้า.....	8
2.2.2 วัสดุกึ่งตัวนำ.....	11
2.2.2.1 สารกึ่งตัวนำโดยกำเนิด.....	12
2.2.2.2 สารกึ่งตัวนำโดยการเติมสารโด๊ป.....	13

2.2.3 วัสดุที่เป็นฉนวน.....	16
2.3 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า.....	17
2.3.1 กลไกและหลักการเบื้องต้นของการนำไฟฟ้าในวัสดุ.....	18
2.3.2 พอลิเมอร์ที่แสดงสมบัติทางไฟฟ้า	19
2.3.3 พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้ด้วยโครงสร้าง.....	20
2.3.4 กระบวนการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า.....	22
2.4 พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลล์.....	25
2.5 กราฟีน.....	26
2.6 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน	30
2.6.1 วิธีเตรียมมอนอเมอร์.....	31
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	32
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	37
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	37
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	37
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลล์.....	37
3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์และทดสอบ	38
3.3 ขั้นตอนการทดลอง	39
3.3.1 การเตรียมมอนอเมอร์ไพร์โรลล์ให้บริสุทธิ์	39
3.3.2 การสังเคราะห์พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลล์ โดยวิธีโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน	40
3.3.3 การสังเคราะห์พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลล์ โดยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน	41
3.3.4 การสังเคราะห์ กราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลล์คอมพอสิต โดยวิธีอิมัลชัน พอลิเมอร์ไรเซชัน	44
3.3.5 การวิเคราะห์ลักษณะของอนุภาคพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลล์ และกราฟีน/พ ลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลล์คอมพอสิต	47

3.3.6 การเตรียมฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาคพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลล์ และอนุภาคกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลล์คอมพอสิต	53
3.3.7 การศึกษาสมบัติของฟิล์มพลาสติกที่เคลือบด้วยพอลิยูรีเทน	56
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	60
4.1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) ด้วยวิธีโซลูชันพอลิเมอไรเซชัน เปรียบเทียบกับวิธีอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน	60
4.1.1 ลักษณะทั่วไปของอนุภาค P(Py-co-FPy)	61
4.1.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค P(Py-co-FPy)	62
4.1.3 การศึกษาขนาดอนุภาค P(Py-co-FPy)	65
4.1.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างเคมีของอนุภาค P(Py-co-FPy)	67
4.1.5 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค P(Py-co-FPy)	69
4.1.6 การศึกษาความเสถียรทางความร้อนของอนุภาค P(Py-co-FPy)	71
4.2 การสังเคราะห์ GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน	73
4.2.1 ลักษณะทั่วไปของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite	73
4.2.2 การศึกษาขนาดอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite	74
4.2.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite	76
4.2.4 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite	78
4.2.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy)	80
4.2.6 การศึกษาความเสถียรทางความร้อนของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite	81
4.3 การเตรียมฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพื่อให้มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต	83
4.3.1 ลักษณะทั่วไปของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาคนำไฟฟ้า P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite	83
4.3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน	85

4.3.3 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทน.....	86
4.3.4 การศึกษาความโปร่งใสของฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทน	89
4.3.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทน.....	91
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	97
5.1 สรุปผลการทดลอง	97
5.2 ข้อเสนอแนะในการทำงานวิจัยต่อไป.....	98
รายการอ้างอิง	99
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	155



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ค่าการนำไฟฟ้า ความเสถียร และความสามารถในการขึ้นรูปของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า บางชนิด.....	22
ตารางที่ 2.2 โครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและสารกระตุ้นชนิดต่างๆ.....	24
ตารางที่ 3.1 สภาวะในการสังเคราะห์ P(Py-co-FPy) โดยใช้เทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน	43
ตารางที่ 3.2 สภาวะในการสังเคราะห์ GP/P(Py-co-FPy) composite โดยใช้เทคนิคอิมัลชันพอลิ เมอร์ไรเซชัน	46
ตารางที่ 3.3 สภาวะในการเตรียมสารเคลือบผิวป้องกันไฟฟ้าสถิตที่มีการเติมอนุภาค P(Py-co- FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ เพื่อทำหน้าที่เป็นสารเติม แต่งนำไฟฟ้า	56
ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาค P(Py-co-PPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ	65
ตารางที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันของ P(Py-co-FPy) ที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	68
ตารางที่ 4.3 ค่าการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-PPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ.....	70
ตารางที่ 4.4 อุณหภูมิการสลายตัวและเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่ชนิด และปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ	72
ตารางที่ 4.5 ขนาดอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ	75
ตารางที่ 4.6 ค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณ กราฟีนต่างๆ ..	79
ตารางที่ 4.7 หมู่ฟังก์ชันของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	81
ตารางที่ 4.8 อุณหภูมิการสลายตัวและเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite.....	82
ตารางที่ 4.9 ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ.....	87
ตารางที่ 4.10 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิว พอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ	90

ตารางที่ 4.11 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ 92

ตารางที่ 4.12 อุณหภูมิหลอมเหล็ก (T_m) ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ 94



สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 ความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวของวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ.....	4
รูปที่ 2.2 ความสามารถในการนำไฟฟ้าของวัสดุฉนวนกึ่งตัวนำและวัสดุนำไฟฟ้า	8
รูปที่ 2.3 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุนำไฟฟ้า	9
รูปที่ 2.4 ลักษณะ Energy-band model ของวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนวงนอกสุด แบบ Partial filled.....	10
รูปที่ 2.5 ลักษณะ Energy-band model ของวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนวงนอกสุด แบบ Full filled	11
รูปที่ 2.6 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้า	11
รูปที่ 2.7 ภาพจำลองพันธะโคเวเลนต์ของอะตอม Si หนึ่งอะตอม.....	12
รูปที่ 2.8 ลักษณะกลไกการเกิดโฮลของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดโดยกำเนิด	13
รูปที่ 2.9 โครงสร้างอะตอมซิลิคอนที่ถูกเจือปนด้วยอะตอมพลวง (Antimony).....	14
รูปที่ 2.10 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำแบบเอ็น (N-Type)	14
รูปที่ 2.11 โครงสร้างอะตอมซิลิคอนที่ถูกเจือปนด้วยอะตอมโบรอน (Boron)	15
รูปที่ 2.12 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำแบบพี (P-Type)	16
รูปที่ 2.13 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุนำไฟฟ้า	17
รูปที่ 2.14 ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีและชื่อย่อของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางชนิด	21
รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาออกซิเดชันทางเคมีของพอลิไพร์โรล	23
รูปที่ 2.16 แผนภาพพลังงานของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า	24
รูปที่ 2.17 โครงสร้างของพอลิไพร์โรลเมื่ออยู่ในสภาวะนำไฟฟ้า	25
รูปที่ 2.18 โครงสร้างทางเคมีของ PPy	26
รูปที่ 2.19 โครงสร้างทางเคมีของ P(Py-co-FPy)	26
รูปที่ 2.20 จำนวนวารสารวิชาการที่เกี่ยวกับกราฟีนที่ได้รับการตีพิมพ์ในช่วง 20 ปี ที่ผ่านมา	27
รูปที่ 2.21 แผนที่สิทธิบัตร (Patent mapping) เกี่ยวกับงานวิจัยด้านกราฟีน	27

รูปที่ 2.22 การลอกกราฟีนจาก Highly ordered pyrolytic graphite ด้วยวิธีสก็อตเทป	28
รูปที่ 2.23 โครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่มีกราฟีนเป็นพื้นฐาน	29
รูปที่ 2.24 โครงสร้างของพอลิไพร์โพลีนออกไซด์ที่ปลายสายโซ่โมเลกุลเป็นหมู่ไฮดรอกซี.....	32
รูปที่ 2.25 โครงสร้างของไพร์โพลีนออกไซด์ มอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมพอลิไพร์โพลีนไกลคอล	32
รูปที่ 3.1 ชุดการกลั่นระเหยสารแบบหมุนสำหรับการทำมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์.....	39
รูปที่ 3.2 มอนอเมอร์ไพร์โพล (1) ก่อนการกลั่น และ (2) หลังการกลั่นระเหยสารแบบหมุน.....	40
รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่อุณหภูมิห้อง.....	42
รูปที่ 3.4 กระบวนการแยกสิ่งปนเปื้อนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (A) มีสารเจือปนน้ำในภาชนะ ด้านนอกเปลี่ยนสี (B) ไม่มีสารเจือปนน้ำในภาชนะด้านนอกไม่เปลี่ยนสี	43
รูปที่ 3.5 อนุภาค P(Py-co-FPy) ขนาด < 45 micron	44
รูปที่ 3.6 เครื่อง Homogenizer สำหรับใช้กระจายกราฟีนในสารละลายของสารได้ป.....	45
รูปที่ 3.7 อนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ผ่านการบดผ่าน Sieve ขนาด 45 micron	46
รูปที่ 3.8 เครื่อง Fourier- Transform infrared spectrophotometer.....	47
รูปที่ 3.9 เครื่องอัดแบบไฮดรอลิก	48
รูปที่ 3.10 (A) สารละลายของอนุภาคที่ได้หลังจากกระบวนการไดอะไลซิส (B) สารละลายของ อนุภาคที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ SEM หลังทำการเจือจางด้วยน้ำ	49
รูปที่ 3.11 เครื่อง Scanning Electron Microscope.....	49
รูปที่ 3.12 ตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบความต้านทานไฟฟ้า	50
รูปที่ 3.13 เครื่องวัดความหนาของชิ้นงาน (Digital thickness gauge).....	50
รูปที่ 3.14 เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้า (Four point probe).....	51
รูปที่ 3.15 เครื่อง Laser particle size analyzer	52
รูปที่ 3.16 เครื่อง Thermogravimetric analyzer.....	53
รูปที่ 3.17 ตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก	53
รูปที่ 3.18 แวนิชของ Acrylic polyol เกรด Acrylic AC-333 (ขวา) และเรซิน Isocyanate เกรด Desmodure N-3300 (ซ้าย).....	54

รูปที่ 3.19 แผ่นพลาสติก Polyethylene terephthalate (PET, Melinex 506 ความหนา 180 ไมครอน).....	55
รูปที่ 3.20 เทคนิค Bar coater ในการเคลือบสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน.....	55
รูปที่ 3.21 ชิ้นงานสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 3X3 นิ้ว ที่ใช้วัดความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว.....	57
รูปที่ 3.22 เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว (A) Picoammeter (Model 6485, Keithley) (B) Resistivity adapter (Model 6105, Keithley) (C) High voltage supply (Keithley 247).....	57
รูปที่ 3.23 เครื่อง Ocean optic, USB 4000-VIS-NIR ที่ใช้วัดความโปร่งใสของฟิล์ม	58
รูปที่ 3.24 เครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC).....	59
รูปที่ 4.1 ลักษณะของ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์โรเซชันหลังทำให้แห้ง.....	61
รูปที่ 4.2 ลักษณะอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน	61
รูปที่ 4.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ P(Py-co-FPy) หลังจากการทำให้แห้ง	62
รูปที่ 4.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค P(Py-co-FPy) แขนงลอยในน้ำที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันโดยใช้ SDS และ PSS ในอัตราส่วนต่อมอนอเมอร์โดยโมล 0.25:1.0, 0.5:1.0 และ 1.0:1.0	64
รูปที่ 4.5 ขนาดอนุภาค P(Py-co-PPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ	66
รูปที่ 4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์โรเซชัน (a) และสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 0.25:1.0 (b), 0.5:1.0 (c), 1.0:1.0 (d) และสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 0.25:1.0 (e), 0.5:1.0 (f), 1.0:1.0 (g)	67
รูปที่ 4.7 ค่าการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-PPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ	71
รูปที่ 4.8 เทอร์โมแกรมการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ	73
รูปที่ 4.9 ลักษณะอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน.....	74

รูปที่ 4.10 ขนาดอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ.....	75
รูปที่ 4.11 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในน้ำที่กำลังขยาย 80,000 เท่า	77
รูปที่ 4.12 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผง (A) P(Py-co-FPy) (B) GP/P(Py-co-FPy) หลังจาก การทำให้แห้ง.....	78
รูปที่ 4.13 ค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ.....	79
รูปที่ 4.14 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (A) P(Py-co-FPy) (B) เติมกราฟีน 0.2%wt., (C) กราฟีน.....	80
รูปที่ 4.15 เทอร์โมแกรมการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite	82
รูปที่ 4.16 ลักษณะของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาคนำไฟฟ้า	84
รูปที่ 4.17 ลักษณะฟิล์ม PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน (A) ไม่ผสมอนุภาคนำไฟฟ้า (B) ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) 4%wt. และ (C) GP/P(Py-co-FPy) composite 4%wt.	84
รูปที่ 4.18 ปฏิกริยาทั่วไปสำหรับการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน	85
รูปที่ 4.19 ปฏิกริยาการสังเคราะห์เทอร์โมเซตพอลิยูรีเทนโดยใช้ Acrylic AC-333 เป็นพอลิออล และ Desmodure N-3300 เป็นไดไอโซไซยาเนต	86
รูปที่ 4.20 ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสม อนุภาค (Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ	87
รูปที่ 4.21 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิ ยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณ ต่างๆ.....	90
รูปที่ 4.22 DSC เทอร์โมแกรมของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Tg) และอุณหภูมิหลอมเหล็ก (Tm) ที่ทำให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co- FPy) ปริมาณต่างๆ.....	91
รูปที่ 4.23 เทอร์โมแกรมของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Tg) และอุณหภูมิหลอมเหล็ก (Tm) ที่ทำ การให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค GP/P(Py-co- FPy) composite ปริมาณต่างๆ	92

- รูปที่ 4.24 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ 93
- รูปที่ 4.25 อุณหภูมิหลอมเหล็ก (T_m) ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ 95



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พอลิเมอร์โดยทั่วไป Polyethylene terephthalate (PET), Polyvinyl chloride (PVC) หรือ Polycarbonate (PC) มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า ซึ่งจะส่งผลให้ประจุไฟฟ้าเกิดการสะสมอยู่บนพื้นผิว ทำให้บรรจุภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิเมอร์เหล่านี้ เกิดปัญหาการปะทุของไฟฟ้าสถิต ระหว่างกระบวนการผลิต การขนส่ง ตลอดจนการนำไปใช้งาน [1] โดยเฉพาะหากนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ก็จะส่งผลให้อุปกรณ์เหล่านั้นเสียหายได้ ดังนั้นวัสดุที่นำมาผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จำเป็นต้องมีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต (Static dissipative) ป้องกันการสะสมไฟฟ้าสถิตบนพื้นผิวได้ดี โดยทั่วไปแล้ว วัสดุเหล่านี้มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว (Surface resistivity) อยู่ในช่วง 10^5 ถึง 10^{11} Ω /Square แนวทางทั่วไปในการปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ คือการผสมสารตัวเติมนำไฟฟ้า (Conductive fillers) ไม่ว่าจะเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductors) โลหะนำไฟฟ้า (Conductive metals) หรือคาร์บอนแบล็ก (Carbon black) เป็นต้น ซึ่งต้องมีการเติมสารเติมแต่งเหล่านี้ในปริมาณมาก และต้องใช้เทคนิคที่ยุ่ยากในการทำให้เกิดการกระจายตัวได้ดี เพื่อไม่ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของพลาสติกกลดน้อยลง แนวทางการแก้ปัญหาอีกวิธีหนึ่งคือ การใช้สารเคลือบผิวที่มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต เคลือบลงบนพลาสติกที่ต้องการ [2]

พอลิยูรีเทนมีสมบัติป้องกันการดูดซับน้ำที่ดี มีความยืดหยุ่นสูงจึงทนทานต่อการหักงอ ทนต่อแรงขีดถูและสารเคมีได้ดี ซึ่งสมบัติเหล่านี้เหมาะสมในการนำมาเป็นวัสดุเคลือบผิว พอลิยูรีเทนจึงนิยมนำมาใช้ในงานเคลือบผิววัสดุอย่างกว้างขวาง [3] ข้อเสียของฟิล์มพอลิยูรีเทนคือเป็นฟิล์มที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า ดังนั้นวัตถุประสงค์ในงานวิจัยนี้คือการพัฒนาฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนให้มีสมบัติกระจายประจุไฟฟ้าสถิตดีขึ้น

ในการศึกษาวิจัยนี้มุ่งเน้นการสังเคราะห์สารเติมแต่งพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ผสมกับอนุภาคกราฟีนที่มีค่าการนำไฟฟ้าดีในรูปของพอลิเมอร์คอมพอสิต โดยอาศัยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน [4] เพื่อให้ได้อนุภาคกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์

คอมพอสิตขนาดเล็กเกิดการกระจายตัวได้ดีในสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน อนุภาคคอมพอสิตจะสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนได้มากขึ้น และกระจายตัวกันอย่างหนาแน่น [5-7] จึงคาดว่าฟิล์มพอลิยูรีเทนมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่สูงมากขึ้น สามารถกระจายประจุไฟฟ้าสถิตได้ดีขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เตรียมอนุภาคคอมพอสิตของกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ เพื่อใช้เป็นสารเติมแต่งเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าในฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนให้มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต (Static dissipative)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

โครงการวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก

1. การสังเคราะห์อนุภาคของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ และอนุภาคของกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์คอมพอสิต ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันเปรียบเทียบกับเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

2. การเตรียมฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมด้วยอนุภาคพอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ และอนุภาคของกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์คอมพอสิต บนพลาสติก PET เพื่อศึกษาสมบัติความต้านทานไฟฟ้า

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้เทคนิคที่เหมาะสมในการสังเคราะห์อนุภาคพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ และกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์คอมพอสิต เพื่อนำไปผสมในฟิล์มเคลือบพอลิยูรีเทนที่มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิตได้ดีขึ้น

บทที่ 2

เอกสาร ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุป้องกันการสะสมประจุไฟฟ้าสถิต (Electrostatic material)

การเกิดไฟฟ้าสถิต (Electrostatic charging) เกิดจากการถ่ายเทประจุหลังจากการสัมผัสกันระหว่างพื้นผิววัสดุ 2 ชนิดที่ไม่สามารถถ่ายเทอิเล็กตรอนหรือประจุไฟฟ้าลบจากจุดหนึ่งไปอีกจุดหนึ่งได้ หรือเรียกว่าเกิดปรากฏการณ์ “Triboelectric effect” [2] เช่นเดียวกับการทดลองของเทเลส (Thales) นักวิทยาศาสตร์ชาวกรีก ที่พบว่าหากนำแท่งอำพันมาถูกับผ้าขนสัตว์จะทำให้ผ้าขนสัตว์สามารถดูดอนุภาคเล็กๆได้ ทั้งนี้เพราะเมื่อผิวของวัสดุ 2 ชนิดสัมผัสกัน ทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านรอยต่อในทิศทางทั้งสองด้านของวัสดุ แต่เมื่อแยกวัสดุทั้งสองออกจากกัน ทำให้อิเล็กตรอนถูกจับอยู่ต่างขั้ว ส่งผลให้เกิดประจุทางไฟฟ้าสถิต (Static charge) โดยมีทิศทางตรงกันข้าม [8] ตัวอย่างเหตุการณ์ที่พบในชีวิตประจำวัน เช่น การเกิดประจุไฟฟ้าเมื่อขึ้นส่วนพลาสติกที่มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าเคลื่อนที่สัมผัสกับเครื่องจักร ซึ่งการสะสมของไฟฟ้าสถิตเป็นเหตุการณ์ที่ไม่พึงประสงค์และไม่ต้องการให้เกิดขึ้นในโรงงานต่างๆ [2] เพราะหลังจากเกิดไฟฟ้าสถิตจนมีประจุสะสมในระดับหนึ่งแล้ว วัสดุสามารถปลดปล่อยประจุเหล่านั้นไปยังบริเวณหรือวัสดุอื่นที่มีประจุต่ำกว่าได้ ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมที่มีแก๊สหรือของเหลวไวไฟในโรงงาน สำหรับชิ้นส่วนคอมพิวเตอร์หรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ก็เช่นกัน การสะสมประจุเป็นสิ่งที่อันตรายยิ่ง เพราะวงจรไฟฟ้าในปัจจุบันได้ถูกออกแบบให้มีความเร็วสูง ใช้กำลังไฟฟ้าต่ำ มีขนาดเล็กและอยู่ชิดกับวงจรอื่นมากขึ้น ดังนั้นการถ่ายเทประจุระหว่างวัสดุที่มีศักย์ไฟฟ้าแตกต่างกันอย่างทันทีทันใด ก็สามารถทำลายวงจรคอมพิวเตอร์หรืออุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กได้แล้ว [9] ในบางครั้งอาจทำให้เกิดปัญหาในระหว่างกระบวนการและการนำผลิตภัณฑ์ไปใช้งาน โดยเฉพาะเมื่อต้องการผลิตเส้นใยและฟิล์มที่มีลักษณะบาง โดยปัญหาที่เกิดขึ้นได้แก่ การสะสมของฝุ่น การเกาะติดของเสื้อผ้า การช็อก การระเบิด และการบรรจุหีบห่อ เป็นต้น [8] สำหรับงานบรรจุภัณฑ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จำเป็นต้องให้พื้นผิวของวัสดุที่นำมาใช้เป็นวัสดุที่มีสภาพความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวอยู่ในช่วง 10^5 ถึง 10^{11} Ω/Square เพื่อให้มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต [10] ซึ่งความต้านทานดังกล่าวเป็นสมบัติที่อยู่ระหว่างวัสดุตัวนำและฉนวนไฟฟ้า

ดังรูป 2.1

Conductive material	Semi-conductive material	Dissipative material	Anti-static material	Insulating material
$10^{-1}\Omega$	$10^5\Omega$	$10^9\Omega$	$10^{12}\Omega$	$>10^{12}\Omega$

รูปที่ 2.1 ความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวของวัสดุที่มีสมบัติทางไฟฟ้าต่างๆ [11]

วัสดุโดยทั่วไปที่มีโครงสร้างนำไฟฟ้าได้ อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นสามารถแพร่กระจายประจุลงสู่พื้นดินได้ แต่อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ประเภทสารอินทรีย์ที่นิยมนำมาใช้สำหรับงานบรรจุภัณฑ์ เช่น PET PVC หรือ PC เป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้า (Non-conductors) หรือมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulator) จึงยึดประจุอยู่บนพื้นผิวเป็นเวลานาน ทั้งนี้ประจุไฟฟ้าสถิตบนพลาสติกอาจเกิดขึ้นได้โดยเหตุการณ์ต่อไปนี้ (1) ในระหว่างการแยกออกจากแม่พิมพ์หรืออุปกรณ์ในกระบวนการอื่น (2) แรงแเสียดทานที่เกิดขึ้นในระหว่างการผลิตหรือการใช้งาน (3) การระเหยน้ำออกจากผิววัสดุ [8]

สำหรับแนวทางในการลดปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้หลากหลายแนวทาง ทั้งการแก้ไขสถานะในกระบวนการผลิตโดยการทำให้อากาศเกิดการแตกตัวและทำให้เกิดประจุไฟฟ้าสถิตที่เป็นกลาง เช่น ในการผลิตสิ่งทอจำเป็นต้องทำให้อากาศชื้นเพื่อให้ผิวของเส้นใยนำไฟฟ้าได้มากขึ้น หรือการปรับปรุงพื้นผิวของวัสดุให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้ามากขึ้น [8] โดยแนวทางทั่วไปที่นิยม คือการใช้สารป้องกันไฟฟ้าสถิต (Antistatic agents) เดิมเข้าไปในเนื้อของวัสดุ (Bulk) หรือการเคลือบผิวของวัสดุ (Surface coating) สารป้องกันไฟฟ้าสถิตโดยทั่วไปจะเป็น สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ประเภทสายโซ่ยาวของสารอะลิฟาติกเอมีนและเอไมด์ (Long-chain aliphatic amines and amides) เช่น เอทอกซีเลทเต็ด เอสเทอร์ (Ethoxylated esters) สบู่แอมโมเนียมชนิดจตุรภูมิ (Quaternary ammonium salt) เอสเทอร์ของกรดฟอสฟอริก (Esters of phosphoric acid) กรดพอลิซัลโฟนิค (Polysulfonic acids) หรือ พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol) และกลีเซอรอล (Glycerol) เป็นต้น [2] โดยกลไกการทำงานของสารป้องกันไฟฟ้าสถิตชนิดสารลดแรงตึงผิวนี้ สามารถทำงานได้เมื่อมีความชื้นในอากาศโดยรอบค่อนข้างสูง เนื่องจากสารป้องกันไฟฟ้าสถิตชนิดนี้มีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) จึงดูดซับน้ำจากอากาศและสร้างผิวชื้น ทำให้สิ่งเจือปนที่เป็นไอออนสามารถนำไฟฟ้าได้ [8] ดังนั้นข้อเสียของสารป้องกันไฟฟ้าสถิตชนิดนี้คือ ค่าความต้านทานเชิงพื้นผิวของวัสดุมีค่าไม่คงที่และขึ้นอยู่กัปริมาณความชื้นในอากาศ ในสภาวะอากาศแห้งค่าความต้านทานเชิงพื้นผิวมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจนทำให้วัสดุไม่มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต อย่างไรก็ตามสารป้องกันไฟฟ้าสถิตชนิดนี้ยังมีการใช้งานอยู่ทั่วไปสำหรับงานที่ไม่ได้มีความรุนแรงมากนัก เพราะสารเหล่านี้มี

ราคาถูก [2] นอกจากนี้วิธีการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์ สามารถทำได้โดยการผสมสารตัวเติมนำไฟฟ้า ซึ่งสารตัวเติมนำไฟฟ้าที่นิยมใช้มีอยู่ 4 กลุ่มหลักๆ ได้แก่

2.1.1 ผงโลหะ

ผงโลหะ เป็นวัสดุประเภทนำไฟฟ้าสูงๆ เมื่อเติมลงไปเนื้อพอลิเมอร์ จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าและค่าการนำความร้อนของพอลิเมอร์สูงขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่เนื่องจากผงโลหะมีอนุภาคขนาดค่อนข้างใหญ่ ดังนั้นการเติมผงโลหะเหล่านี้ลงไปจึงส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ ผงโลหะที่นิยมนำมาใช้ในการปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าของวัสดุ ได้แก่ ผงเงิน ผงทองแดง และผงอะลูมิเนียม แต่เนื่องจากผงเงินมีราคาค่อนข้างแพง ส่วนผงทองแดงก็จัดว่าเป็นพิษที่รุนแรงสำหรับพอลิเมอร์ เพราะทำให้พอลิเมอร์บางชนิดเกิดการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ด้วยเหตุนี้ ผงอะลูมิเนียมจึงดูเหมือนจะเป็นทางเลือกที่เหมาะสมสำหรับการนำมาใช้ในการปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าและค่าการนำความร้อนของพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตาม การใช้ผงอะลูมิเนียมเป็นสารตัวเติมอาจส่งผลทำให้สมบัติการต้านไฟของพอลิเมอร์ด้อยลง นอกจากผงอะลูมิเนียมแล้ว ในบางกรณียังมีการนำเอาผงใยเหล็ก (Steel wool) ไปใช้ในการปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของโพลิเมอร์ชนิดอื่นอีกด้วย [12] นอกจากนี้ข้อเสียอีกประการหนึ่งของการนำโลหะมาใช้เป็นวัสดุนำไฟฟ้า คือ ต้องขึ้นรูปที่อุณหภูมิและความดันสูง ไม่ทนทานต่อการกัดกร่อนของสารเคมี มีน้ำหนักมาก และมีราคาค่อนข้างสูง [9]

2.1.2 พลาสติกไซเซอร์

พลาสติกไซเซอร์ โดยทั่วไปมีหน้าที่ในการปรับปรุงสมบัติการไหลตัวและการยึดหยุ่นของพอลิเมอร์ ช่วยให้กระบวนการผลิตและการขึ้นรูปง่ายขึ้น พลาสติกไซเซอร์ในกลุ่มที่มีความเป็นขั้วสูงนอกจากจะช่วยทำให้พอลิเมอร์นิ่มและมีกระบวนการผลิตที่ง่ายขึ้นแล้ว ยังสามารถช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าให้แก่พอลิเมอร์ได้อีกด้วย โดยทำหน้าที่เสมือนเป็นสารป้องกันการเกิดไฟฟ้าสถิตชนิดสารลดแรงตึงผิว ตัวอย่างที่สำคัญของพลาสติกไซเซอร์ที่มีความเป็นขั้วสูงเหล่านี้ ได้แก่ พอลิอีเทอร์ และพอลิอีเทอร์-โพลิอีเทอร์ เป็นต้น อย่างไรก็ตาม พลาสติกไซเซอร์ในกลุ่มนี้มีความเป็นขั้วสูง จึงเหมาะสมที่จะใช้ผสมกับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วสูงเท่านั้น ทำให้เกิดข้อจำกัดในการผสมไม่สามารถใช้ผสมกับพอลิเมอร์ที่มีขั้วต่ำ เช่น Polyethylene (PE) หรือ Polypropylene (PP) ได้ [12]

2.1.3 เขม่าดำ หรือคาร์บอนแบล็ก

เขม่าดำเป็นสารตัวเติมที่นำความร้อนและนำไฟฟ้าได้ดี เพราะเขม่าดำมีโครงสร้างเป็นกราฟไฟต์ที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตรต่ำมาก คือประมาณ 10^{-3} - 10^{-4} โอห์ม-เซนติเมตร ดังนั้นการเติมเขม่าดำลงไปในพอลิเมอร์นอกจากจะส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์แล้ว ยังส่งผลทำให้พอลิเมอร์มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าการนำไฟฟ้าอันเนื่องมาจากเขม่าดำนั้นจะแปรผันโดยตรงกับตัวแปรต่างๆ ดังนี้ ขนาดของอนุภาคปฐมภูมิ (พื้นที่ผิวจำเพาะ) โครงสร้างและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ลักษณะทางพื้นผิวหรือหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนเขม่าดำ ปริมาณของเขม่าดำและระดับการแตกตัวของเขม่าดำ เป็นต้น [12] โดยเขม่าดำที่นำมาใช้งานในปัจจุบันมีทั้งการเติมเขม่าดำเกรดต่างๆ ไป เช่น N330 N550 หรือ N660 และเขม่าดำเกรดพิเศษที่พัฒนาเพื่อจุดประสงค์ในการปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าของยางโดยเฉพาะ เรียกเขม่าดำเกรดนี้ว่า “เขม่าดำเกรดนำไฟฟ้า (Conductive carbon black)” ตัวอย่างที่สำคัญของเขม่าดำเกรดนำไฟฟ้าในเชิงพาณิชย์ ได้แก่ Ketjenblack Vulcan XC72 และ Vulcan 3H เป็นต้น

ข้อเสียของเขม่าดำ คือ การมีแนวโน้มการจับตัวกันรวมเป็นกลุ่มก้อน (Aggregation) ส่งผลให้ขนาดอนุภาคเขม่าดำใหญ่ขึ้นและเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ลดลง และที่สำคัญสีดำของเขม่าดำทำให้สมบัติทางแสงของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้ยังก่อให้เกิดปัญหาการเกิดฝุ่นละอองที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพและส่งผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมที่ไม่เหมาะกับการทำงานอีกด้วย [13]

นอกจากเขม่าดำเกรดต่างๆ ที่กล่าวมาข้างต้นแล้ว ได้มีการพัฒนาเขม่าดำชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างเป็นท่อกลวงยาว ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเพียงแค่ว่า 1.2-1.4 นาโนเมตร เท่านั้น แต่อาจมีความยาวของท่อในระดับสเกลของมิลลิเมตร เรียกเขม่าดำชนิดใหม่นี้ว่า “เขม่าดำนาโนทิวป์ (Nanotube carbon black)” ซึ่งถ้าหากเขม่าดำมีโครงสร้างเป็นท่อกลวงชั้นเดียว ก็เรียกเขม่าดำชนิดนี้ว่า “Single walled carbon nanotube” แต่ถ้าเขม่าดำมีโครงสร้างเป็นท่อกลวงหลายๆ ท่อวางซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยท่อเล็กซ้อนอยู่ภายในท่อใหญ่ ก็จะเรียกเขม่าดำชนิดนี้ว่า “Multiple walled carbon nanotube” เขม่าดำชนิดนี้มีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วง 1.33-1.40 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตรต่ำมากคือประมาณ 10^{-4} โอห์ม-เซนติเมตร เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นท่อกลวง เขม่าดำชนิดนี้จึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับเขม่าดำเกรดอื่นๆ ซึ่ง

ส่วนใหญ่มักจะมีโครงสร้างเป็นรูปทรงกลมตัน (Solid sphere) ด้วยเหตุนี้การเติมเขม่าดำชนิดนี้ลงไปในพอลิเมอร์ จึงนอกจากจะส่งผลดีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์แล้ว ยังทำให้พอลิเมอร์มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นอย่างมากอีกด้วย [12, 13] แต่เนื่องจากเขม่าดำชนิดนาโนทิวป์นี้มีราคาแพง จึงยังไม่นำมาประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลายมากนัก

ในปี พ.ศ. 2547 ไกม์และโนโวเซลอฟ สามารถคิดค้นและสร้างเขม่าดำชนิดใหม่ล่าสุด ซึ่งเป็นกราฟีนที่มีความหนาเพียงอะตอมเดียวได้สำเร็จ มีความเสถียรมาก และเรียกวัสดุนี้ว่า "กราฟีน (Graphene)" การค้นพบนี้ทำให้ไกม์และโนโวเซลอฟได้รางวัลโนเบลในปี 2010 ที่ผ่านมา [14] โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า มีการนำเขม่าดำคาร์บอนนาโนทิวป์และกราฟีนมาเป็นสารตัวเติมเพื่อช่วยเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าให้กับพอลิเมอร์ แต่ทั้งนี้ ด้วยลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์ และกราฟีนที่มีอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโน มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ส่งผลให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกัน (Agglomeration) เป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และเป็นข้อจำกัดในความสามารถของการกระจายตัว (Dispersion) ของเขม่าดำ คาร์บอนนาโนทิวป์ และกราฟีนในพอลิเมอร์เมทริกซ์ (Polymer matrix) และความเข้ากันได้ (Compatible) กับชนิดของพอลิเมอร์เมทริกซ์ [13]

2.1.4 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymers หรือ Conductive polymers)

พอลิเมอร์นำไฟฟ้า หมายถึงพอลิเมอร์ที่มีสมบัติการนำไฟฟ้า ซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมีเชิงโมเลกุล มีการจัดเรียงอิเล็กตรอน แบบพายอิเล็กตรอนคอนจูเกต (π -electron conjugation) คือมีพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่อย่างต่อเนื่อง ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ตลอดสายโซ่ได้อย่างสะดวก นั่นคือเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยโครงสร้างโมเลกุล เป็นพอลิเมอร์ที่มีความน่าสนใจมากที่สุด เพราะเป็นสารอินทรีย์ที่มีคุณสมบัตินำไฟฟ้าและมีสมบัติการเปล่งแสงเหมือนโลหะหรือสารกึ่งโลหะ แต่ยังคงขึ้นรูปได้เหมือนพอลิเมอร์ ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดต่อไป [9] ปัจจุบันพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆอย่างมากมาย เช่น แบตเตอรี่ชนิดที่สามารถอัดประจุไฟซ้ำได้ (Rechargeable battery) ตัวเก็บประจุ (Capacity) อิเล็กโตรโครมิก (Electrochromic) แอลอีดี (Light emitting diodes: LED) และตัวตรวจวัด (Sensor) เป็นต้น [15]

ข้อดีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่เหนือกว่าโลหะในการนำมาผสมกับพลาสติก คือพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีความหนาแน่นต่ำมาก ประมาณ $1.1-1.3 \text{ g/cm}^3$ เมื่อเทียบกับโลหะ เช่น ทองแดง มีความหนาแน่นสูงประมาณ 8.9 g/cm^3 ทำให้วัสดุเชิงประกอบที่ได้มีน้ำหนักเบาเมื่อมีขนาดเท่ากันและไม่มีปัญหาเรื่องการกัดกร่อน นอกจากนี้พอลิเมอร์นำไฟฟ้ายัง

สามารถนำมาปรับปรุงสมบัติเพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ ทำให้ไม่เกิดปัญหาเรื่องความสม่ำเสมอของสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี และสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเชิงประกอบนั้น [10]

2.2 การจำแนกวัสดุตามความสามารถในการนำไฟฟ้า

เราสามารถจัดประเภทของวัสดุตามระดับความสามารถในการนำไฟฟ้าได้เป็น 3 กลุ่ม คือ วัสดุนำไฟฟ้า (Conductive materials) วัสดุกึ่งตัวนำ (Semi-conductive materials) และ วัสดุฉนวน (Insulating materials) ดังรูปที่ 2.2

	Conductivity (S/cm)	Materials
Metallic conductors	10^6	Copper
	10^4	Iron
	10^2	Graphite
	10^0	Bismuth
Semi-conductors	10^0	Indium/Antimony
	10^{-2}	Gallium/Arsenic
	10^{-4}	Germanium
	10^{-6}	Silicon
	10^{-8}	
Isolators	10^{-10}	Glass
	10^{-12}	
	10^{-14}	Diamond
	10^{-16}	Sulfur
	10^{-18}	Polyethylene
	10^{-18}	Polystyrene
	10^{-20}	Teflon® Quartz

Conjugated polymers

รูปที่ 2.2 ความสามารถในการนำไฟฟ้าของวัสดุฉนวนกึ่งตัวนำและวัสดุนำไฟฟ้า [2]

2.2.1 วัสดุนำไฟฟ้า (Conductive materials)

คือวัสดุที่มีการนำไฟฟ้าสูงกว่า 10^2 S/cm หรือมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตรต่ำกว่า 10^4 โอห์ม-เซนติเมตร วัสดุในกลุ่มนี้มี อิเล็กตรอนเป็นตัวนำประจุ (Charge carrier) ที่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ทำให้วัสดุชนิดนี้สามารถนำไฟฟ้าได้ดี อิเล็กตรอนสามารถไหลผ่านพื้นผิวหรือปริมาตรของเนื้อวัสดุได้ง่าย ประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจึงไหลไปสู่พื้นดินหรือ

วัสดุนำไฟฟ้าอื่นๆ ที่มาสัมผัสหรืออยู่ใกล้กับวัสดุชนิดนี้ได้ ตัวอย่างที่สำคัญของวัสดุในกลุ่มนี้ได้แก่ โลหะชนิดต่างๆ เช่น เหล็ก ทองแดง เงิน ทองเหลือง เป็นต้น [12, 16]

โดยรูปแบบทั่วไปของแถบพลังงาน (Energy-band model) สำหรับวัสดุนำไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.3 เมื่อค่า E_g คือพลังงานอย่างน้อยที่สุดที่ต้องจ่ายเข้าไปให้กับวัสดุเพื่อให้ อิเล็กตรอนสามารถกระโดดจากชั้นแถบเวเลนซ์ (E_v : Valance band) ไปสู่แถบการนำไฟฟ้า (E_c : Conduction band) [17, 18]

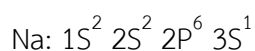
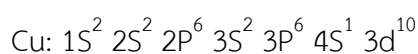


รูปที่ 2.3 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุนำไฟฟ้า

การนำไฟฟ้าของวัสดุมีพฤติกรรมแตกต่างกันทั้งนี้เป็นผลจากการจัดเรียงตัวของ อิเล็กตรอนเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น ดังนี้

(1) การจัดเรียงตัวแบบ Partial filled

ในที่นี้อธิบายจากกลไกการนำไฟฟ้าของทองแดง (Copper: Cu) และ โซเดียม (Sodium: Na) ซึ่งมีเลขอะตอม (Atomic number) เท่ากับ 29 และ 11 ตามลำดับ โดยมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่างๆ ดังนี้ [16]



เมื่อพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของ Cu และ Na แล้ว จะสังเกตได้ว่า เวเลนซ์อิเล็กตรอน มีการจัดเรียงตัวแบบ Partial filled โดยลักษณะ Energy-band model ของวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนวงนอกสุดแบบ Partial filled [16, 17] ดังรูปที่ 2.4

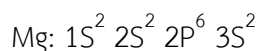


รูปที่ 2.4 ลักษณะ Energy-band model ของวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนวงนอกสุดแบบ Partial filled

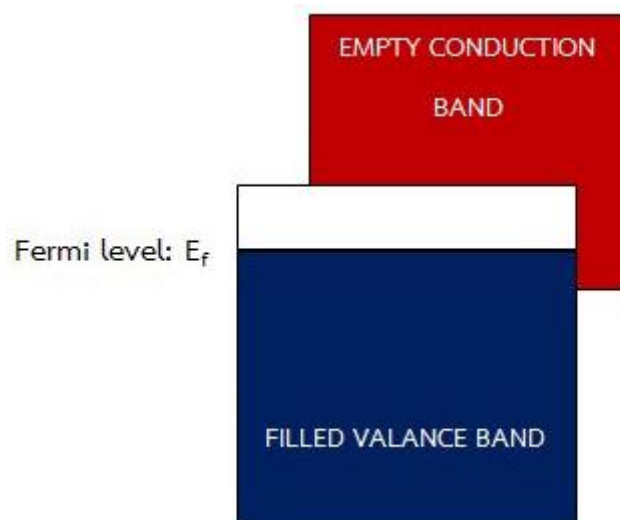
จากรูปที่ 2.4 จะเห็นได้ว่า ทองแดงสามารถนำไฟฟ้าได้เนื่องจากเมื่อให้กระแสไฟฟ้าเข้าไปอิเล็กตรอนจะกระโดดจากชั้นแถบเวเลนซ์ (Valance band) เดียวกัน โดยไม่จำเป็นต้องกระโดดไปสู่ชั้นแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) นั่นคือ กระโดดแค่ชั้น Fill states ไปสู่ชั้น Empty state ในแถบเวเลนซ์ (Valance band) เดียวกัน ดังนั้นวัสดุประเภทนี้จึงใช้พลังงานน้อยมากในการกระตุ้นให้สามารถนำไฟฟ้าได้ นั่นคือใช้พลังงานเพียงแค่ 10-13 eV [17, 18]

(2) การจัดเรียงตัวแบบ Full filled

ตัวอย่างกลไกการนำไฟฟ้าของแมกนีเซียม (Magnesium: Mg) ซึ่งมีเลขอะตอม (Atomic number) เท่ากับ 12 โดยมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออบิทัลดังนี้ [16]



เมื่อพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออบิทัลของ Mg แล้วจะสังเกตได้ว่า เวเลนซ์อิเล็กตรอน มีการจัดเรียงตัวแบบ Full filled โดยลักษณะ Energy-band model ของวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนวงนอกสุดแบบ Full filled [16, 17] ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ลักษณะ Energy-band model ของวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนวงนอกสุดแบบ Full filled

จากรูปที่ 2.5 จะเห็นว่า ชั้นแถบเวเลนซ์ (Valance band) กับชั้นแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) เกิดการซ้อนทับกัน (Overlap) ดังนั้นวัสดุประเภทนี้จึงใช้พลังงานน้อยมากในการทำให้อิเล็กตรอนกระโดดจากชั้นแถบเวเลนซ์ (Valance band) ไปสู่แถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) เพื่อกระตุ้นให้เกิดการนำไฟฟ้า [17, 18]

2.2.2 วัสดุกึ่งตัวนำ (Semi-conductive materials)

หมายถึงวัสดุที่มีการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วงระหว่าง 10^{-12} - 10^{-4} S/cm หรือมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตรอยู่ในช่วง 10^4 - 10^{11} โอห์ม-เซนติเมตร โดยปกติวัสดุกึ่งตัวนำ มีพฤติกรรมเหมือนวัสดุฉนวนไฟฟ้า ซึ่งไม่ยอมให้กระแสผ่านไหลผ่านได้ง่ายเท่ากับวัสดุนำไฟฟ้าในสภาวะปกติ แต่ในสภาวะที่มีการกระตุ้นด้วยพลังงาน วัสดุกึ่งตัวนำจะสามารถนำไฟฟ้าได้ รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้า [16, 17] ดังรูปที่ 2.6



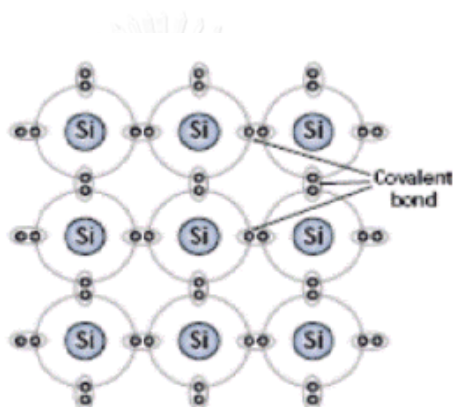
รูปที่ 2.6 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้า

การแบ่งชนิดของวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ประเภท คือ

2.2.2.1 สารกึ่งตัวนำโดยกำเนิด (Intrinsic semiconductor)

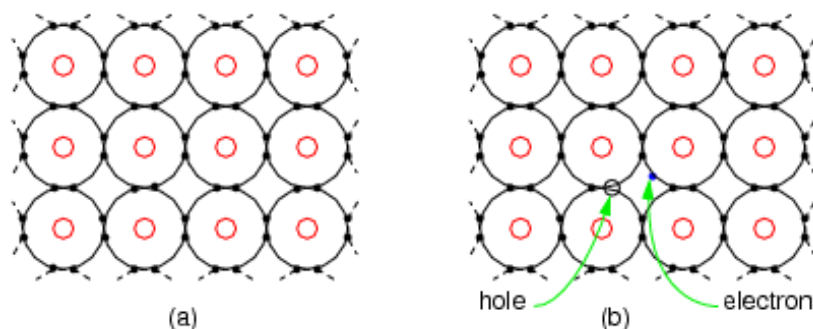
เป็นวัสดุที่นำไฟฟ้าได้โดยเนื้อแท้ของมันเอง เช่น ซิลิคอน (Silicon) ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งที่ยิยมใช้ในการผลิต Diode transistor และ IC เป็นต้น

ตัวอย่างกลไกการนำไฟฟ้าของซิลิคอน (Silicon: Si) ซึ่งมีเลขอะตอม (Atomic number) เท่ากับ 14 โดยมีลักษณะภาพจำลองพันธะของอะตอม Si ดังรูปที่ 2.7 และมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออบิทัลดังนี้ [16, 17]



รูปที่ 2.7 ภาพจำลองพันธะโควาเลนต์ของอะตอม Si หนึ่งอะตอม [19]

เมื่อพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนในออบิทัลของ Si ดังรูปที่ 2.7 จะสังเกตเห็นว่า เวเลนซ์อิเล็กตรอน มีค่าเท่ากับ 4 โดยการนำไฟฟ้าของ Silicon wafer เมื่อให้พลังงานเข้าไป อิเล็กตรอนจะหลุดออกมาทำให้เกิดเป็นโฮล (Hole) หรือประจุบวกเกิดขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนในตำแหน่งอื่นเข้ามาแทนที่ ส่งผลให้เกิดโฮลใหม่ขึ้นเรื่อยๆ ทำให้ทิศทางของกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมีทิศทางเดียวกับโฮล แต่ตรงข้ามกับอิเล็กตรอน โดยลักษณะกลไกการเกิดโฮลของวัสดุกึ่งตัวนำโดยกำเนิด [16, 17] แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ลักษณะกลไกการเกิดโฮลของวัสดุกึ่งตัวนำโดยกำเนิด

(a) เป็นพันธะของอะตอม Si บริสุทธิ์ (b) เป็นการเกิดตัวนำประจุ (Charge carrier) [20]

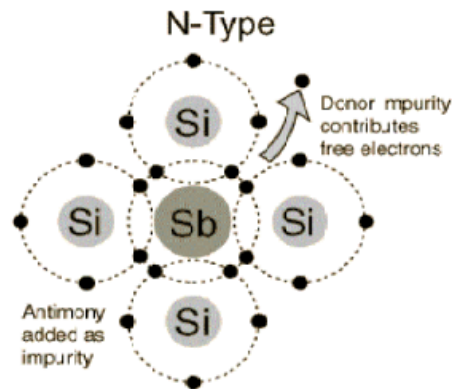
โดยรูปแบบ Energy-band model สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าโดยกำเนิด แสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่ใช้ในการเกิดพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) จะถูกเติมอยู่ในระดับพลังงาน Valance band ที่ต่ำและเหนือ Valance band ขึ้นไป จะมี Band gap ซึ่งมีค่าประมาณ 1.1 eV และเหนือ Band gap ขึ้นไปจะมีชั้น Conduction band ที่เกือบว่างเปล่าที่อุณหภูมิห้อง เมื่อมีความร้อนเพียงพอที่จะสามารถกระตุ้นอิเล็กตรอนจากชั้น Valance band ไปยังชั้น Conduction band ได้ จะทำให้เกิด Hole ใน Valance band และมีอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นกระโดดข้าม Band gap ไปอยู่ชั้น Conduction band [17, 18]

2.2.2.2 สารกึ่งตัวนำโดยการเติมสารโด๊ป (Extrinsic semiconductor)

เป็นวัสดุที่สามารถเป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าได้โดยการเติมสารที่สามารถนำไฟฟ้าได้ลงไป ซึ่งถือว่าเป็น “Dilute solid solution” ตัวสารที่เติมเข้าไปจะต้องมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนที่ต่างจากตัวทำละลาย (Solvent) โดยตัวถูกละลาย (Solute) จะถูกเติมเข้าไปประมาณ 100-1,000 ppm โดยสารกึ่งตัวนำโดยการเติมสารโด๊ปสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด [16, 17] คือ

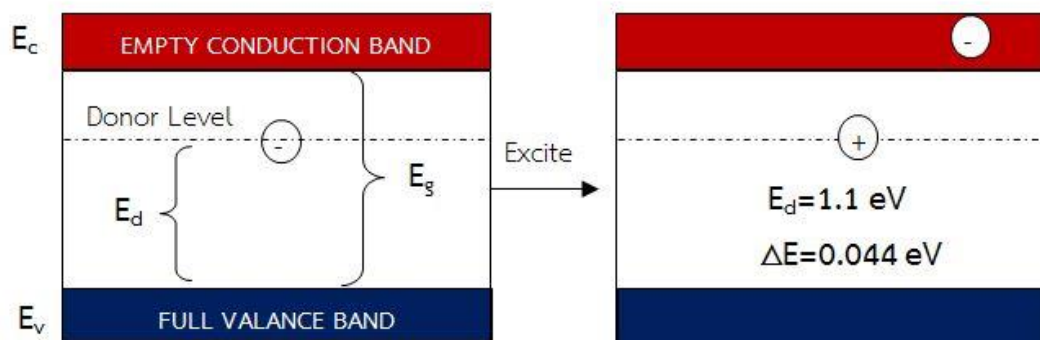
(1) สารกึ่งตัวนำแบบเอ็น (N-Type หรือ Negative type)

เป็นการนำสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์มาผ่านกระบวนการเติมสารเจือปนที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน เท่ากับ 5 หรือห้าตัวหมู่ 5 เช่น N P As Sb และ Bi จำนวนเล็กน้อยเข้าไปแทนที่อะตอมของ Si หรือสารกึ่งตัวนำ เพื่อเตรียมเป็นสารกึ่งตัวนำโดยการเติมสารโด๊ป โดยกระบวนการดังกล่าวเรียกว่า “การโด๊ป (Doping process)” และอะตอมของสารเจือปนที่เติมเข้าไปเรียกว่า “Dopant” [16, 17]



รูปที่ 2.9 โครงสร้างอะตอมซิลิคอนที่ถูกเจือปนด้วยอะตอมพลวง (Antimony) [19]

เมื่อพิจารณาระบบของ Si ที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 4 ซึ่งแต่ละตัวจะไปเกิดพันธะโควาเลนต์กับอะตอมข้างเคียงอีก 4 ตัว และถ้าอะตอมของสารเจือปนเช่น พลวง (Sb) เข้าไปแทนที่อะตอมของ Si ซึ่งจะทำให้ 4 ใน 5 ของเวเลนซ์อิเล็กตรอนนี้เกิดพันธะกับอะตอมของ Si และเหลืออีก 1 อิเล็กตรอนที่ไม่ได้ไปเกิดพันธะใดๆ และเนื่องจากอิเล็กตรอนที่เหลืออยู่นี้จะมีแรงยึดเหนี่ยวกับนิวเคลียสน้อย จึงทำให้อิเล็กตรอนตัวนี้สามารถหลุดออกจากอะตอมของสารเจือปนได้ กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ หรือ Conducting electron [16, 17] ดังรูปที่ 2.9



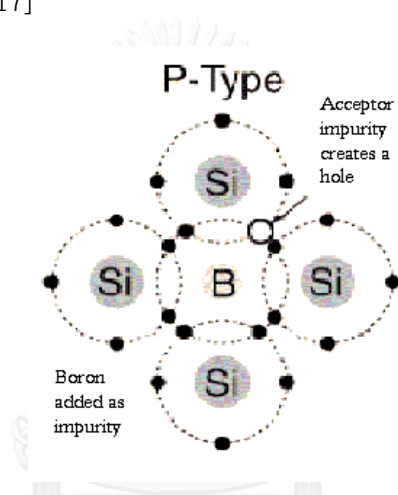
รูปที่ 2.10 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำแบบเอ็น (N-Type)

รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าแบบเอ็น แสดงดังรูปที่ 2.10 ระดับพลังงานของอิเล็กตรอน สามารถอธิบายได้จาก Electron band model โดยอิเล็กตรอนพวกนี้จะเข้าไปอยู่ในระดับพลังงานที่อยู่ใน Band gap เรียกว่า Impurity state ซึ่งระดับพลังงานนี้จะอยู่ต่ำกว่าชั้นของ Conduction band

เล็กน้อย โดยเมื่อให้พลังงานกับวัสดุจะทำให้อิเล็กตรอนใน Impurity state ถูกกระตุ้นได้อย่างง่ายดาย และสามารถข้ามไปใน Conduction band ได้ไม่ยาก ดังนั้นจะเห็นได้ว่าตัวนำประจุหลัก (Major charge carrier) คืออิเล็กตรอน ส่วนตัวนำประจุรอง (Minor charge carrier) คือโฮล [17, 18]

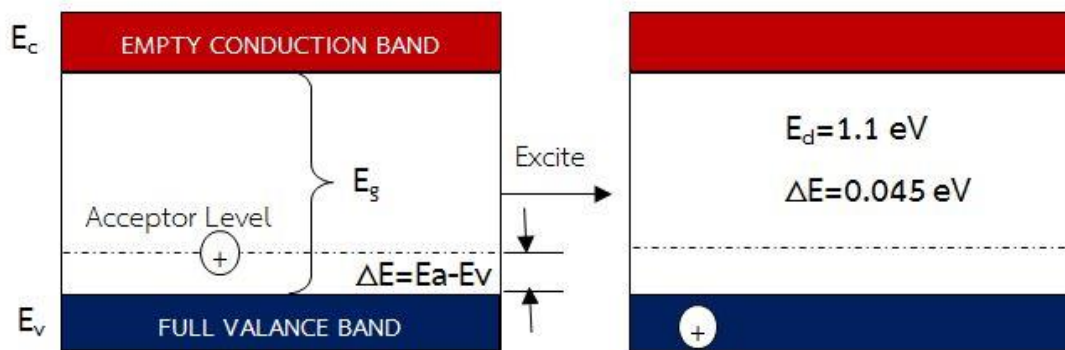
(2) สารกึ่งตัวนำแบบพี (P-Type หรือ Positive type)

เป็นการนำเอาสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์มาผ่านกระบวนการเติมสารเจือปนที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับ 3 หรือธาตุหมู่ 3 เช่น B Al Ga In และ Tl จำนวนเล็กน้อยเข้าไปแทนที่อะตอมของ Si หรือสารกึ่งตัวนำ เพื่อเตรียมเป็นสารกึ่งตัวนำโดยการเติมสารโด๊ป [16, 17]



รูปที่ 2.11 โครงสร้างอะตอมซิลิคอนที่ถูกเจือปนด้วยอะตอมโบรอน (Boron) [19]

เกิดขึ้นเนื่องจากการแทนที่อะตอมของ Si ด้วยอะตอมของสารเจือปนที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอน เท่ากับ 3 เช่น โบรอล (B) โดยอิเล็กตรอนทั้ง 3 ตัวของโบรอนจะไปเกิดพันธะกับอะตอมของ Si นอกจากนี้ยังมีตำแหน่งว่างที่ไม่มีอิเล็กตรอนที่มาจากอะตอมของพวกสารเจือปน ซึ่งเรียกว่า “โฮล (Hole)” โดยโฮลเหล่านี้จะมีแรงยึดเหนี่ยวกับนิวเคลียสน้อยมาก จึงทำให้โฮลสามารถเคลื่อนที่ได้ตามการเคลื่อนที่ของสนามไฟฟ้า [17, 18] ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.12 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุกึ่งตัวนำแบบพี (P-Type)

การเกิดโฮลขึ้นในวัสดุสารกึ่งตัวนำแบบพีสามารถอธิบายได้จากรูปแบบทั่วไปของ Energy-band model ดังรูปที่ 2.12 อะตอมของสารเจือปนจะมีระดับพลังงานอยู่ใน Band gap ซึ่งจะอยู่เหนือระดับของ Valance band เล็กน้อยและมีการให้พลังงานเข้าไป อิเล็กตรอนจากชั้นของ Valance band สามารถถูกกระตุ้นและข้ามไปอยู่ Impurity state ได้ และทิ้งให้มีโฮลเกิดขึ้นมาในชั้นของ Valance band โดยในกรณีนี้สารเจือปนจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) เนื่องจากสามารถรับอิเล็กตรอนได้ ดังนั้นจะเห็นได้ว่าตัวนำประจุหลัก (Major charge carrier) คือ โฮล ส่วนตัวนำประจุรอง (Minor charge carrier) คือ อิเล็กตรอน [17, 18]

2.2.3 วัสดุที่เป็นฉนวน (Insulating material)

คือวัสดุที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงปริมาตรสูงกว่า 10^{11} โอห์ม-เซนติเมตร วัสดุกลุ่มนี้มีตัวนำประจุ (Charge carrier) เป็นอนุภาคที่มีประจุ (Ions) ที่สามารถเคลื่อนที่ได้ลำบาก หรือเคลื่อนที่ได้ไม่อิสระ ทำให้วัสดุในกลุ่มนี้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าต่ำมาก ดังนั้นประจุไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจึงถ่ายเทออกสู่พื้นดินหรือสิ่งแวดล้อมได้น้อยมาก ทำให้เกิดการสะสมของประจุในวัสดุ อันเป็นสาเหตุของการเกิดไฟฟ้าสถิต ตัวอย่างที่สำคัญของวัสดุในกลุ่มนี้ได้แก่ พอลิเมอร์ที่มีความเป็นฉนวนต่าง ๆ เช่น ยางธรรมชาติ (NR) ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) พอลิเอทิลีน (PE) และพอลิโพรพิลีน (PP) เป็นต้น [12]

โดยรูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุฉนวนไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 2.13 ซึ่งประกอบด้วย Valance band ที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็มกับ Conduction band ที่ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่ ทั้งสอง Band นี้จะถูกแยกออกจากกันด้วย Energy gap ที่มีค่าสูง [16, 17]



รูปที่ 2.13 รูปแบบทั่วไปของ Energy-band model สำหรับวัสดุนำไฟฟ้า

โดยอิเล็กตรอนจะล้อมรอบและยึดเกาะกับอะตอมอย่างหนาแน่นด้วยพันธะโควาเลนต์ หรือ ไอออนิก ซึ่งไม่เป็นอิสระทางไฟฟ้า นอกจากนี้จะมีพลังงานที่สูงมากพอมากระตุ้น โดยทั่วไปใช้พลังงานสูงถึง 6-7 eV [17, 21]

2.3 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Electrically conducting polymer)

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็นวัสดุตัวนำไฟฟ้าเพื่อเป็น หนึ่งในอุปกรณ์การสื่อสาร เครื่องใช้ในครัวเรือน ยานพาหนะ รวมถึงเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์และทางการแพทย์ สำหรับโลกในปัจจุบันที่มีความเจริญก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยี เนื่องจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบปิโตรเคมี สามารถขึ้นรูปด้วยพลังงานต่ำ ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมี มีน้ำหนักเบา และราคาไม่สูงนัก ในปัจจุบันมีการนำเอาพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามาประยุกต์ใช้ในหลากหลายกลุ่ม ทั้งกลุ่มที่อาศัยเพียงแค่สมบัตินำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเท่านั้น เช่น แบตเตอรี่ (Battery) ลวดนำไฟฟ้า (Electrically conductive wire) วัสดุป้องกันการสะสมประจุไฟฟ้าสถิต (Electrostatic material) วัสดุป้องกันคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic shielding) กาวนำไฟฟ้า (Conductive adhesive) และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์นำไฟฟ้า เป็นต้น และกลุ่มที่สองนอกจากนำไฟฟ้าแล้วยังต้องการสมบัติที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือ การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพหรือสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ตามการกระตุ้นของกระแสไฟฟ้า (Electroactivity) เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เปล่งแสง (Electroluminescent lamps: EL หรือ Organic light emitting diodes: OLEDs) อิเล็กทรอนิกส์ระดับโมเลกุล (Molecular electronics) กล้ามเนื้อเทียม (Artificial muscles) และเซ็นเซอร์ (Sensors) เป็นต้น [9]

2.3.1 กลไกและหลักการเบื้องต้นของการนำไฟฟ้าในวัสดุ

กระแสไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของประจุไฟฟ้า ซึ่งประจุไฟฟ้าสามารถเคลื่อนที่ได้ในตัวกลางหลายๆชนิด เรียกตัวกลางที่มีสมบัติยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้ว่า “ตัวนำไฟฟ้า” ในขณะที่มีกระแสไฟฟ้าไหลในตัวนำนั้น แสดงว่ามีการนำไฟฟ้า โดยการนำไฟฟ้าในวัสดุนั้นเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของตัวพาประจุ (Charge carriers) โดยตัวพาประจุในวัสดุอาจจะเป็นอิเล็กตรอน สำหรับวัสดุจำพวกตัวนำ เช่น โลหะ หรือโพซิทีฟโฮล (Positive holes) สำหรับวัสดุที่เป็นกึ่งตัวนำ และอนุภาคที่มีประจุ (Ions) สำหรับวัสดุที่เป็นฉนวน เช่น เซรามิก [22] ซึ่งหากเราป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุ โดยปกติแล้วจะเกิดปรากฏการณ์อยู่ 2 แบบคือ

แบบที่ 1: ถ้าป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุแล้วเอากระแสไฟฟ้าออกแล้วพบว่าประจุที่อยู่ในวัสดุสามารถเคลื่อนที่ได้และหยุดนิ่งไม่ย้อนกลับเมื่อเอากระแสไฟฟ้าออก เราจะเรียกวัสดุดังกล่าว “ตัวนำไฟฟ้า (Electrical conductors)” [16, 18, 21]

แบบที่ 2: ถ้าป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุแล้วเอากระแสไฟฟ้าออกแล้วพบว่าประจุที่อยู่ในวัสดุสามารถเกิดการย้อนกลับอย่างสมบูรณ์ เมื่อเอากระแสไฟฟ้าออก เราจะเรียกวัสดุดังกล่าว “ฉนวนไฟฟ้า (Insulators) หรือนำไฟฟ้าต่ำ (Dielectrics)” [16, 18, 21]

เมื่อนำพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วต่ำหรือพอลิเมอร์ที่อยู่ในโมเลกุลมีเฉพาะพันธะโคเวเลนต์ที่ปราศจากความเป็นขั้วไปไว้ภายใต้สนามไฟฟ้า เช่น ระหว่างแผ่นประจุบวกลบของเครื่องควมแน่นไฟฟ้า สนามไฟฟ้าดังกล่าวจะเหนี่ยวนำทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่ไปหาแผ่นประจุบวกทันที (Instantaneous electron shift) เรียกการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนไปตามสนามไฟฟ้านี้ว่าโพลาไรเซชันของอิเล็กตรอน (Electron polarization) แม้ว่าโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วจะสามารถเกิดโพลาไรเซชันของอิเล็กตรอนได้ แต่เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนดังกล่าวไม่ได้ส่งผลต่อการเคลื่อนที่หรือการหมุนของโมเลกุลพอลิเมอร์แต่อย่างใด ด้วยเหตุนี้ พอลิเมอร์ที่มีขั้วต่ำจึงมีความสามารถในการนำไฟฟ้าต่ำตามไปด้วย แต่หากในกรณีที่มีการนำพอลิเมอร์ที่มีขั้ว หรือเรียกว่าไดโพล ไปไว้ภายใต้สนามไฟฟ้าปลายของหมูฟังก์ชันด้านที่มีความเป็นประจุลบจะหันไปทางแผ่นประจุบวก ส่วนปลายของหมูฟังก์ชันด้านที่มีความเป็นประจุบวกก็จะหันไปทางแผ่นประจุลบ ซึ่งการหันของหมูฟังก์ชันไปตามสนามไฟฟ้าดังกล่าวเรียกว่า ไดโพลโพลาไรเซชัน (Dipole polarization) ซึ่งการเกิดโพลาไรเซชันดังกล่าวทำให้ยางที่มีขั้วสามารถนำไฟฟ้าได้ดีมากขึ้น

ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วว่าพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วส่วนใหญ่จะมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำมาก เพราะการนำไฟฟ้าเกิดผ่านอิเล็กตรอนโพลาริเซชันเท่านั้น พอลิเมอร์เหล่านี้จึงจัดอยู่ในกลุ่มของวัสดุที่เป็นฉนวน ส่วนพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วสูงจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นเพราะการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์เหล่านี้นอกจากจะเกิดผ่านอิเล็กตรอนโพลาริเซชันแล้ว ยังสามารถเกิดผ่านไดโพลโพลาริเซชันได้ด้วย อย่างไรก็ตาม เนื่องจากพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและอยู่ในสภาพของแข็ง อีกทั้งที่ปลายประจุบวกและลบของไดโพลต่างก็อยู่ภายในโมเลกุลเดียวกัน ดังนั้น เมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า โมเลกุลหรือหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วจะเพียงแต่หมุนตัวไปหาแผ่นเก็บประจุเท่านั้น ไม่ถึงกับเคลื่อนที่เข้าไปหาแผ่นประจุของเครื่องควบแน่น ด้วยเหตุนี้ แม้ว่าพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วสูงจะสามารถนำไฟฟ้าได้ แต่ระดับการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์เหล่านี้ ส่วนใหญ่ก็ยังคงต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่นำไฟฟ้าชนิดอื่นๆ เช่น โลหะ เป็นต้น ดังนั้นพอลิเมอร์ที่มีขั้วสูงส่วนใหญ่จึงจัดอยู่ในกลุ่มของวัสดุกึ่งตัวนำ [12]

2.3.2 พอลิเมอร์ที่แสดงสมบัติทางไฟฟ้า

โดยปกติพฤติกรรมกรรมการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ จะมีตั้งแต่เป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดีจนกระทั่งเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี โดยพอลิเมอร์ทั่วไปที่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนเท่านั้นจะมีความเป็นขั้วต่ำก็จะมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้น้อย ซึ่งนิยมนำพอลิเมอร์เหล่านี้มาใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติความเป็นฉนวนสูง เช่น ปลอกหุ้มสายไฟฟ้าและปลอกหุ้มสายเคเบิลต่างๆ เป็นต้น สำหรับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วสูง โดยในโครงสร้างโมเลกุลนอกจากจะประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนแล้ว ยังมีอะตอมของธาตุอื่นๆ ที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity, EN) สูง เช่น ออกซิเจน ไนโตรเจน คลอรีน โบรมีน และฟลูออรีนปนอยู่ด้วย ซึ่งอะตอมของธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงเหล่านี้จะดึงอิเล็กตรอนมาเข้าใกล้ตัวเองมาก จึงส่งผลให้ตัวมันเองมีความเป็นประจุลบสูง ในขณะที่อะตอมของธาตุอื่นที่อยู่ติดกับธาตุเหล่านี้ก็จะถูกดึงอิเล็กตรอนออกไปส่งผลทำให้มีความเป็นประจุบวก ด้วยเหตุนี้ พอลิเมอร์ที่มีอะตอมของธาตุเหล่านี้อยู่ในโครงสร้างจึงจัดเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้วสูงและมีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูงขึ้น [12] แต่อย่างน้อยกว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์บางชนิดที่สามารถนำไฟฟ้าได้ โดยพอลิเมอร์ประเภทนี้จะมี Conjugated double bond ภายในโครงสร้างพอลิเมอร์ที่แสดงสมบัติทางไฟฟ้ามีอยู่ 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ

- (1) วัสดุเชิงประกอบ (Composites) ของวัสดุตัวนำไฟฟ้าในพอลิเมอร์ที่เป็นฉนวน วัสดุประเภทนี้จัดเป็นวัสดุตัวนำแบบซูโดแอคทีฟ (Pseudoactive) เนื่องจากคุณสมบัติทางไฟฟ้าไม่ได้มาจากวัสดุหลักโดยตรงแต่มาจากวัสดุที่เป็นวัสดุตัวเติม (Filler) ซึ่ง

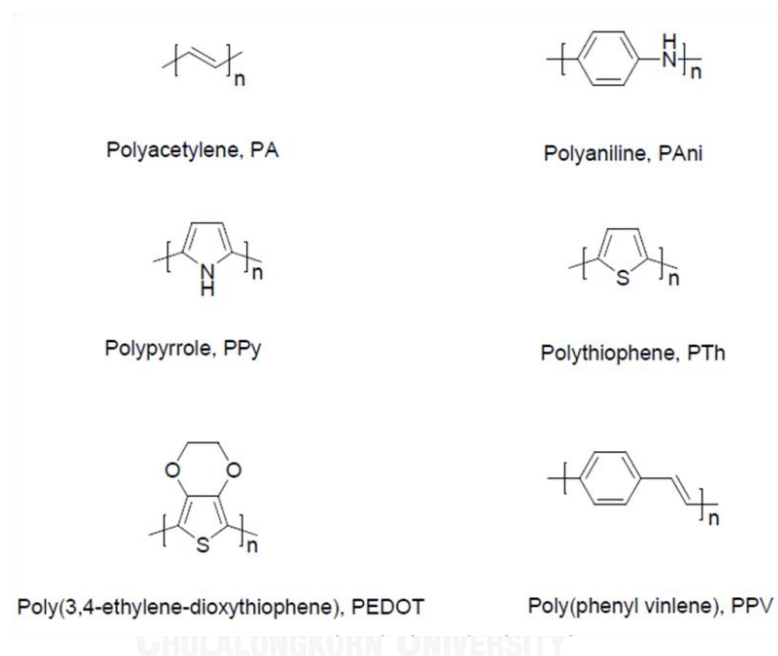
โดยทั่วไปมักเป็นผงคาร์บอน อะลูมิเนียม หรือโลหะชนิดอื่น ส่วนพอลิเมอร์ที่เป็นฉนวนทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์ (Matrix) ซึ่งทำให้สามารถขึ้นรูปได้ ความสามารถของวัสดุตัวนำประเภทนี้ขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ของอนุภาคของวัสดุตัวเดิม ดังนั้นปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงในการเตรียมวัสดุตัวนำประเภทนี้คือ คุณสมบัติของวัสดุตัวเดิม ความเข้มข้น รูปร่าง (ทรงกลม แผ่น หรือเส้นใย) ขนาดการกระจายตัวและการจัดเรียงตัวของอนุภาควัสดุตัวเดิม รวมถึงคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบที่ได้หลังจากการขึ้นรูปด้วย วัสดุตัวนำประเภทวัสดุเชิงประกอบนี้นิยมใช้ในการเคลือบเพื่อป้องกันการสะสมของไฟฟ้าสถิต วัสดุหีบห่อ ขั้วไฟฟ้า (Electrode) และชิ้นส่วนในอุปกรณ์ไฟฟ้า เป็นต้น

- (2) พิโซอิเล็กทริกพอลิเมอร์ (Piezoelectric polymers) เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ใช้วัสดุนำไฟฟ้า แต่เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงทิศทางของขั้วไฟฟ้าได้ ดังเช่นที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ จากสมบัติทางไฟฟ้านี้ทำให้สามารถนำพิโซอิเล็กทริกพอลิเมอร์ไปใช้ประโยชน์เป็นส่วนหนึ่งของอุปกรณ์ไฟฟ้าที่ต้องการให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างภายใต้สนามไฟฟ้า เช่น วาล์ว (Valve) เป็นต้น ตัวอย่างของพอลิเมอร์ชนิดนี้ คือ พอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride, PVF)
- (3) พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีเชิงโมเลกุล (Molecularly conductive polymers) หรือเรียกสั้นๆว่า “พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conducting polymers หรือ Conductive polymers หรือ Conjugated conductive polymers หรือ Organic polymeric conductors)” เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างของพายอิเล็กตรอนคอนจูเกต (π -electron conjugation) คือมีพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่อย่างต่อเนื่อง ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ตลอดสายโซ่และกระโดดข้ามระหว่างสายโซ่ได้อย่างสะดวก ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่กล่าวไว้ข้างต้นแล้ว พอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยโครงสร้างโมเลกุลเป็นพอลิเมอร์ที่มีความน่าสนใจมากที่สุด เพราะเป็นสารอินทรีย์ที่มีคุณสมบัตินำไฟฟ้าและมีสมบัติการแปลงแสงเหมือนโลหะหรือสารกึ่งตัวนำ แต่ยังคงขึ้นรูปได้เหมือนพอลิเมอร์ [9]

2.3.3 พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้ด้วยโครงสร้าง (Molecularly conductive polymers)

พอลิเมอร์ที่นำไฟฟ้าได้เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีเชิงโมเลกุลนั้นมีโครงสร้างเหมือนวัสดุอินทรีย์ทั่วไป คือประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจน หรือประกอบด้วยอะตอมอื่น เช่น ไนโตรเจนหรือซัลเฟอร์ แต่มีคุณสมบัติหลายประการที่แตกต่างจากพอลิเมอร์ทั่วไป

เนื่องจากโดยโครงสร้างแบบพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยว (Conjugated chain) ในสายโซ่ ซึ่งการที่พอลิเมอร์มีโครงสร้างเหล่านี้จะทำให้มีอิเล็กตรอนอิสระ (Free electron) ที่สามารถเคลื่อนที่ได้ [9] ซึ่งพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน ได้แก่ พอลิไพร์โรล (Polypyrrole, PPy) พอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) และพอลิไทโอฟิน (Polythiophene, PTh) เป็นต้น ซึ่งสูตรโครงสร้างและชื่อย่อของพอลิเมอร์ดังกล่าวได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.14 ส่วนสมบัติการนำไฟฟ้า ความเสถียร และความสามารถในการขึ้นรูปได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.14 ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีและชื่อย่อของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางชนิด [23]

ตารางที่ 2.1 ค่าการนำไฟฟ้า ความเสถียร และความสามารถในการขึ้นรูปของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางชนิด [9]

พอลิเมอร์นำไฟฟ้า	ค่าการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ความเสถียร (หลังโด้ป)	ความสามารถในการขึ้นรูป
พอลิอะเซธิลีน (PA)	1,000-100,000	ต่ำ	จำกัด
พอลิไพร์โรล (PPy)	100	ดี	ดี
พอลิไทโอพีน (PT)	100	ดี	ดีมาก
พอลิอะนิลีน (PANI)	10	ดี	ดี
พอลิพาราฟีนิลีน (PPP)	1,000	ต่ำ	จำกัด
พอลิพาราฟีนิลีนซัลไฟด์ (PPS)	100	ต่ำ	ดีมาก
พอลิพาราฟีนิลีนไวนิลีน (PPV)	1,000	ต่ำ	จำกัด

โดยในงานวิจัยนี้เลือกที่จะใช้พอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรล (Polypyrrole-co-fomylpyrole, PPy-co-FPy) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าในการเคลือบผิวกราฟีนด้วยเทคนิค In-situ copolymerization โดยการเติมกราฟีนลงไปกระจายตัวอยู่ในตัวทำละลายระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งนับว่าเป็นแนวทางการพัฒนาวัสดุนำไฟฟ้าแนวใหม่ที่สามารถเพิ่มสมบัติความนำไฟฟ้าที่สูงมากยิ่งขึ้น และมีความสามารถในการเข้าเป็นเนื้อเดียวกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้า และสารเคลือบพอลิยูรีเทนมากยิ่งขึ้น เมื่อเทียบกับการนำกราฟีนหรือพอลิไพร์โรลมาผสมโดยตรงกับสารเคลือบดังกล่าว เนื่องจากการปรับปรุงความสามารถในการเข้ากันได้และความสามารถในการขึ้นรูปพอลิไพร์โรลด้วยการทำโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) กับฟอร์มิลไพร์โรล และการเตรียมกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรล ด้วยวิธี In-situ copolymerization สำหรับการเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าให้กับสารเติมแต่งนำไฟฟ้าให้มากขึ้นนั้น เกิดจากการผสมกันระหว่างพอลิเมอร์นำไฟฟ้ากับกราฟีน ซึ่งต่างก็เป็นวัสดุที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าทั้งคู่

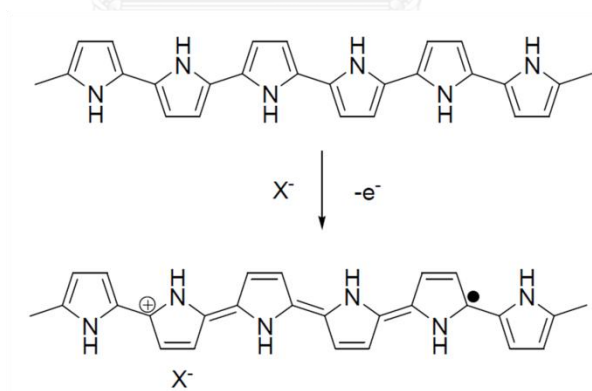
2.3.4 กระบวนการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า (Doping Process)

โดยปกติแล้วค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าโดยทั่วไปมีค่าไม่สูงนัก จำเป็นต้องนำพอลิเมอร์นำไฟฟ้าไปผ่านกระบวนการหนึ่งเพื่อให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นก่อนนำไปใช้งาน

เรียกกระบวนการดังกล่าวว่า “การโด๊ป (Doping)” ซึ่งโดยทั่วไปเป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทางเคมีหรือออกซิเดชันทางไฟฟ้าเคมี หรือบางกรณีอาจเป็นปฏิกิริยารีดักชันระหว่างพอลิเมอร์ที่ต้องการโด๊ปกับสารที่มีประจุลบหรือบวก ซึ่งเรียกว่า “ตัวโด๊ป (Dopant)” ทำให้โครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีประจุลบหรือบวกเกิดขึ้น โดยถ้าสารที่เติมลงไปเป็นอะตอมหรือสารที่ขาดแคลนอิเล็กตรอนจะเรียกสารดังกล่าวว่า “P-dopant หรือตัวออกซิเดชันในทางเคมี” แต่ถ้าเป็นอะตอมหรือสารที่เติมลงไปมีอิเล็กตรอนมาก จะเรียกสารนั้นว่า “N-dopant หรือตัวรีดิวซ์ในทางเคมี” ดังนั้นกระบวนการกระตุ้นด้วยสาร P-dopant จึงอาจจะเรียกได้ว่าเป็นกระบวนการออกซิเดชันของพอลิเมอร์ และกระบวนการกระตุ้นด้วย N-dopant จึงอาจจะเรียกว่าเป็นกระบวนการรีดักชันของพอลิเมอร์ ตารางที่ 2.2 แสดงสารกระตุ้นชนิดต่างๆ ที่เหมาะสมกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าแต่ละชนิด [10, 24]

กระบวนการโด๊ปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

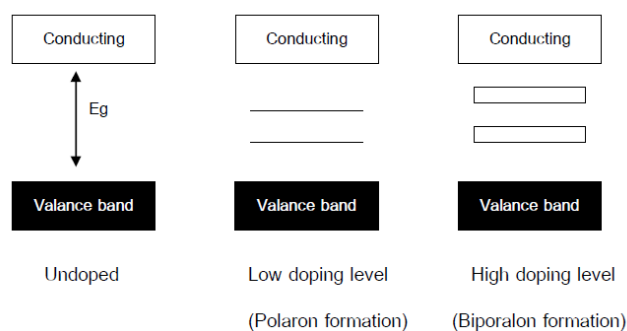
- (1) Oxidative doping reaction (P-type) เป็นกระบวนการที่สารโด๊ปทำหน้าที่ในการดึงอิเล็กตรอนออกจากสายโซ่พอลิเมอร์ เป็นผลให้เกิดช่องว่างภายในสายโซ่ซึ่งส่งผลให้เกิดการแทนที่ของอิเล็กตรอนจากพันธะคู่ที่อยู่ใกล้เคียงกัน และเกิดการเคลื่อนที่ของประจุบวกภายในสายโซ่พอลิเมอร์ จึงทำให้พอลิเมอร์มีความสามารถในการนำไฟฟ้า [10, 25] โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันทางเคมีของพอลิไพร์โรลแสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาออกซิเดชันทางเคมีของพอลิไพร์โรล [23]

- (2) Reductive doping reaction (N-Type) เป็นกระบวนการที่สารโด๊ปทำหน้าที่ในการให้อิเล็กตรอนแก่สายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากโมเลกุลหนึ่งไปยังอีกโมเลกุลหนึ่งบนสายโซ่พอลิเมอร์ หรือทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดประจุลบที่เคลื่อนที่ได้ พอลิเมอร์นำไฟฟ้าหลังจากผ่านการโด๊ปจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น อยู่ในช่วงของสารกึ่งตัวนำ ค่าการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า สารโด๊ป รวมถึงระดับการโด๊ป พอลิเมอร์นำไฟฟ้าจะมีแถบพลังงานคล้ายสารกึ่งตัวนำแต่ต่างกัน

ที่บริเวณช่องต้องห้าม โดยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าจะมีแถบพลังงานของตัวได้ปแทรกอยู่ เมื่อมีการให้พลังงานไฟฟ้าเข้าไปเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้อิเล็กตรอนไปบรรจุในแถบพลังงานนำไฟฟ้าได้ [10, 25] ดังรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 แผนภาพพลังงานของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า [25]

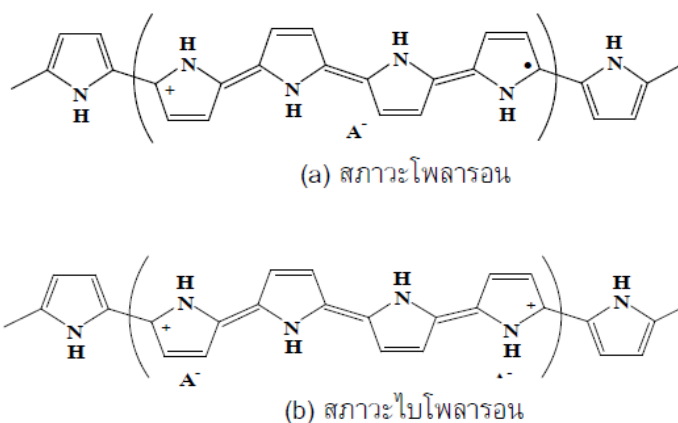
ตารางที่ 2.2 โครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและสารกระตุ้นชนิดต่างๆ [24]

Polymer	Structure	Doping materials	Approximate conductivity (Siemens per cm)
Polyacetylene	$(CH)_n$	I_2, Br_2, Li, Na, AsF_5	10,000 ^a
Polypyrrole		$BF_4^-, ClO_4^-, tosylate^b$	500–7500
Polythiophene		$BF_4^-, ClO_4^-, tosylate^b, FeCl_4^-$	1000
Poly (3-alkylthiophene)		$BF_4^-, ClO_4^-, FeCl_4^-$	1000–10,000 ^a
Polyphenylene sulfide		AsF_5	500
Polyphenylenevinylene		AsF_5	10,000 ^a
Polythienylenevinylene		AsF_5	2700 ^a
Polyphenylene		AsF_5, Li, K	1000
Polyisothianaphthene		BF_4^-, ClO_4^-	50
Polyazulene		BF_4^-, ClO_4^-	1
Polyfuran		BF_4^-, ClO_4^-	100
Polyaniline		HCl	200 ^a

^aConductivity of oriented polymer.

^b*p*-Methylphenylsulfonate.

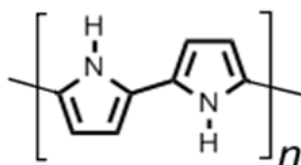
การโด้ปพอลิเมอร์นำไฟฟ้าทำให้เกิดแถบพลังงานใหม่ที่บริเวณช่องต้องห้าม ซึ่งทำให้อิเล็กตรอนกระตุ้นได้ง่ายขึ้นและทำให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น โดยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าจะอยู่ในสถานะ Polaron และ Bipolaron โดย Polaron คือการดึงหรือการเติมหนึ่งอิเล็กตรอนในสายโซ่ทำให้เกิดหนึ่งประจุบวกหรือหนึ่งประจุลบและหนึ่งอนุมูลอิสระขึ้นภายในสายโซ่ และ Bipolaron คือการดึงหรือเติมสองอิเล็กตรอนในสายโซ่ทำให้เกิดสองประจุบวกหรือสองประจุลบขึ้นภายในสายโซ่ดังแสดงในรูปที่ 2.17 สถานะโพลารอนและสถานะไบโพลารอนเป็นสถานะนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์เนื่องจากมีประจุที่เคลื่อนที่ได้ตลอดทั้งสายโซ่ [10, 25]



รูปที่ 2.17 โครงสร้างของพอลิไพร์โรลเมื่ออยู่ในสถานะนำไฟฟ้า [25]

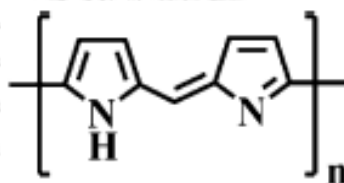
2.4 พอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรล (Polypyrrole-co-formylpyrrole, PPy-co-FPy)

พอลิไพร์โรล (Polypyrrole, PPy) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติการนำไฟฟ้า สมบัติทางกายภาพ และเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าพอลิเมอร์นำไฟฟ้าตัวอื่นๆ แต่ PPy มีข้อจำกัดในการใช้งานคือ มีความสามารถการละลายต่ำในตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากแรงกระทำระหว่างสายโซ่ที่มีค่ามาก และมีความยากในการผสมเข้ากับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ [26-28] PPy สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายโดยผ่านปฏิกิริยาเคมีหรือปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมี PPy ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization) มีลักษณะเป็นฟิล์มสีดำเคลือบอยู่บนขั้วทำงาน (Working electrode) แต่ PPy ที่ได้จากการสังเคราะห์ทางเคมี มีลักษณะเป็นผงสีดำ ซึ่งข้อดีของการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้คือ สามารถเตรียมได้ในปริมาณมาก และไม่ต้องใช้เครื่องมือเฉพาะจึงเหมาะกับการสังเคราะห์ PPy เพื่อใช้เป็นสารเติมแต่งนำไฟฟ้าในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบนำไฟฟ้า



รูปที่ 2.18 โครงสร้างทางเคมีของ PPy [2]

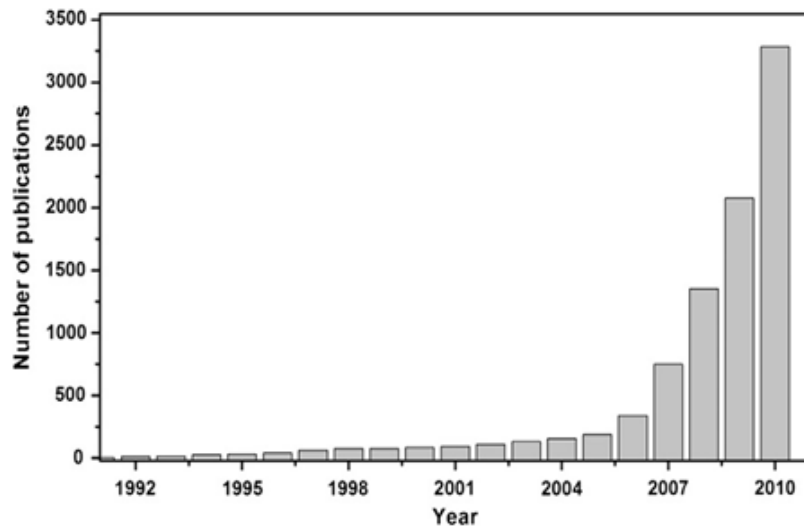
จากรูปที่ 2.18 พบว่า PPy มีโครงสร้างแข็งเกร็ง (Rigid-rod) ขาดความยืดหยุ่น และมีช่องว่างระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์น้อย ในงานวิจัยนี้เลือกนำไพร์โรลมาทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันกับฟอร์มิลไพร์โรล ด้วยวิธี Straightforward chemical copolymerization ของ Yusuke Hoshina และคณะ [29, 30] เปลี่ยนโครงสร้างเป็นพอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรล (Polypyrrole-co-formylpyrrole, P(Py-co-FPy)) ดังรูปที่ 2.19 แต่เลือกที่จะสังเคราะห์ด้วยเทคนิคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน ซึ่งการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชันมีข้อดีคือ ได้อนุภาคของพอลิเมอร์ที่มีขนาดเล็ก มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และการกระจายตัวของขนาดโมเลกุลมีน้อย



รูปที่ 2.19 โครงสร้างทางเคมีของ P(Py-co-FPy) [4]

2.5 กราฟีน

การศึกษาเกี่ยวกับกราฟีนดำเนินไปอย่างช้าในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา จะเห็นได้จากจำนวนการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการต่างๆ แต่มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นในแต่ละปี และเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมากตั้งแต่ปี ค.ศ. 2007 เป็นต้นมา [31] ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 จำนวนวารสารวิชาการที่เกี่ยวกับกราฟีนที่ได้รับการตีพิมพ์ในช่วง 20 ปี ที่ผ่านมา [31]

นอกจากนี้ จากการตรวจสอบสิทธิบัตรทั่วโลกยังพบว่า ได้มีการศึกษาทั้งวิธีการเตรียมและการประยุกต์ใช้กราฟีนกันอย่างกว้างขวางในหลายกลุ่มงานวิจัย ซึ่งสามารถแสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนในแผนที่สิทธิบัตร (Patent mapping) ดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 แผนที่สิทธิบัตร (Patent mapping) เกี่ยวกับงานวิจัยด้านกราฟีน [31]

ทั้งนี้การศึกษาเกี่ยวกับกราฟีนเริ่มเป็นที่สนใจมากขึ้นเมื่อ อังเดร ไกม์ (Andre Geim) และ คอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) มีแนวคิดที่จะพยายามทำให้กราฟิต์บางลงมากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ซึ่งโครงสร้างของกราฟิต์มีลักษณะเป็นชั้นๆ ซ้อนกันอยู่ โดยไกม์และโนโวเซลอฟสามารถทำให้กราฟิต์บางลงจนเหลือเพียงชั้นเดียว และมีความหนาเท่ากับอะตอมเพียงอะตอมเดียว ด้วยวิธีการลอกด้วยสก็อตเทป [32, 33] ดังรูปที่ 2.22

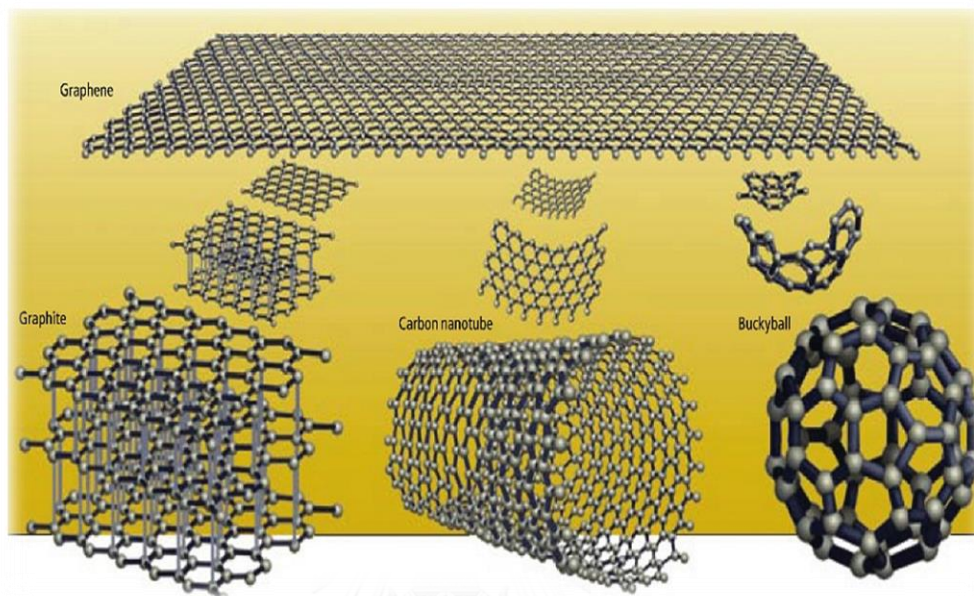


รูปที่ 2.22 การลอกกราฟีนจาก Highly ordered pyrolytic graphite ด้วยวิธีสก็อตเทป [32]

ซึ่งนักวิจัยส่วนใหญ่ในขณะนั้นเชื่อว่าการสร้างวัสดุที่มีความหนาเพียงอะตอมเดียวเป็นเรื่องที่เป็นไปไม่ได้ เพราะคาดการณ์กันว่าอะตอมจะสั่นในแนวขึ้น-ลง ทำให้โครงสร้างของวัสดุไม่เสถียร จนอาจทำให้อะตอมทั้งหมดระเหยเป็นไอ อีกทั้งก่อนหน้านี้ได้มีความพยายามในการใช้เทคโนโลยีขั้นสูงในการผ่าลอกชั้นกราฟิต์แต่ละชั้นออกจากกันเพื่อให้บางที่สุดเช่นกัน โดยนำกราฟิต์ที่บดจนเป็นชิ้นเล็กๆ ไปติดที่ปลายเข็มของกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงของอะตอม (Atomic force microscopy, AFM) แล้วใช้ปลายเข็มนี้ลากไปบนแผ่นซิลิกอน เทียบได้กับการขีดเขียนด้วยดินสอนาโน (Nanopencil) โดยเครื่อง AFM จะควบคุมแรงขีดให้น้อยที่สุด เพื่อให้ชั้นคาร์บอนหลุดออกมาเพียงชั้นเดียว [14] แต่ปรากฏว่าสิ่งที่ได้มายังไม่ใช่กราฟีน แต่เป็นกราฟิต์ที่เป็นแผ่นบางๆ เท่านั้น ชั้นกราฟิต์ที่ได้มีความหนามากกว่า 10 อะตอม แต่ในปี พ.ศ. 2547 ไกม์และโนโวเซลอฟ สามารถสร้างกราฟิต์ที่มีความหนาเพียงอะตอมเดียวได้สำเร็จ ซึ่งวัสดุนี้มีความเสถียรมาก และเรียกวัดนี้ว่า "กราฟีน (Graphene)" การค้นพบนี้ทำให้ไกม์และโนโวเซลอฟได้รางวัลโนเบลในปี 2010 ที่ผ่านมา

กราฟีน (Graphene) วัสดุที่มีโครงสร้างอันเกิดจากการจัดเรียงกันของคาร์บอนอะตอมแบบวงหกเหลี่ยม (Hexagonal configuration) ในแนวระนาบ 2 มิติ (Two dimension; 2-D) หลากๆ วงต่อกันคล้ายกับตาข่ายกรงไข่เกิดเป็นแผ่นกราฟีนขนาดนาโน กราฟีนนั้นอาจกล่าวได้ว่าเป็นพื้นฐาน

ที่สำคัญของวัสดุคาร์บอนที่สำคัญอย่าง กราไฟต์ (Graphite) หลอดคาร์บอนนาโน (Carbon nanotube) และ บัคกี้บอล (Bucky ball) ดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 โครงสร้างของวัสดุคาร์บอนที่มีกราฟีนเป็นพื้นฐานได้แก่ กราไฟต์ (Graphite) หลอดคาร์บอนนาโน (Carbon nanotube) และบัคกี้บอล (Bucky ball) [34]

การศึกษาวิจัยเพื่อหาวิธีการเตรียมกราฟีนและทดสอบคุณสมบัติต่างๆ ของกราฟีน โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า กราฟีนมีคุณสมบัติที่เป็นข้อดีที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับงานในด้านต่างๆ ได้ คุณสมบัติที่เป็นข้อดีของกราฟีน อาทิเช่น ค่าการนำไฟฟ้าสูง (Resistivity $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [35] ค่าความแข็งแรง และความแข็งแรงยืดหยุ่นสูง (Fracture strength 125 GPa, Young's modulus 1,100 GPa) [36] ค่าการนำความร้อนสูง (Thermal conductivity $5,000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [37] การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนง่ายและรวดเร็ว (Electron mobility $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [38] และมีพื้นที่ผิวสูง (Specific surface area $2,630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [39] อีกทั้ง กราฟีนยังสามารถเกิดปรากฏการณ์ควอนตัมฮอลล์ (Quantum hall effect) [40] และด้วยความบางที่มีชั้นความหนาเพียง 1 ชั้นอะตอม จึงทำให้กราฟีนมีสมบัติเด่นอีกประการคือ มีความใสค่อนข้างมาก (98 %T) โดยดูดกลืนแสงแค่ 2.3% เท่านั้น

โดยทั่วไปกราฟีนสามารถเตรียมได้จากหลายวิธีดังนี้ Micromechanical cleavage, Epitaxial growth via ultra-high vacuum graphitization, Chemical synthesis through

oxidation of graphite, Chemical vapor deposition (CVD), Solvothermal synthesis, Electrolytic exfoliation และอื่นๆ [31, 41-45]

ปัจจุบันได้มีการนำกราฟีนมาใช้ประโยชน์กันอย่างกว้างขวางเนื่องจากความสามารถด้านการนำไฟฟ้า (Conductivity) ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดพันธะในระดับชั้นพลังงานแบบ sp^2 ของคาร์บอนอะตอมที่เกิดพันธะกันเป็นบริเวณกว้างทั่วทั้งแผ่นกราฟีน และสามารถวัดค่าความหนาแน่นต่อพื้นที่ได้ถึง $2,630 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งเป็นสองเท่าเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุที่มีการพัฒนาก่อนหน้านี้อย่างหลอดคาร์บอนนาโนแบบวงเดี่ยว (Single wall carbon nanotube) ดังนั้นกราฟีนจึงถูกนำมาประยุกต์ใช้กับงานหลายด้าน โดยปัจจุบันพบว่ามีความสนใจในการนำกราฟีนมาผสมกับพอลิเมอร์เป็นนาโนคอมโพสิต (Nano-composite) หรือใช้เป็นนาโนฟิลเลอร์ (Nano-filler) เพื่อปรับปรุงสมบัติทั้งทางกล และโดยเฉพาะสมบัติทางด้านไฟฟ้าให้กับพอลิเมอร์ เพื่อการนำไปประยุกต์ใช้งานของพอลิเมอร์ที่หลากหลายมากขึ้น

2.6 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทน (Polyurethane) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้นหรือแบบควบแน่น (Stepwise or Condensation Polymerization) ของไอโซไซยานาตกับสารที่มีกลุ่มไฮดรอกซิล โดยในปัจจุบันนั้นได้มีการนำพอลิยูรีเทน มาใช้ในงานเคลือบผิววัสดุอย่างกว้างขวาง เนื่องจากพอลิยูรีเทนมีคุณสมบัติป้องกันการผุกร่อนที่ดี มีความยืดหยุ่นสูงจึงทนทานต่อการหักงอ ทนต่อแรงขีดถูและสารเคมีได้ดี ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้เหมาะสมในการนำมาเป็นวัสดุเคลือบผิว แต่พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า ดังนั้นการวิจัยเพื่อพัฒนาสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนให้มีคุณสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิตจึงมีความน่าสนใจเนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเคลือบผิวป้องกันไฟฟ้าสถิต (Anti-static coating) ในบรรจุภัณฑ์อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้ในอนาคต

พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่ -NHCOO- อยู่ในโมเลกุล การผลิตในทางการค้าเริ่มตั้งแต่ปี 1937 โดย เบเยอร์ (Bayer) แห่งบริษัท Farbenfabriken Bayer ในเยอรมัน จากปฏิกิริยาไดไอโซไซยานาตกับไกลคอล จะได้พอลิยูรีเทน ซึ่งมีสมบัติเป็นพลาสติกและเส้นใย ต่อมาพบว่าทำเป็นกาว วัสดุเคลือบผิว และโฟมแข็งได้ด้วย ในปี 1955 ได้มีการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนอย่างกว้างขวางโดยใช้พอลิเอสเทอร์ที่ปลายโมเลกุลมีหมู่ -OH 2 ข้างเป็นพอลิออล ในปี 1957 การผลิตพอลิยูรีเทนใช้พอลิเอเทอร์ที่ปลายโมเลกุลมีหมู่ -OH แทนพอลิเอสเทอร์ต้นทุนถูกกว่าใช้พอลิเอสเทอร์ และทนกรดทนด่างได้ดีกว่า เพราะหมู่เอเทอร์เสถียรกว่าหมู่เอสเทอร์ [46]

2.6.1 วิธีเตรียมมอนอเมอร์

1. ไดไอโซไซยาเนต (Diisocyanate) ที่ใช้มากในทางการค้าคือ ปฏิกริยาฟอสจีนชันของ Primary amines



ตัวอย่างไดไอโซไซยาเนต ที่ใช้กันคือ โทลูอินไดไอโซไซยาเนต และไดไอโซไซยาเนตตัวอื่นๆ ที่ใช้อยู่บ้าง คือ ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยาเนต และเฮกซะเมธิลีน ไดไอโซไซยาเนต เป็นต้น ไอโซไซยาเนตเป็นสารพิษ การใช้จึงต้องระมัดระวัง [46]

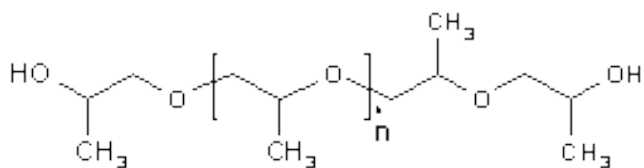
2. ไดออลและพอลิออล (Diols and polyols) แต่เดิมการเตรียมพอลิยูรีเทนใช้อะลิฟาติกไดออล (ไกลคอล) เช่น 1,4-บิวเทนไดออล แต่ปัจจุบันนิยมใช้สารประกอบพอลิเมอร์ไฮดรอกซี ที่เป็นพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก เช่น พอลิเอสเทอร์ และพอลิอีเทอร์ ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์ได้มีสมบัติที่ใช้งานได้กว้างขวาง ราคาถูกลงกว่า [46] สำหรับ 1,4-บิวเทนไดออล อาจเตรียมได้จากอะเซทีลีน ดังปฏิกิริยา



การใช้ 1,4-บิวเทนไดออล เตรียมพอลิยูรีเทน จะได้พอลิเมอร์ใช้ในรูปเส้นใยเท่านั้น ใช้งานเป็นอีลาสโตเมอร์ และพลาสติกหล่อไม่ได้

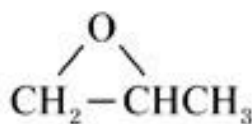
กรณีพอลิเอสเทอร์ที่ใช้เตรียมพอลิยูรีเทน มักจะใช้น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1000-2000 และต้องให้มีหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายโมเลกุลเพื่อให้ทำปฏิกิริยาได้ พอลิเอสเทอร์ลักษณะเช่นนี้เตรียมจากปฏิกิริยาของกรดไดเบสิก เช่น กรดอะดีปิก, กรดเซบาซิก เป็นต้น กับไกลคอล เช่น เอธิลีนไกลคอล หรือพอลิไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ เช่น กลีเซอรอล ส่วนประกอบของสารที่ใช้เตรียมพอลิเอสเทอร์เพื่อเตรียมพอลิยูรีเทนนี้สามารถแปรเปลี่ยนและให้พอลิยูรีเทนที่มีสมบัติแตกต่างกันไป

พอลิอีเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่โมเลกุล ได้รับความนิยมนำไปเตรียมพอลิยูรีเทนมากในปัจจุบัน เช่น พอลิโพรพิลีนไกลคอล (พอลิโพรพิลีนออกไซด์ที่ปลายสายโซ่โมเลกุลเป็นหมู่ไฮดรอกซี) [46] โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 โครงสร้างของพอลิโพรพิลีนออกไซด์ที่ปลายสายโซ่โมเลกุลเป็นหมู่ไฮดรอกซี [47]

พอลิโพรพิลีนไกลคอล ใช้เตรียมพอลิยูรีเทนโพลีเมอริคชนิดยืดหยุ่น การเตรียมพอลิโพรพิลีนไกลคอล เตรียมโดยพอลิเมอร์ไรซ์โพรพิลีนออกไซด์ [46] โดยมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 โครงสร้างของโพรพิลีนออกไซด์ มอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมพอลิโพรพิลีนไกลคอล [48]

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันนักวิจัยทั้งในและต่างประเทศให้ความสนใจที่จะพัฒนาสารเคลือบผิวป้องกันไฟฟ้าสถิต (Anti-static coating) และพลาสติกนำไฟฟ้า (Conductive plastic) อย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็นการพัฒนาพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดต่างๆ ให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น มีความสามารถในการเข้ากันได้และความสามารถในการขึ้นรูปที่ดีมากยิ่งขึ้น พอลิไพร์โรล (Polypyrrole, PPy) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลาย แต่ด้วยข้อจำกัดในเรื่องการนำมาใช้งาน เช่น ความสามารถการละลายต่ำในตัวทำละลายอินทรีย์ และมีความยากในการผสมเข้ากับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ [26-28] ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาความสามารถในการเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ โดยการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Emulsion polymerization) ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ในสภาวะที่มีสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ซึ่งศึกษาได้จากตัวอย่างงานวิจัยดังต่อไปนี้

ในปี ค.ศ. 1999 Feng Yan และคณะ [28] เตรียมอนุภาคนำไฟฟ้าของ PPy ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Micro emulsion polymerization) โดยมี Ferric chloride (FeCl_3) เป็นสารออกซิไดส์ และมี Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) และ Butanol เป็นสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) และสารลดแรงตึงผิวร่วม (Co-surfactant) ตามลำดับ เปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์แบบสารละลาย (Solution polymerization) และวิธีการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

ทั่วไป (Conventional emulsion polymerization) พบว่าการสังเคราะห์อนุภาค PPy ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชันจะช่วยเพิ่มปริมาณผลผลิต (Yield) และช่วยเพิ่มความยาวของสายโซ่คอนจูเกต ซึ่งส่งผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของ PPy สูงกว่าการสังเคราะห์แบบอิมัลชันทั่วไปและแบบสารละลายตามลำดับ

หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2009 Amparat Reung-u-rai และคณะ [26] ได้พัฒนาวิธีการเตรียมอนุภาคนาโนของ PPy ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยมี Ammonium peroxydisulfate (APS) เป็นสารออกซิไดส์ ซึ่งอนุภาคนาโนของ PPy ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดระหว่าง 60-90 nm และมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0.8-61.9 S/cm นอกจากนี้ยังพบว่าการเติม n-amyl alcohol ลงไปในปฏิกิริยาไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันเพื่อเป็นสารที่ทำให้คงตัว (Stabilizer) จะช่วยปรับปรุงระบบคอนจูเกตในสายโซ่ PPy รวมทั้งสมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property) และการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่รอยต่อระหว่างเฟสให้ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของ PPy สูงขึ้น และการใช้ Sodium dodecyl sulfate (SDS) เป็นสารโต้ปจะให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่าการใช้ Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) เป็นสารโต้ป

แต่อย่างไรก็ตาม พบว่าเมื่อนำอนุภาคนาโนของ PPy ที่สังเคราะห์ได้มาผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นจะเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กของ PPy ที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำมาทำให้แห้งจะเกิดการเกาะตัวเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นแม้ผ่านกระบวนการบด ดังนั้นเมื่อนำไปผสมลงในเนื้อพลาสติก จะเกิดปัญหาการกระจายตัวไม่ดีเท่าที่ควร [26] ดังนั้นในปี ค.ศ. 2012 Yusuke Hoshina และคณะ [29, 30] ได้ทำการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของ PPy โดยการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) ระหว่างมอนอเมอร์ของไพร์โรลกับฟอร์มิลไพร์โรลล์ โดยใช้สารละลายกรดชนิดต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในตัวกลางของตัวทำละลายอินทรีย์ที่แตกต่างกัน พบว่า Poly(pyrrole-co-formylpyrrole), P(Py-co-FPy) ที่เตรียมโดยใช้เทคนิค Straightforward chemical copolymerization ของไพร์โรลและฟอร์มิลไพร์โรลล์ในคลอโรฟอร์ม โดยใช้ TFA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ให้ปริมาณผลผลิต ค่าการนำไฟฟ้า ค่าต้านทานแรงดึง (Tensile strength) และความยืดหยุ่น (Flexibility) ของฟิล์มที่ดีที่สุด

ในปี ค.ศ. 2004 Ji-Yun Kwon และคณะ [49] ได้เริ่มมีแนวคิดที่จะพัฒนาค่าการนำไฟฟ้าและความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิยูรีเทนกับพอลิอะนิลีน โดยการเตรียมอนุภาคนาโนไฟฟ้าของ PANI ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งใช้ Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) เป็นสารลดแรงตึงผิว สำหรับเป็นสารเคลือบผิวป้องกันไฟฟ้าสถิต จากผลการทดลองพบว่าค่า Tensile strength, Elongation at break และความแข็ง (Hardness) ของฟิล์มเคลือบผิวที่ได้มีค่าลดลง และค่า Tg ของพอลิเมอร์ผสมนำไฟฟ้าไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณพอลิอะนิลีนเพิ่มมากขึ้น

เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของพอลิยูรีเทนกับพอลิอะนิลีนนั้นยังน้อยจนทำให้เกิดความไม่เข้ากันของระบบพอลิเมอร์ดังกล่าว แต่การเติมพอลิอะนิลีนเพิ่มมากขึ้น ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าและสมบัติการต้านทานไฟฟ้าสถิตของพอลิยูรีเทนเพิ่มมากขึ้น

ดังนั้นสังเกตได้ว่า แม้ว่าโครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนและพอลิยูรีเทนจะมีความคล้ายคลึงกันก็ตาม แต่ความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองก็ยังไม่ดีเท่าที่ควร ในปี ค.ศ. 2006 Nanda Gopal Sahoo และคณะ [50] ได้ทำการศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งนำไฟฟ้า 3 ชนิด คือคาร์บอนนาโนทิวป์ (MWNTs) พอลิไพร์โรล (PPy) และคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เคลือบด้วยพอลิไพร์โรล (PPy-coated MWNTs) ในพอลิยูรีเทนด้วยวิธี Solution mixing พบว่า การเติม PPy ทำให้ปริมาณผลึกของพอลิยูรีเทนลดลง เป็นผลให้สมบัติเชิงกลลดลง แต่การเติม MWNTs หรือ PPy-coated MWNTs เพียง 2.5%wt. ทำให้ปริมาณผลึกของพอลิยูรีเทนเพิ่มมากขึ้น และส่งผลให้สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทน ได้แก่ ค่า Modulus ค่า Tensile Strength เพิ่มขึ้นถึง 200% และ 37% ตามลำดับ และยังส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของพอลิยูรีเทนสูงขึ้นถึง 10^6 เท่า เนื่องจากการเติม MWNTs และ PPy-coated MWNTs สามารถปรับปรุงความสามารถในการเข้ากันได้ของสารเติมแต่งกับพอลิยูรีเทน แต่การเติม PPy เพียงอย่างเดียวนั้นเกิดการแยกเฟสกันของพอลิเมอร์เชิงประกอบ

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า การเติมคาร์บอนนาโนทิวป์เป็นสารเติมแต่งนำไฟฟ้าในระบบพอลิยูรีเทนนั้นมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นสารตัวเติม และการปรับปรุงความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิไพร์โรลกับพอลิยูรีเทน โดยการเคลือบผิว MWNTs ด้วยพอลิไพร์โรลนั้นสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลและค่าการนำไฟฟ้าของระบบให้เพิ่มมากขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะนำกราฟีนซึ่งเป็นอัญรูปหนึ่งของคาร์บอน เช่นเดียวกับคาร์บอนนาโนทิวป์ มาใช้เป็นสารเติมแต่งนำไฟฟ้าในพอลิยูรีเทน เนื่องจาก กราฟีนเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากตั้งแต่ปี 2004 เป็นต้นมา จากการศึกษาของงานวิจัยของ Anjanapura และคณะ ในปี ค.ศ. 2008 [5] ซึ่งทำการเตรียม Waterborne Polyurethane/ Functionalized Graphene Sheet Nanocomposites ด้วยวิธี Solution mixing พบว่า การเติม กราฟีนปริมาณมากขึ้นจะทำให้ความเป็นผลึกและค่า Tg ของ Hard segment ในพอลิยูรีเทนมีค่าลดลง แต่จะทำให้ Tg ของ Soft segment และค่าการนำไฟฟ้าของพอลิยูรีเทนมีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยค่าการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นถึง 10^5 เท่า เมื่อเติมกราฟีนเพียง 2 phr. และทำให้ค่า Tensile strength และ Elongation at break มีค่าเพิ่มมากขึ้น และสรุปได้ว่า การเติมกราฟีนปริมาณ 3 phr. เป็นจุดที่เหมาะสมที่สุดสำหรับผลิต Polyurethane/Graphene Nanocomposites

ในปี ค.ศ. 2009 Yu Rok Lee และคณะ [6] ได้พัฒนาวิธีการเตรียม Waterborne Polyurethane/ Functionalized Graphene Sheet Nanocomposites ด้วยวิธี In-situ polymerization โดยการกระจายกราฟีนลงในตัวทำละลายอะซีโตนที่ผสมกับพอลิอัล (Polyol) ก่อนทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวอื่น ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งพบว่า ค่าการนำไฟฟ้า และค่ามอดูลัสของพอลิยูรีเทนมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเติมกราฟีนมากขึ้น และเพิ่มมากถึง 10^5 เท่าเมื่อเติมกราฟีน 3 phr. ในการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการเตรียมด้วยวิธีสารละลายนั้นเป็นผลจากการเพิ่มขึ้นของความเข้ากันได้และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของกราฟีนกับพอลิยูรีเทน ส่วนค่า Tensile strength, Elongation at break และค่าความเสถียรทางความร้อน มีค่าลดลงเมื่อเติมกราฟีนมากขึ้น

ในปี ค.ศ. 2011 J.N. Ding และคณะ [51] ได้ปรับปรุงการกระจายตัวและความสามารถในการละลายของกราฟีนใน Waterborne Polyurethane/Functionalized Graphene Sheet Nanocomposites ให้เพิ่มมากขึ้นด้วยเทคนิค Solution mixing โดยใช้ Polyvinylpyrrolidone (PVP) เป็น Polymer stabilizer จากผลการทดลองพบว่า การเติม PVP ในสารละลายกราฟีนในน้ำให้ได้ความเข้มข้น 2.0 mg/ml สามารถช่วยปรับปรุงความสามารถในการกระจายตัวและความเสถียรของสารละลายกราฟีน และเมื่อนำสารละลาย กราฟีนที่มี PVP อยู่ เติมนลงในพอลิยูรีเทน พบว่าค่าการนำไฟฟ้าและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทนมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเติมกราฟีนมากขึ้น และเพิ่มสูงกว่า 10^6 เท่าเมื่อเติมกราฟีนเพียง 2% wt.

สำหรับแนวความคิดการพัฒนาค่าการนำไฟฟ้าและความสามารถในการเข้ากันของ PPy และกราฟีนเพื่อใช้เป็นสารเติมแต่งในพอลิเมอร์เมทริกซ์นั้น สามารถทำได้โดยการเคลือบผิวของกราฟีนด้วย PPy เช่นเดียวกับแนวคิดของ Ji-Yun Kwon และคณะ [50] ที่ได้กล่าวไปข้างต้นโดยในปี ค.ศ. 2011 Sumanta Sahoo และคณะ [52] ได้ทำการเตรียมกราฟีนที่เคลือบผิวด้วยพอลิไพร์โรล (PPy) โดยเทคนิค In situ oxidative polymerization โดยใช้ปริมาณกราฟีนที่แตกต่างกัน พบว่ากราฟีนที่เคลือบผิวด้วยพอลิไพร์โรลที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอและสามารถเข้ากันได้เป็นอย่างดีในระดับนาโนสเกล ส่งผลให้ความเสถียรทางความร้อนและสมบัติการเก็บประจุ (Capacitance characterization) ของระบบมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเติมปริมาณกราฟีนเท่ากับ 37.5 %wt.

หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2012 Feng-Hao Hsu และคณะ [53] ได้ทำการปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าและความสามารถในการละลายในตัวทำละลายของกราฟีนที่เคลือบผิวด้วยพอลิไพร์โรล (PPy) ด้วยเทคนิค In situ chemical oxidation polymerization โดยใช้ปริมาณกราฟีนคงที่ 1 %wt. จากผลการทดลองพบว่า กราฟีนที่เคลือบผิวด้วยพอลิไพร์โรลสามารถกระจายตัวได้ดีในเอทานอล และค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะเมื่อใช้อัตราส่วนของ PSS ต่อไพร์โรลมอนอเมอร์ เท่ากับ

0.5 ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นถึง 5 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่ใช้ PSS เนื่องจาก PSS ทำหน้าที่เป็นสารโด๊ปให้กับพอลิไพร์โรลที่เคลือบอยู่บนกราฟีน และอนุภาคกราฟีน/พอลิไพร์โรลที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบ Core-shell structure

จากข้อมูลเบื้องต้นดังกล่าว โครงการวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะสังเคราะห์อนุภาคกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพร์โรลส์คอมพอสิต ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน เพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าและความเข้ากันได้กับพอลิยูรีเทน เพื่อใช้เป็นวัสดุเติมลงในฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทน โดยคาดว่าจะได้ฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวอยู่ในช่วงที่สามารถนำไปใช้ป้องกันการเกิดไฟฟ้าสถิตได้ และมีสมบัติเชิงกลที่ดีเหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตบรรจุภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- มอนอเมอร์ฟอร์มิลไพโรลล์ (2-formyl pyrrole, FPy) บริษัท Aldrich
- มอนอเมอร์ไพโรลล์ (Pyrrole, Py) ความเข้มข้นร้อยละ 98 บริษัท Aldrich
- ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดไตรฟลูออโรอะซิติก (Trifluoroacetic acid, TFA) ความเข้มข้นร้อยละ 99 บริษัท Sial
- คลอโรฟอร์ม (Chloroform) บริษัท Sigma-Aldrich
- อะซิโตน (Acetone) บริษัท Sigma-Aldrich
- โทลูอีน (Toluene) บริษัท Sigma-Aldrich
- สารลดแรงตึงผิวชนิด Sodium dodecyl sulfate (SDS) บริษัท Sigma
- สารลดแรงตึงผิวชนิด Poly(styrenesulfonate) (PSS) บริษัท Sigma
- น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)
- กราฟีน (Graphene nanoplatelets, เกรด XGnP[®] M15) บริษัท XG Sciences
- พอลิยูรีเทนชนิด Acrylic polyol เกรด Acrylic AC-333 ได้รับอนุเคราะห์จากบริษัท สยามเคมีคัล อินดัสเทรียล
- เรซินชนิด Isocyanate เกรด Desmodure N-3300 (75%NV) ได้รับอนุเคราะห์จากบริษัท ไบเออร์ไทย จำกัด
- ฟิล์มพลาสติก Polyethylene terephthalate (PET) เกรด Melinex[®] 506 ความหนา 180 ไมครอน ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท อินโนฟิน จำกัด

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิไพโรลล์-โค-ฟอร์มิลไพโรลล์

- เครื่องชั่งน้ำหนักชนิดดิจิทัลความละเอียด 4 ตำแหน่ง
- เครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุน (Rotary evaporator)
- ตู้เย็น
- ตู้อบ
- โถดูดความชื้น
- เครื่องกวนผสมสารเคมี ชนิด Magnetic stirrer พร้อม Magnetic bar

- เครื่องกวนผสมสารเคมี ชนิด Mechanical overhead stirrer
- ใบพัดขนาดเล็ก
- เครื่องเขย่า (Vortex)
- เครื่อง Sonicate bath
- เครื่อง Homogenizer
- ชุดกรองสุญญากาศ
- ขวดระเหย (Evaporating flask)
- ขวดสีชา
- อลูมิเนียมฟลอย
- ปีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
- กระจกนาฬิกา
- ตะแกรงร่อน (Sieve) ขนาด 45 ไมครอน
- ครกบดสาร
- ขวดแก้วเล็ก (Vial) ขนาด 10 มิลลิลิตร
- กระบอกฉีดยา (Syringe) ปริมาตร 1 มิลลิลิตร

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์และทดสอบ

- เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) บริษัท เพอร์กินเอลเมอร์ จำกัด รุ่น Spectrum One
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) บริษัท ฟิลิปส์ อิเล็กทรอนิกส์ (ประเทศไทย) จำกัด รุ่น XL30CP
- เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้า (รุ่น 2400-c SourceMeter) พร้อมชุดวัดแบบ Four-point probe บริษัท แจนเดล รุ่น RM-3
- เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Laser diffraction particle size analyzer) บริษัท มาลเวียร์น จำกัด รุ่น Zetasizer Nano ZS
- เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analyser, TGA) บริษัท เพอร์กินเอลเมอร์ จำกัด รุ่น STA-6000
- เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC) บริษัท เพอร์กินเอลเมอร์ จำกัด รุ่น Diamond DSC

- เครื่อง Picoammeter (Keithley 6485) ที่ต่อพ่วงเข้ากับชุดวัดความต้านทานมาตรฐาน Test figure (Keithley model 6105) และ High voltage supply (Keithley 247)
- เครื่อง Ocean optic USB 4000-VIS-NIR

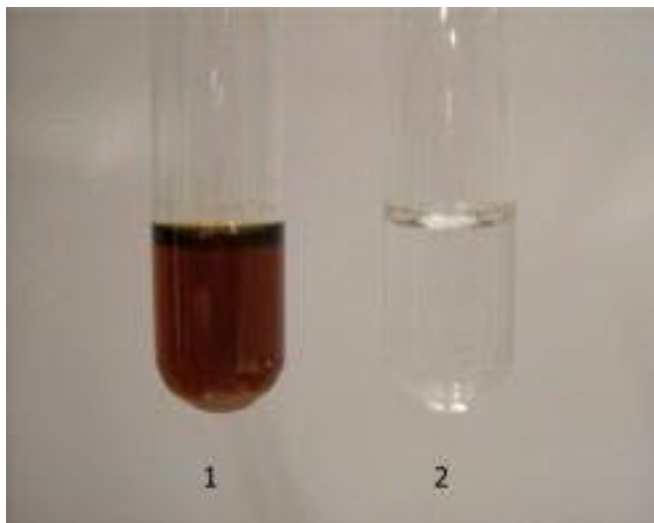
3.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.1 การเตรียมมอนอเมอร์ไพโรโรลให้บริสุทธิ์

มอนอเมอร์ไพโรโรล ถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายโดยแสง ดังนั้นก่อนนำมาทำปฏิกิริยาในการสังเคราะห์จึงต้องมีการทำให้สารมอนอเมอร์บริสุทธิ์โดยการกลั่นระเหยสารแบบหมุน (Rotary evaporation) ดังรูปที่ 3.1 โดยนำมอนอเมอร์ไพโรโรลซึ่งมีสีเหลืองน้ำตาลจากการถูกออกซิไดซ์ใส่ลงในขวดระเหย (Evaporating flask) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิไพโรโรลกลั่นตัวประมาณ 80°C และทำการกลั่นซ้ำอีกหนึ่งครั้ง จะได้มอนอเมอร์ไพโรโรลที่บริสุทธิ์ สีไม่มีสี ดังรูปที่ 3.2 แล้วบรรจุในขวดสีชา ห่อด้วยอลูมิเนียมฟลอยและเก็บไว้ในตู้เย็น



รูปที่ 3.1 ชุดการกลั่นระเหยสารแบบหมุนสำหรับการทำมอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์



รูปที่ 3.2 มอนอเมอร์ไพร์โรล (1) ก่อนการกลั่น และ (2) หลังการกลั่นระเหยสารแบบหมุน

3.3.2 การสังเคราะห์พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ โดยวิธีโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

เตรียมอนุภาคพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ (P(Py-co-FPy)) โดยใช้เทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชันในคลอโรฟอร์ม ใช้สารละลายกรดไตรฟลูออโรอะซิติก (TFA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้เปรียบเทียบกับวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำได้ดังนี้

- 1) นำมอนอเมอร์ไพร์โรล (Py) กลั่นแล้วปริมาณ 3 มิลลิโมล (0.215 กรัม) และมอนอเมอร์พอร์มิลไพโรลล์ (FPy) ปริมาณ 3 มิลลิโมล (0.291 กรัม) ละลายในคลอโรฟอร์ม ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ขนาด 20 มิลลิลิตร และกวนให้เข้ากัน
- 2) เตรียมสารละลายกรดไตรฟลูออโรอะซิติก (TFA) 13 มิลลิโมล (1.005 มิลลิลิตร) ในคลอโรฟอร์ม 2 มิลลิลิตร
- 3) เติมสารละลายกรด TFA ในคลอโรฟอร์มลงในสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 1) ชำงต้น
- 4) จากนั้นเทสารละลายผสมลงในกระจกนาฬิกา ทิ้งให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- 5) ล้างแผ่นฟิล์มโคพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตนตามลำดับ
- 6) อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชม.

- 7) นำฟิล์มที่ได้มาบดผ่านตะแกรงร่อน (Sieve) ขนาด 45 ไมครอน แล้วเก็บไว้ในโถดูดความชื้น

3.3.3 การสังเคราะห์พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ โดยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

เตรียมอนุภาคพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ โดยใช้เทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งใช้สารละลายกรด TFA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบอิมัลชัน ใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) 2 ชนิด คือ Sodium dodecyl sulfate; SDS และ Poly(sodium 4-styrenesulfonate); PSS เพื่อใช้ในการสร้างไมเซลล์และทำหน้าที่เป็นสารโต้ป โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารลดแรงตึงผิวต่อมอนอเมอร์เท่ากับ 0.25:1.0, 0.5:1.0 และ 1.0:1.0 ตามลำดับ โดยการสังเคราะห์ทำที่อุณหภูมิห้องและจัดชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.3 โดยใช้ปิกเกอร์เป็นภาชนะสำหรับการสังเคราะห์ และใช้เครื่องกวนพร้อมแท่งแม่เหล็กในการกวนสาร สำหรับขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) มีดังนี้

- 1) เตรียมสารละลายของสารโต้ป (SDS หรือ PSS) ตามความเข้มข้นที่กำหนด (ตารางที่ 3.1) โดยใช้น้ำปราศจากไอออนปริมาณ 100 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์และกวนอย่างแรงประมาณ 30 นาที ด้วยเครื่องกวนพร้อมแท่งแม่เหล็ก
- 2) ละลายมอนอเมอร์ Py และ FPy ในคลอโรฟอร์ม ปริมาณ 2 มิลลิลิตร ในขวดแก้วเล็ก (Vial) ขนาด 10 มิลลิลิตร และเขย่าด้วย Vortex ให้เข้ากัน
- 3) ใช้กระบอกฉีดยาปริมาณ 1 มิลลิลิตร ดูดสารละลายผสมของมอนอเมอร์ แล้วค่อยๆ หยดลงในสารละลาย SDS หรือ PSS ที่เตรียมไว้ หลังจากนั้นกวนต่ออีก 30 นาที
- 4) ค่อยๆ หยดกรด TFA ปริมาณ 1.005 มิลลิลิตร ลงไป แล้วกวนต่อเป็นเวลา 24 ชม.
- 5) ทำการแยกสิ่งปนเปื้อนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก ด้วยกระบวนการแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่าน ชนิดเซลลูโลสที่มีค่า Molecular weight cut-off เท่ากับ 12,000-14,000 Daltons ดังรูปที่ 3.4 และทำการเปลี่ยนน้ำในภาชนะด้านนอกทุกวันจนกระทั่งน้ำในภาชนะด้านนอกใส ไม่มีสี และมีค่า pH คงที่
- 6) นำสารแขวนลอยที่ได้ไปกลั่นระเหยภายใต้ความดันเพื่อกำจัดน้ำออก กรองตะกอนด้วยชุดกรองสุญญากาศอีกครั้ง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชม.

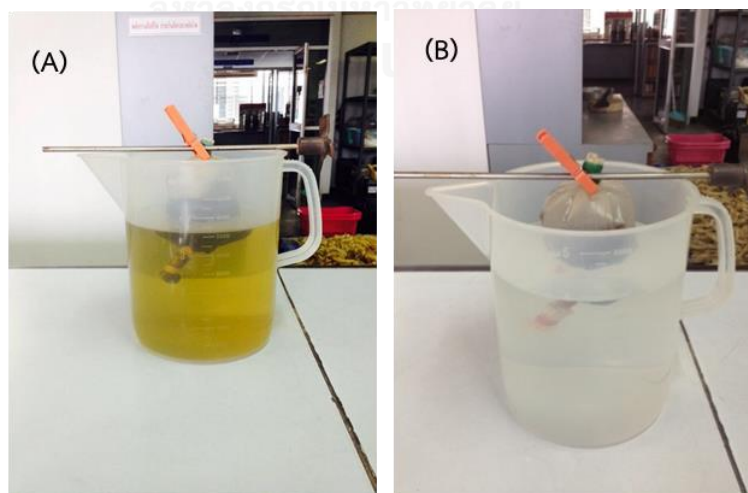
- 7) นำตะกอนที่ผ่านการอบมาบดผ่าน Sieve ขนาด 45 micron ด้วยครกบดสาร เพื่อให้ได้อนุภาคดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.3 การสังเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 3.1 สภาวะในการสังเคราะห์ P(Py-co-FPy) โดยใช้เทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน และเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

สภาวะ	สารเติม	อัตราส่วน โดยโมล สารเติมต่อ มอนอเมอร์	คลอโรฟอร์ม (มิลลิลิตร)	ปริมาณสารในการสังเคราะห์ (mol)			
				Py	FPy	สาร เติม	TFA
P(Py-co-FPy)	-	-	4	0.003	0.003	-	0.013
0.25:1.0	SDS	0.25:1.00	2	0.02	0.02	0.01	0.0866
0.5:1.0	SDS	0.50:1.00	2	0.02	0.02	0.02	0.0866
1.0:1.0	SDS	1.00:1.00	2	0.02	0.02	0.04	0.0866
0.25:1.0	PSS	0.25:1.00	2	0.02	0.02	0.01	0.0866
0.5:1.0	PSS	0.50:1.00	2	0.02	0.02	0.02	0.0866
1.0:1.0	PSS	1.00:1.00	2	0.02	0.02	0.04	0.0866



รูปที่ 3.4 กระบวนการแยกสิ่งปนเปื้อนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา
(A) มีสารเจือปนน้ำในภาชนะด้านนอกเปลี่ยนสี (B) ไม่มีสารเจือปนน้ำในภาชนะด้านนอกไม่เปลี่ยนสี



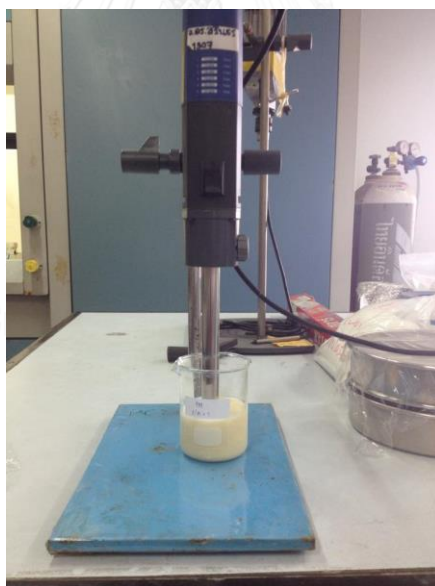
รูปที่ 3.5 อนุภาค P(Py-co-FPy) ขนาด ≤ 45 micron

3.3.4 การสังเคราะห์ กราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์คอมพอสิต โดยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

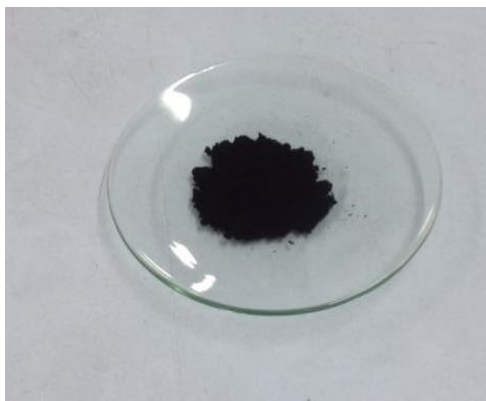
จากการสังเคราะห์อนุภาคพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ ในข้อ 3.3.3 คัดเลือกสถานะที่เหมาะสมที่สุด (สถานะที่นำไฟฟ้าได้ดีที่สุด) มาศึกษาหาปริมาณของ กราฟีนที่เหมาะสมในการเตรียมกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์คอมพอสิต (GP/P(Py-co-FPy) composite) ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้ปริมาณ กราฟีนเท่ากับร้อยละ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ ตามลำดับ ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน มีดังนี้

- 1) เตรียมสารละลายของสารโด้ปตามสถานะที่เหมาะสมที่สุด คือ PSS ในสัดส่วน 1.0:1.0 โดยโมลต่อมอนอเมอร์ ในน้ำปราศจากไอออน ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์ และกวนอย่างแรงประมาณ 30 นาที
- 2) เติมผงกราฟีนลงไปเ็นสารละลาย ข้อ 1) ในสัดส่วนต่างๆ ที่ต้องการทำการศึกษา (ร้อยละ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ ดังแสดงในตารางที่ 3.2) และใช้เครื่อง Homogenizer ช่วยในการกระจายอนุภาคกราฟีนที่ความเร็วรอบ 11,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชม. (รูปที่ 3.6)
- 3) นำ Py และ FPy มาละลายในคลอโรฟอร์ม ปริมาตร 2 มิลลิลิตร ในขวดแก้วเล็ก (Vial) ขนาด 10 มิลลิลิตร และเขย่าด้วย Vortex ให้เข้ากัน

- 4) ใช้กระบอกลีดยา ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ดูดสารละลายผสมของมอนอเมอร์ แล้วค่อยๆ หยดลงในสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 2)
- 5) กวนสารละลายอย่างแรงประมาณ 30 นาที แล้วค่อยๆ หยดกรด TFA ปริมาตร 1.005 มิลลิลิตร ลงไป แล้วกวนต่อเป็นเวลา 24 ชม.
- 6) แยกสิ่งปนเปื้อนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก ด้วยกระบวนการไดอะไลซิส โดยใช้เยื่อเลือกผ่านชนิดเซลลูโลสที่มีค่า Molecular weight cut-off เท่ากับ 12,000-14,000 Daltons และทำการเปลี่ยนน้ำในภาชนะด้านนอกทุกวัน จนกระทั่งน้ำในภาชนะด้านนอกใส ไม่มีสี และมีค่า pH คงที่
- 7) นำสารแขวนลอยที่ได้ไปกลั่นระเหยภายใต้ความดันเพื่อกำจัดน้ำออก จากนั้นกรองตะกอนด้วยชุดกรองสุญญากาศอีกครั้ง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชม.
- 8) นำตะกอนที่ผ่านการอบมาบดร่อนผ่านตะแกรง ขนาด 45 ไมครอน ด้วยครกบดสาร เพื่อให้ได้อนุภาค ดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.6 เครื่อง Homogenizer สำหรับใช้กระจายกราฟีนในสารละลายของสารโด้ป



รูปที่ 3.7 อนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ผ่านการบดผ่าน Sieve ขนาด 45 micron

ในการศึกษาความเข้มข้นของกราฟีนที่ใช้ในการเตรียมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ทำการสังเคราะห์ทั้งหมด 5 สภาวะเพื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค P(Py-co-FPy) composite ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของ PSS ต่อมอนอเมอร์เท่ากับ 1.0:1.0 ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการศึกษาในข้อที่ 3.3.3 ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สภาวะในการสังเคราะห์ GP/P(Py-co-FPy) โดยใช้เทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน

สภาวะ	สาร ได้ป	อัตราส่วน โดยโมล สารได้ป ต่อมอนอ เมอร์	คลอโรฟอร์ม (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นใน สารละลายสุดท้าย (mol)			กราฟีน (g)
				Py	FPy	TFA	
0%wt GP	PSS	1.0:1.0	2	0.02	0.02	0.0866	-
0.2%wt GP	PSS	1.0:1.0	2	0.02	0.02	0.0866	0.0065
0.4%wt GP	PSS	1.0:1.0	2	0.02	0.02	0.0866	0.0129
0.6%wt GP	PSS	1.0:1.0	2	0.02	0.02	0.0866	0.0194
0.8%wt GP	PSS	1.0:1.0	2	0.02	0.02	0.0866	0.0259
1.0%wt GP	PSS	1.0:1.0	2	0.02	0.02	0.0866	0.0324

3.3.5 การวิเคราะห์ลักษณะของอนุภาคพอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์ และกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-พอร์มิลไพโรลล์คอมพอสิต

- 1) การศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างด้วยเทคนิค Fourier- Transform infrared spectroscopy (FT-IR)

เทคนิค FT-IR ใช้ในการพิสูจน์ลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ตามลำดับด้วยเครื่อง Fourier- Transform infrared spectrophotometer (รูปที่ 3.8)

การเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ทำได้โดยบดสารตัวอย่างผสมกับ KBr ที่อบไล่ความชื้นแล้ว โดยใช้อัตราส่วนสารตัวอย่างต่อ KBr เท่ากับ 1:100 จากนั้นนำไปอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดแบบไฮดรอลิก (รูปที่ 3.9) ใช้ความดันประมาณ 3,000 psi เป็นเวลา 7 นาที นำตัวอย่างที่อัดเม็ดมาวิเคราะห์โดยสแกนที่ความยาวคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$ จำนวน 16 รอบ กำหนดค่า Resolution เท่ากับ 4.0 cm^{-1} และค่า Internal เท่ากับ 1.0 cm^{-1}



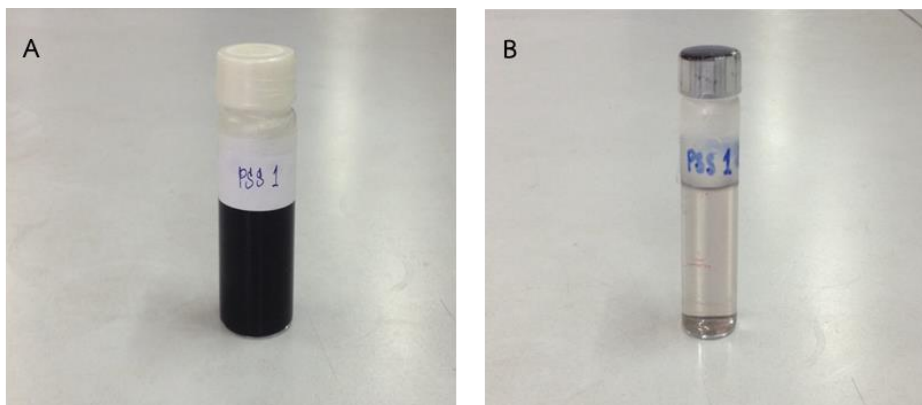
รูปที่ 3.8 เครื่อง Fourier- Transform infrared spectrophotometer



รูปที่ 3.9 เครื่องอัดแบบไฮดรอลิก

2) การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite สามารถศึกษาได้โดยเตรียมตัวอย่างด้วยการนำสารละลายของอนุภาค PPy-co-FPy และ GP/PPy-co-FPy composite ที่ได้หลังจากกระบวนการไดอะไลซิส ไปกระจายตัวในน้ำ DI ด้วยอัตราส่วนของสารละลายของอนุภาคต่อน้ำเท่ากับ 1 มิลลิลิตร : 20 มิลลิลิตร ด้วยเครื่อง Sonicate bath ประมาณ 60 นาที ดังรูป 3.10 แล้วหยดอนุภาคลงบนกระจกสไลด์ และนำตัวอย่างที่เตรียมได้มาเคลือบผิวหน้าด้วยทองแล้วจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ดังรูปที่ 3.11 ที่กำลังขยาย 15,000 ถึง 80,000 เท่า



รูปที่ 3.10 (A) สารละลายของอนุภาคที่ได้หลังจากกระบวนการไดอะไลซิส (B) สารละลายของอนุภาคที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ SEM หลังทำการเจือจางด้วยน้ำ



รูปที่ 3.11 เครื่อง Scanning Electron Microscope

3) การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค Four-point probe

การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite โดยเตรียมชิ้นงานตัวอย่างเป็นแผ่นกลม (ดังรูปที่ 3.12) ด้วยเครื่องอัดแบบไฮดรอลิกและแม่พิมพ์ที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ เช่นเดียวกับ FT-IR มาอัดผงที่ผ่านการบดละเอียดแล้ว น้ำหนักประมาณ 0.1 กรัม โดยใช้ความดันประมาณ 3,000 psi เป็นเวลา 7 นาที และวัดความหนาของชิ้นงานที่ได้ด้วย Digital thickness gauge (รูปที่ 3.13)

หลังจากนั้นนำไปวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยชุดวัดความต้านทานไฟฟ้า (Four point probe) ดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.12 ตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบความต้านทานไฟฟ้า



รูปที่ 3.13 เครื่องวัดความหนาของชิ้นงาน (Digital thickness gauge)



รูปที่ 3.14 เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้า (Four point probe)

- 4) การศึกษาขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคด้วยเครื่อง Laser particle size analyzer

ศึกษาขนาดอนุภาคที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงเลเซอร์ (Laser light scattering) ที่ใช้เครื่องวัดขนาดอนุภาคของบริษัท มาลเวิร์น จำกัด รุ่น Zetasizer Nano ZS ดังรูป 3.15 โดยเตรียมตัวอย่างด้วยการนำสารละลายของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ได้หลังจากกระบวนการไดอะไลซิส ไปกระจายตัวในน้ำ ด้วยอัตราส่วนของสารละลายอนุภาคต่อน้ำเท่ากับ 1 มิลลิลิตร : 20 มิลลิลิตร ด้วยเครื่อง Sonicate bath ประมาณ 60 นาที เช่นเดียวกับตัวอย่างที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และทำการทดสอบในสถานะที่ตัวกลางคือน้ำ ค่าการดูดกลืน (Absorption) เท่ากับ 1 และค่าดัชนีการสะท้อนกลับ (Reflective index) ของสารตัวกลางและอนุภาคโคพอลิเมอร์ เท่ากับ 1.33 และ 1.59 ตามลำดับ



รูปที่ 3.15 เครื่อง Laser particle size analyzer

5) การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)

ตรวจสอบอุณหภูมิการสลายตัวและเสถียรภาพทางความร้อนของคอมพอสิตด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก โดยใช้เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกของบริษัท เพอร์กินเอลเมอร์ จำกัด รุ่น STA-6000 ดังรูปที่ 3.16 เพื่อศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงของมวลสารตัวอย่างเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา ตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบแสดงดังรูปที่ 3.17 โดยใช้น้ำหนักสารประมาณ 5 ถึง 7 มิลลิกรัม ทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 50 °C ถึง 900 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 °C ต่อนาที ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการป้อนแก๊ส 20 มิลลิลิตร ต่อนาที



รูปที่ 3.16 เครื่อง Thermogravimetric analyzer



รูปที่ 3.17 ตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก

3.3.6 การเตรียมฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาคพอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรลล์ และอนุภาคกราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรลล์คอมพอสิต

ศึกษาหาปริมาณของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่เหมาะสมในการเติมลงในสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน โดยใช้ปริมาณของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่เตรียมได้เท่ากับ 0, 2, 4, 6, 8 และ 10 โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน แล้วนำสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มาเคลือบลงบนแผ่นพลาสติก (PET) ด้วยการ Casting ควบคุมชั้นความหนาให้เท่ากัน ขั้นตอนในการเตรียมสารเคลือบผิวป้องกันไฟฟ้าสถิต (Anti-static coating) มีดังต่อไปนี้

- 1) ชั่งแวนิชของ Acrylic polyol (เกรด Acrylic AC-333, Siam Chemical Industry Co., Ltd) ดังรูปที่ 3.18 ปริมาณ 100 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นเรซินผสมระหว่าง Polyol และ Acrylic ที่ออกแบบให้มีคุณสมบัติทนทานต่อแรงขัดถู มีความยืดหยุ่น ทนทานต่อสารเคมี และสามารถยึดเกาะได้ดีเมื่อเคลือบลงบนพลาสติกที่มีขี้ เช่น Polyethylene terephthalate (PET) (รูปที่ 3.19)
- 2) ชั่งอนุภาค P(Py-co-FPy) และอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) ที่เหมาะสมที่สุดจากการสังเคราะห์ในข้อ 3.3.3 และ 3.3.4 ตามลำดับ ปริมาณ 0, 2, 4, 6, 8 และ 10% โดยน้ำหนัก เพื่อใช้เป็นสารเติมแต่งนำไฟฟ้าในสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน
- 3) เติมสารเติมแต่งนำไฟฟ้าลงใน Acrylic polyol ที่เตรียมได้ และเติมโพลูอินลงไป 10 มิลลิลิตร เพื่อช่วยลดความหนืด จากนั้นกวนผสมด้วยเครื่อง Mechanical overhead stirrer เป็นเวลา 1 ชม.
- 4) ชั่งเรซิน Isocyanate (Desmodure N-3300; 75% NV, Bayer Co., Ltd) ปริมาณ 16 กรัม ซึ่งทำหน้าที่เป็น Hardener ใส่ในสารที่เตรียมได้ข้างต้น แล้วกวนผสมต่ออีก 1 ชม.
- 5) นำสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ได้มาเคลือบลงบนฟิล์มพลาสติก Polyethylene terephthalate, PET (Melinex 506 ความหนา 180 ไมครอน) ด้วยเทคนิค Bar coater โดยควบคุมความหนาให้เท่ากันดังรูปที่ 3.20
- 6) นำฟิล์มพลาสติกที่ผ่านการเคลือบผิวไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 30 นาที
- 7) เก็บชิ้นงานฟิล์มพลาสติกที่ผ่านการเคลือบผิวไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 50% อย่างน้อย 40 ชั่วโมงก่อนนำมาทดสอบ



รูปที่ 3.18 แวนิชของ Acrylic polyol เกรด Acrylic AC-333 (ขวา) และเรซิน Isocyanate เกรด Desmodure N-3300 (ซ้าย)



รูปที่ 3.19 แผ่นพลาสติก Polyethylene terephthalate (PET, Melinex 506 ความหนา 180 ไมครอน)



รูปที่ 3.20 เทคนิค Bar coater ในการเคลือบสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

โดยการศึกษาหาปริมาณของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่เหมาะสมในการเติมลงในสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน จะทำการเตรียมทั้งหมด 11 สภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.3

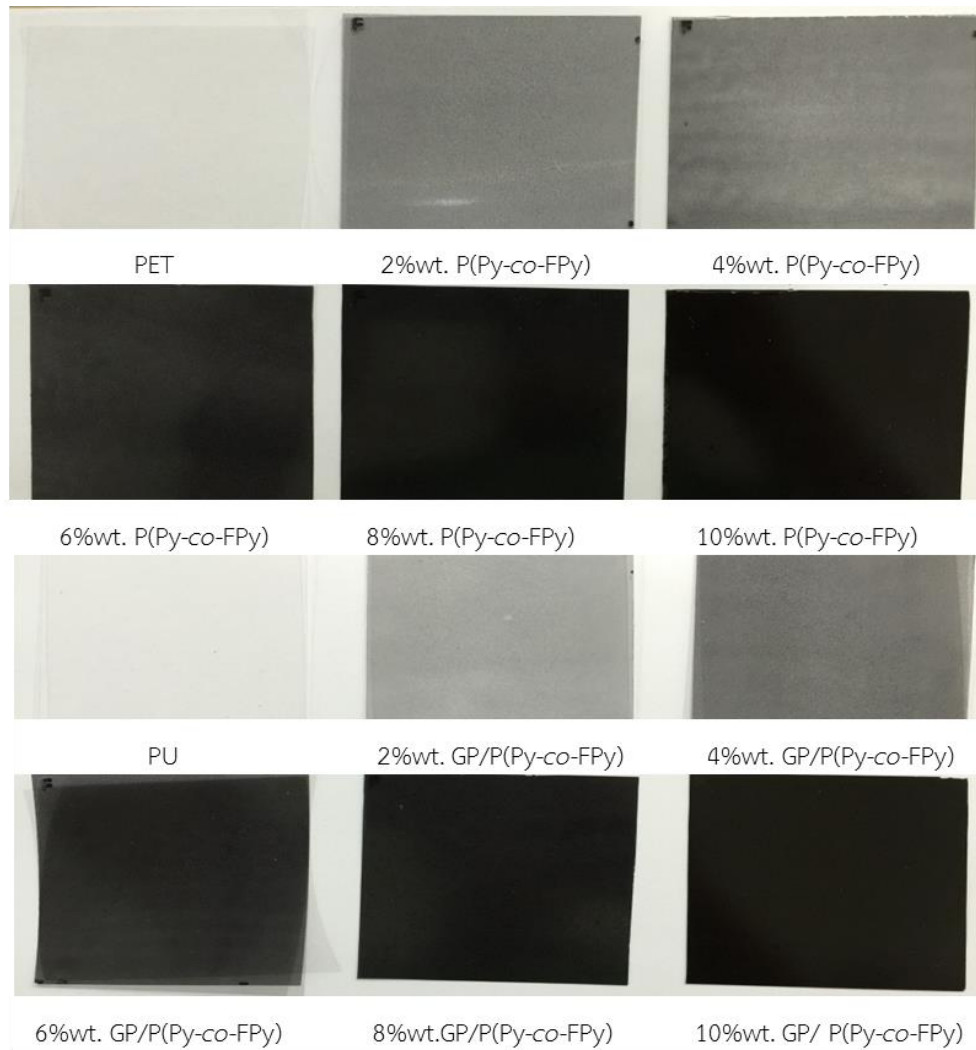
ตารางที่ 3.3 สภาวะในการเตรียมสารเคลือบผิวป้องกันไฟฟ้าสถิตที่มีการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ เพื่อทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งนำไฟฟ้า

สภาวะ	สารเติมแต่งนำไฟฟ้า		ปริมาณสาร		
	ชนิด	ปริมาณ (g)	Acrylic Polyol (g)	Isocyanate (g)	Toluene (มิลลิลิตร)
PU	-	0	100	16	10
2Py/PU	P(Py-co-FPy)	1.82	100	16	10
4Py/PU	P(Py-co-FPy)	3.64	100	16	10
6Py/PU	P(Py-co-FPy)	5.46	100	16	10
8Py/PU	P(Py-co-FPy)	7.28	100	16	10
10Py/PU	P(Py-co-FPy)	9.10	100	16	10
2GP-Py/PU	GP/P(Py-co-FPy)	1.82	100	16	10
4GP-Py/PU	GP/P(Py-co-FPy)	3.64	100	16	10
6GP-Py/PU	GP/P(Py-co-FPy)	5.46	100	16	10
8GP-Py/PU	GP/P(Py-co-FPy)	7.28	100	16	10
10GP-Py/PU	GP/P(Py-co-FPy)	9.10	100	16	10

3.3.7 การศึกษาสมบัติของฟิล์มพลาสติกที่เคลือบด้วยพอลิยูรีเทน

1) การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว

การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มพลาสติกที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวที่มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต (Anti-static coating) นั้น ทำการเตรียมชิ้นงานตัวอย่างโดยนำฟิล์มพลาสติกที่ได้จากการเคลือบผิวตัดให้เป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 3X3 นิ้ว ดังรูปที่ 3.21 และนำไปทดสอบความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว (R_s) ตามมาตรฐาน ASTM D-257 โดยใช้เครื่อง Picoammeter (Keithley 6485) ที่ต่อพ่วงเข้ากับชุดวัดความต้านทานมาตรฐาน Test figure (Keithley model 6105) และ High voltage supply (Keithley 247) ดังรูปที่ 3.22 โดยค่า R_s รายงานโดยใช้ค่าเฉลี่ยที่วัดได้จากชิ้นงาน โดยแต่ละชิ้นงานวัดอย่างน้อย 5 จุด



รูปที่ 3.21 ชิ้นงานสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 3X3 นิ้ว ที่ใช้วัดความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว



รูปที่ 3.22 เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว (A) Picoammeter (Model 6485, Keithley) (B) Resistivity adapter (Model 6105, Keithley) (C) High voltage supply (Keithley 247)

2) การศึกษาความโปร่งใส (Optical transparency properties) ของฟิล์มเคลือบ

นำชิ้นงานที่ผ่านการเคลือบเป็นฟิล์มบางด้วยเทคนิค Bar Coater เช่นเดียวกับชิ้นงานที่ใช้วัดความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว มาทำการทดสอบความโปร่งใส โดยใช้เครื่อง Ocean optic USB 4000-VIS-NIR ดังรูปที่ 3.23 ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์โดยนำตัวอย่างฟิล์มบางวางลงบนช่องว่างสำหรับใส่ตัวอย่าง (Sample slot) แล้วทำการตั้งค่าแสงที่ใช้ในการวัด โดยเครื่องมือวัดสามารถอ่านค่าเปอร์เซ็นต์ของการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ และรายงานผลเป็นค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง (Optical transparency properties) ที่ความยาวคลื่น 400 nm โดยทำการหักลบเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของแผ่นพลาสติก PET ที่ใช้



รูปที่ 3.23 เครื่อง Ocean optic, USB 4000-VIS-NIR ที่ใช้วัดความโปร่งใสของฟิล์ม

3) การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มเคลือบผิวด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC)

ตรวจสอบอุณหภูมิ T_g และอุณหภูมิหลอมผลึกของสารเคลือบด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry ตัวอย่างที่ใช้เป็นสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ทำการ Drop cast ลงบนกระจกนาฬิกาแล้วอบที่อุณหภูมิ 80°C 30 นาที เก็บตัวอย่างที่ได้ไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 50% อย่างน้อย 40 ชั่วโมง แล้วทำการลอกออกเพื่อทำการตรวจสอบด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter ดังรูปที่ 3.24 นำหนักสารตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบประมาณ 5 ถึง 8 มิลลิกรัม ทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ - 50 องศาเซลเซียส ถึง 350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อ นาที ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการป้อนแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที โดยสามารถคำนวณปริมาณผลึกที่ได้จากพื้นที่ใต้กราฟของการหลอมดังสมการที่ (1)

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_c \times 100}{\Delta H_m} \quad (1)$$

เมื่อ X_c คือ ปริมาณผลึก

ΔH_c คือ เอนทัลปีในการเกิดผลึก

ΔH_m° คือ พลังงานที่ใช้ในการหลอมผลึกของพอลิยูรีเทนที่มีความเป็นผลึกร้อยละ 100

กรณีเป็นคอมพอสิตปริมาณผลึกสามารถคำนวณได้จากสมการ (2)

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_c \times 100}{\Delta H_m^\circ \times (1 - W_f)} \quad (2)$$

เมื่อ W_f คือ สัดส่วนน้ำหนักของสารตัวเติมในคอมพอสิต



รูปที่ 3.24 เครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ประกอบด้วย

ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์อนุภาคพอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรล (P(Py-co-FPy)) ด้วยวิธีโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชันเปรียบเทียบกับวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

ส่วนที่ 2 การสังเคราะห์กราฟีน/พอลิไพร์โรล-โค-ฟอร์มิลไพร์โรลคอมโพสิต (GP/P(Py-co-FPy) composite) ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

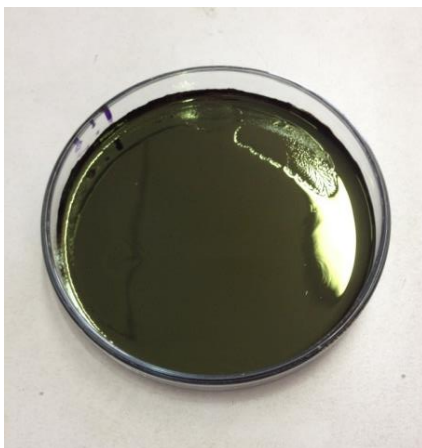
ส่วนที่ 3 การเตรียมฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพื่อให้มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต โดยรายละเอียดของผลการทดลองในแต่ละส่วน มีดังนี้

4.1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) ด้วยวิธีโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน เปรียบเทียบกับวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

การเตรียมอนุภาค P(Py-co-FPy) ด้วยวิธีโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำเช่นเดียวกับการศึกษาของ Yusuke Hoshina และคณะ [29,30] โดยการทำให้ปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) ระหว่างมอนอเมอร์ของไพร์โรล (Py) กับฟอร์มิลไพร์โรล (FPy) และใช้สารละลายกรดไตรฟลูออโรอะซิติก (Trifluoroacetic acid, TFA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์ Py และ FPy ในสารละลายของออกซิแดนต์ (Oxidant) และสารโด๊ป (Dopant) ที่มีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) โดยมีน้ำเป็นตัวทำละลายและใช้เวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชัน 24 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้สารออกซิแดนต์ คือ TFA และเลือกใช้สารลดแรงตึงผิว 2 ชนิด คือ โซเดียมโดเดคซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulfate, SDS) และพอลิสไตรีนซัลโฟเนต (Poly(styrene sulfonate), PSS) เพื่อใช้ในการสร้างไมเซลล์ในปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันและทำหน้าที่เป็นสารโด๊ปเพื่อให้อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในสภาพนำไฟฟ้าที่ดีมากขึ้น

4.1.1 ลักษณะทั่วไปของอนุภาค P(Py-co-FPy)

P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์โรเซชันนี้ มีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มเงา สีดำอมเขียว (รูปที่ 4.1) เมื่อผ่านการบดให้เป็นอนุภาคขนาดเล็กผ่านตะแกรงร่อนขนาด 45 ไมครอนแล้ว อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีดำหยาบ ส่วนอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันมีลักษณะเป็นอนุภาคเล็กๆ สีดำแขวนลอยอยู่ในน้ำ เมื่อทำการล้างให้สะอาดแล้วทำให้แห้ง จะได้ผงละเอียด สีดำ (รูปที่ 4.2)



รูปที่ 4.1 ลักษณะของ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์โรเซชันหลังทำให้แห้ง



(A) แขวนลอยอยู่ในน้ำ



(B) หลังทำให้แห้ง

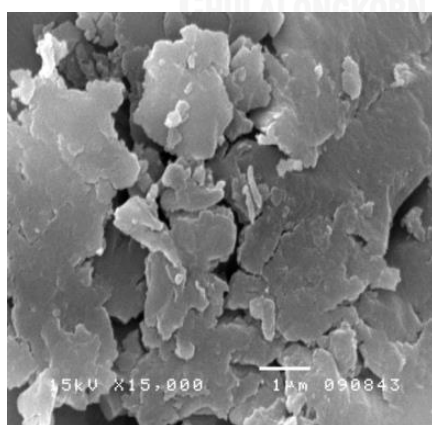
รูปที่ 4.2 ลักษณะอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน

4.1.2 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค P(Py-co-FPy)

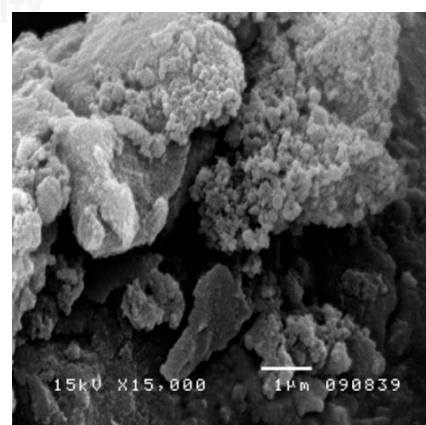
จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่ผ่านการทำให้แห้งแล้ว ด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 15,000-20,000 เท่า พบว่า อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชันมีลักษณะพื้นผิวเป็นเกล็ดจับตัวกันอย่างหนาแน่น (Hard aggregate form) [54] โดยขนาดของฟิล์ม P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่กว่า 1 ไมครอน ดังรูปที่ 4.3 (A)

สำหรับอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ที่ผ่านกระบวนการทำให้แห้งและร่อนผ่านตะแกรงขนาด 45 ไมครอนแล้ว มีลักษณะเป็นก้อนอนุภาคขนาดหลายไมครอนที่เกิดจากการรวมกันของอนุภาคทรงกลมขนาดเล็ก [7, 55-57] ดังรูปที่ 4.3 (B)

เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวและสามารถสังเกตขนาดของอนุภาคได้ชัดเจน จึงเตรียมตัวอย่างโดยการนำอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ มาเจือจางด้วยน้ำในอัตราส่วน 1 : 20 โดยปริมาตร หยดลงบนแผ่นสไลด์แล้วใช้ลมร้อนเป่าให้แห้งก่อนนำไปส่องด้วย SEM ที่กำลังขยายสูงขึ้นเป็น 20,000 เท่า จะสังเกตเห็นอนุภาคเดี่ยว มีลักษณะเป็นทรงกลมกระจายตัวอย่างหลวมๆ (รูปที่ 4.4) อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์โดยใช้ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิว มีขนาดอยู่ในช่วง 100 - 500 nm ขึ้นกับอัตราส่วนต่อโมลของ SDS ต่อมอนอเมอร์ [26, 28, 58] และอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์โดยใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิวมีขนาดอยู่ในช่วง 100 - 300 nm ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนต่อโมลของ PSS ต่อมอนอเมอร์ [54, 55, 59]



(A) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

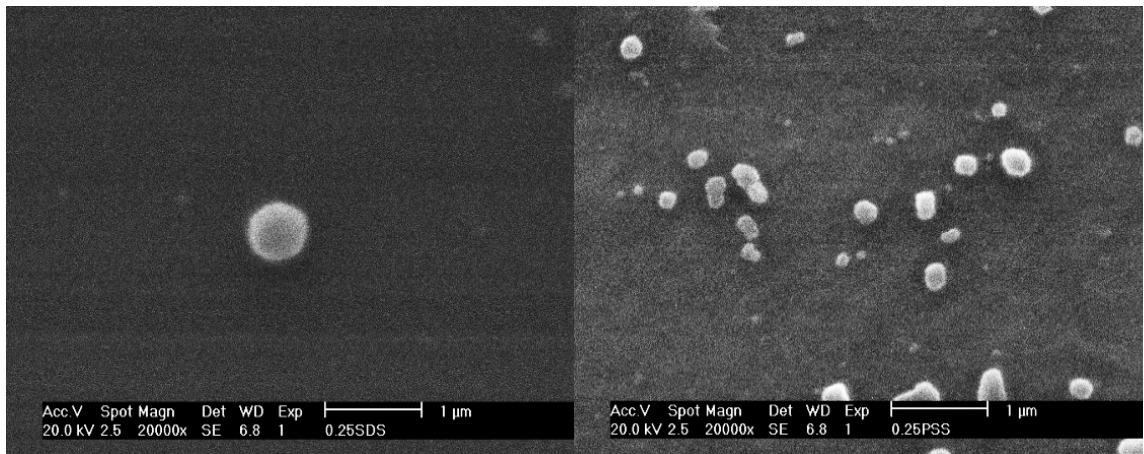


(B) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

รูปที่ 4.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ P(Py-co-FPy) หลังจากการทำให้แห้ง

จากผลการวิเคราะห์ตัวอย่างสารแขวนลอยที่ทำให้แห้งในสภาวะเจือจางด้วยเทคนิค SEM จะเห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน จะได้อนุภาค P(Py-co-FPy) เป็นทรงกลมขนาดเล็กระดับนาโนเมตร ทั้งนี้เป็นผลจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่าง Py และ FPy ภายในไมเซลล์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม และจากการเปรียบเทียบภาพ SEM ของสภาวะการสังเคราะห์ที่ใช้ SDS และ PSS เป็นสารได้พบเห็นว่าไม่เห็นความแตกต่างของลักษณะทางสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของ P(Py-co-FPy) ที่ได้ อย่างชัดเจน





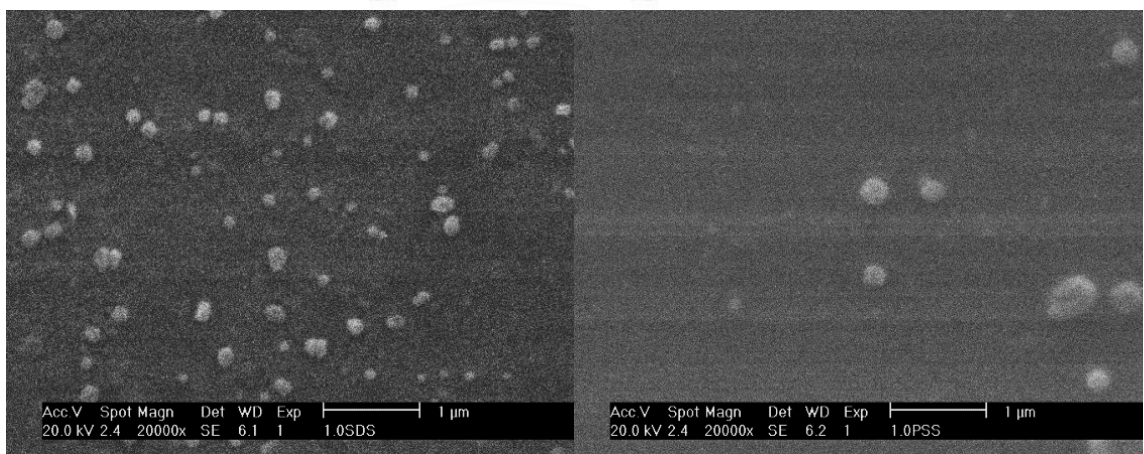
(A) SDS 0.25:1.0

(D) PSS 0.25:1.0



(B) SDS 0.5:1.0

(E) PSS 0.5:1.0



(C) SDS 1.0:1.0

(F) PSS 1.0:1.0

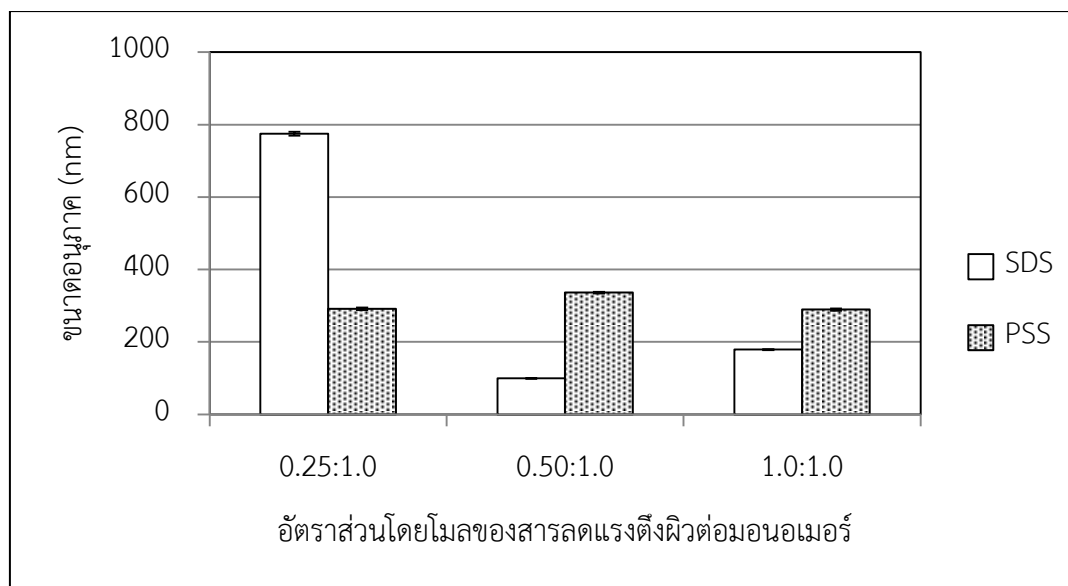
รูปที่ 4.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค P(Py-co-FPy) แขนงลอยในน้ำที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS และ PSS ในอัตราส่วนต่อมอโนเมอร์ โดยโมล 0.25:1.0, 0.5:1.0 และ 1.0:1.0

4.1.3 การศึกษาขนาดอนุภาค P(Py-co-FPy)

จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ไม่เห็นความแตกต่างของอนุภาค P(Py-co-FPy) ระหว่างการใช้สารลดแรงตึงผิวต่างชนิดกัน ดังนั้นเพื่อให้การศึกษาได้ผลที่ชัดเจนและน่าเชื่อถือมากขึ้น จึงได้ทำการตรวจวัดอนุภาคของ P(Py-co-FPy) ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Laser diffraction particle size analyzer, Zetasizer Nano ZS) พบว่า อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันโดยใช้ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิว มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 99-770 nm ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนต่อโมลของ SDS ต่อมอนอเมอร์ และอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์โดยใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิวมีขนาดอยู่ในช่วง 290-330 nm ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนต่อโมลของ PSS ต่อมอนอเมอร์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.1 ขนาดอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Surfactant	Mole ratio	Particle Size	Particle Distribution
	type		Average (nm)	Index (PDI)
P(Py-co-FPy)	-	-	N/A	N/A
0.25:1.00	SDS	0.25	775.0 ± 5.1	0.510 ± 0.020
0.50:1.00	SDS	0.50	99.2 ± 0.3	0.117 ± 0.002
1.00:1.00	SDS	1.00	178.7 ± 1.4	0.161 ± 0.003
0.25:1.00	PSS	0.25	291.5 ± 3.3	0.244 ± 0.008
0.50:1.00	PSS	0.50	336.4 ± 2.2	0.261 ± 0.010
1.00:1.00	PSS	1.00	289.2 ± 2.9	0.252 ± 0.001



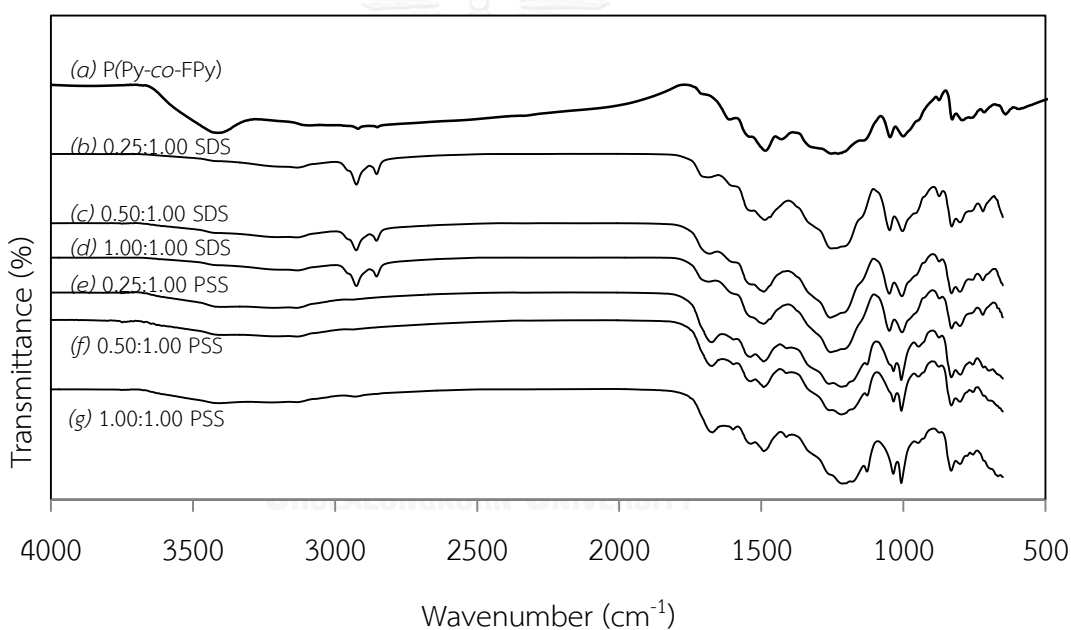
รูปที่ 4.5 ขนาดอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ

กลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน เป็นกลไกที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคทรงกลมขนาดเล็กระดับนาโน และไมครอน โดยเริ่มจากสารลดแรงตึงผิวเกิดการรวมตัวเป็นไมเซลล์ ทรงกลมขนาดเล็กตามโครงสร้างทางเคมีของสารลดแรงตึงผิว จากนั้นมอนอเมอร์จะถูกผลักเข้าไปอยู่ในไมเซลล์ เมื่อเติมสารเร่งปฏิกิริยาลงไปในระบบ ปฏิกิริยาพอลิเมอร์โรเซชันจะเริ่มเกิดจนกระทั่งสมบูรณ์อยู่ภายในไมเซลล์ และเนื่องจากไมเซลล์มีขนาดเล็กมาก ดังนั้นพอลิเมอร์ที่เติบโตอยู่ภายในไมเซลล์จึงมีขนาดเล็กเช่นกัน [10]

จากผลการทดลอง ในรูปที่ 4.5 เห็นได้ว่า ขนาดอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน โดยใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิว ขนาดอนุภาคไม่แปรผันตามปริมาณสัดส่วนโดยโมลของสารลดแรงตึงผิวต่อมอนอเมอร์ ในขณะที่อนุภาคของ P(Py-co-FPy) ที่ใช้ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวและสร้างไมเซลล์นั้น มีขนาดแปรเปลี่ยนตามปริมาณสัดส่วนโดยโมลของสารลดแรงตึงผิวต่อมอนอเมอร์ที่เพิ่มอย่างเห็นได้ชัด โดยความเข้มข้นวิกฤตที่เกิดไมเซลล์ (Critical micelle concentration, CMC) ของ SDS เท่ากับ 8×10^{-3} M ซึ่งความเข้มข้นของ SDS ที่ใช้ทุกอัตราส่วนมีค่ามากกว่าความเข้มข้นวิกฤตที่เกิดไมเซลล์ของ SDS ที่ปริมาณสัดส่วน 0.25:1.0 อนุภาคมีขนาดใหญ่มาก น่าจะเป็นผลมาจากปริมาณไมเซลล์ของ SDS มีน้อยการจัดเรียงตัวของไมเซลล์จัดเรียงแบบหลวมๆ และมีจำนวนไมเซลล์น้อย ทำให้มอนอเมอร์เข้าไปเกิดปฏิกิริยาในไมเซลล์จำนวนมากและมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นด้วย

4.1.4 การศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างเคมีของอนุภาค P(Py-co-FPy)

ผลจากการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของอนุภาค P(Py-co-FPy) ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี แสดงในรูปแบบอินฟราเรดสเปกตรัมที่ตำแหน่งความยาวคลื่นต่างๆ ดังรูปที่ 4.6 พบว่า ปรากฏพิกที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับการศึกษาของ Yusuke Hoshina และคณะ [29, 30] ที่ได้ทำการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของ PPy โดยการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างมอนอเมอร์ของ Py กับ FPy โดยใช้สารละลายกรด TFA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในตัวกลางของคลอโรฟอร์ม รายงานว่า P(Py-co-FPy) ที่เตรียมโดยเทคนิค Straightforward chemical copolymerization ให้ปริมาณผลผลิต ค่าการนำไฟฟ้า ค่าต้านทานแรงดึงและความยืดหยุ่นของฟิล์มที่ดีที่สุด ในที่นี้จึงนำความยาวคลื่นอ้างอิงมาเทียบกับหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากผลการตรวจสอบในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (a) และสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 0.25:1.0 (b), 0.5:1.0 (c), 1.0:1.0 (d) และสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 0.25:1.0 (e), 0.5:1.0 (f), 1.0:1.0 (g)

ตารางที่ 4.2 หมู่ฟังก์ชันของ P(Py-co-FPy) ที่ความยาวคลื่นต่างๆ

ตำแหน่งความยาวคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน	ความยาวคลื่นอ้างอิง (cm^{-1})
3,406 และ 3,227	N-H Stretching Vibration	3,300 – 3,500
2,936 และ 2,853	Alkyl C-H Vibration	2,850-2,960
1,688 และ 1,535	Pyrrole C=C Stretching vibration	1,640-1,680
1,488	C=N Stretching vibration	1,390-1,800
1,253	-C=CH stretching vibration of methine group	1,470 – 1,350
1,003	C-H out-of-plane deformation vibration of methine group	1,000-675
830	Aromatic C-H out-of-plane deformation vibration	

จากรูปที่ 4.7 ลักษณะอินฟราเรดสเปกตรัมของ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS และ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิวมีความคล้ายคลึงกับอินฟราเรดสเปกตรัมของ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน จากรูปที่ 4.6 (a) พีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ $3,406$ และ $3,227 \text{ cm}^{-1}$ และ $2,936$ และ $2,853 \text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการสั่นของโมเลกุล N-H และ Alkyl C-H ตามลำดับ โดยในกรณีของการใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิว พบว่าพีคที่ตำแหน่งทั้งสองนี้มีความสูงของพีคลดลงตามอัตราส่วนต่อโมลของ PSS ต่อมอนอเมอร์ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับจำนวนพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุลของ P(Py-co-FPy) ที่เพิ่มขึ้น [4] นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ $1,688$ และ $1,535 \text{ cm}^{-1}$ สัมพันธ์กับการสั่นของพันธะ C=C ที่ความยาวคลื่น $1,488 \text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการสั่นของโมเลกุล C=N และที่ตำแหน่งความยาวคลื่น $1,253 \text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการสั่นของโมเลกุล -C=CH- ของหมู่มีทีน โดยหมู่ฟังก์ชันมีทีนเป็นหมู่ฟังก์ชันที่แสดงถึงเอกลักษณ์และสมบัติการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) ซึ่งเมื่อความเข้มข้นของพีคที่แสดงถึงการสั่นของเอกลักษณ์หมู่มีทีนเพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) เพิ่มมากขึ้นด้วย [7, 29, 30, 55-57, 60] โดยความสูงของพีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ $1,488 \text{ cm}^{-1}$ และ $1,253 \text{ cm}^{-1}$ ปรากฏเด่นชัดมากขึ้นเมื่อใช้ SDS และ PSS เป็น

สารลดแรงตึงผิว และเพิ่มมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ SDS และ PSS ต่อมอนอเมอร์ที่เพิ่มมากขึ้น และเมื่อใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิวจะมีความสูงของพีดตั้งสูงกว่ามากกว่าเมื่อใช้ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ความเข้มข้นเดียวกัน นอกจากนี้ ไม่ปรากฏพีดที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ $1,183\text{ cm}^{-1}$ ที่แสดงการสั่นของหมู่ S=O ของหมู่ฟังก์ชัน SO_3^- ในตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิว เนื่องจากเกิดการซ้อนทับกับพีดการสั่นของหมู่วงแหวนไพโรโรลที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ $1,003\text{ cm}^{-1}$ [26, 61]

4.1.5 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค P(Py-co-FPy)

อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้ เมื่อนำไปตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค Four-point probe เปรียบเทียบระหว่างอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์โรเซชันกับเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวต่างชนิด และปริมาณสารลดแรงตึงผิวแตกต่างกัน พบว่า P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์โรเซชันมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ $4.15 \times 10^{-8}\text{ S/cm}$ แต่อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน สาร SDS และ PSS ที่ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุ จะทำหน้าที่ 2 อย่างคือ ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวโดยการสร้างไมเซลล์ เพื่อใช้เป็นถังปฏิกรณ์ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์โรเซชัน (Micro-reactor vessel) [26] และทำหน้าที่เป็นสารโด้ป เข้าไปรวมตัวกับสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ (Polymer backbone) ด้วยการเกิดแรงยึดเหนี่ยวเชิงไอออน (Ionic complex formation) [54] ทำให้โครงสร้างของพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีประจุลบหรือบวกเกิดขึ้น เพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์ โดยการดึงอิเล็กตรอนออกจากสายโซ่พอลิเมอร์ เป็นผลให้เกิดช่องว่างภายในสายโซ่ (Hole) ซึ่งส่งผลให้เกิดการแทนที่ของอิเล็กตรอนจากพันธะคู่ที่อยู่ใกล้เคียงกัน และเกิดการเคลื่อนที่ของประจุบวกภายในสายโซ่พอลิเมอร์ จึงทำให้พอลิเมอร์มีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูงขึ้น [10, 25] ซึ่งสอดคล้องกับความสูงของพีดที่ตำแหน่ง ความยาวคลื่นประมาณ $1,253\text{ cm}^{-1}$, $1,003\text{ cm}^{-1}$ และ 830 cm^{-1} เพิ่มขึ้น ที่แสดงว่ามีปริมาณโมเลกุล $-\text{C}=\text{CH}-$ ของหมู่มีทิน $\text{C}=\text{C}$ สูงเพิ่มขึ้น ดังนั้นอนุภาค P(Py-co-FPy) จึงมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์โรเซชัน และสามารถตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้าได้ดังแสดงในตารางที่ 4.3 นอกจากนี้ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า โมเลกุลของ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันมีการจัดเรียงของสายโซ่โมเลกุล (Macromolecular chain) ที่เป็นระเบียบและความยาวของพันธะคู่มากกว่า P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์โรเซชัน [28] ซึ่งสอดคล้องกับผลการ

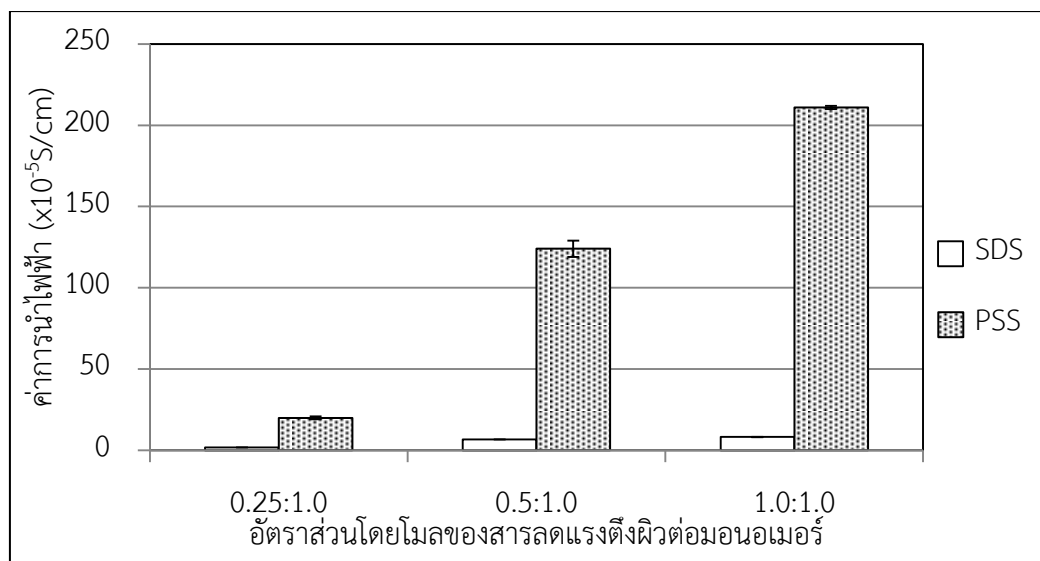
วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 4.1.4

อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์โดยใช้ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 1.74×10^{-5} ถึง 8.13×10^{-5} S/cm แปรผันตามปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของ SDS ต่อมอนอเมอร์ และอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์โดยใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิวมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า $10^1 - 10^2$ เท่า ซึ่งอยู่ในช่วง 1.99×10^{-4} ถึง 2.21×10^{-3} S/cm เนื่องจาก PSS สามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวเชิงไอออนได้หนาแน่นกว่า SDS หรือมีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนที่สูงกว่า SDS นั่นเอง

จากรูปที่ 4.7 เมื่อเปรียบเทียบผลการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์โดยใช้ PSS จะมีค่าการนำไฟฟ้าได้สูงกว่าการสังเคราะห์โดยใช้ SDS อย่างเห็นได้ชัด ที่อัตราส่วนโดยโมลของ PSS ต่อมอนอเมอร์เท่ากับ 1.0 มีค่าการนำไฟฟ้าสูงสุดในการศึกษาครั้งนี้ และมีค่าสูงกว่าประมาณ 27 เท่า เมื่อเทียบกับ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์โดยใช้ SDS ในอัตราส่วนโดยโมลต่อมอนอเมอร์ 1.0:1.0 เท่ากัน อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) โดยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน แม้จะใช้สารลดแรงตึงผิวต่างชนิดกัน แต่ทิศทางการเพิ่มหรือลดความสามารถในการนำไฟฟ้าของอนุภาค P(Py-co-FPy) นี้ จะแปรผันตามปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของสารลดแรงตึงผิวต่อมอนอเมอร์

ตารางที่ 4.3 ค่าการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Surfactant	Mole ratio	Sheet resistance (Ohm/sq.)	Resistivity (Ohm.cm)	Conductivity (S/cm)
Py-co-FPy	-	-	$(2.1 \pm 0.92) \times 10^8$	$(2.4 \pm 0.25) \times 10^7$	$(4.15 \pm 0.45) \times 10^{-8}$
0.25:1.00	SDS	0.25	$(6.0 \pm 2.22) \times 10^5$	$(5.7 \pm 0.10) \times 10^4$	$(1.74 \pm 0.03) \times 10^{-5}$
0.50:1.00	SDS	0.50	$(2.0 \pm 0.65) \times 10^5$	15,189±31	$(6.58 \pm 0.01) \times 10^{-5}$
1.00:1.00	SDS	1.00	$(1.8 \pm 0.24) \times 10^5$	12,298±190	$(8.13 \pm 0.13) \times 10^{-5}$
0.25:1.00	PSS	0.25	$(7.6 \pm 1.61) \times 10^4$	5,022±210	$(1.99 \pm 0.09) \times 10^{-4}$
0.50:1.00	PSS	0.50	9,796±1,079	806±29	$(1.24 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
1.00:1.00	PSS	1.00	5,157±726	453±30	$(2.21 \pm 0.01) \times 10^{-3}$



รูปที่ 4.7 ค่าการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ

4.1.6 การศึกษาความเสถียรทางความร้อนของอนุภาค P(Py-co-FPy)

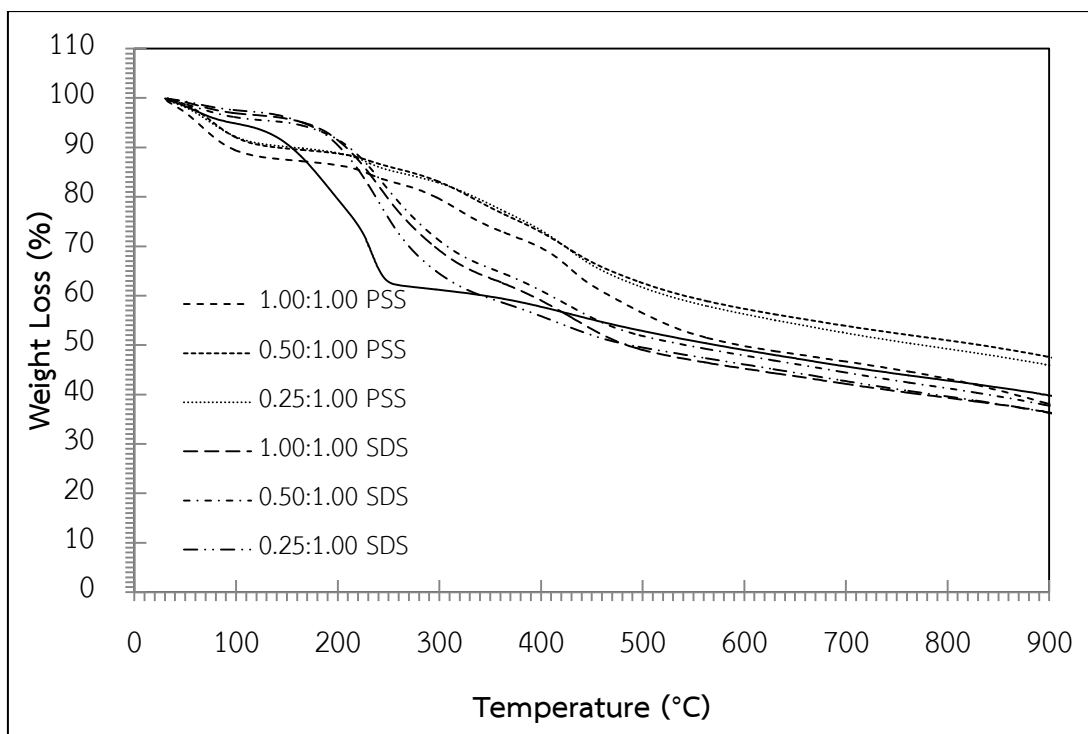
การตรวจสอบอุณหภูมิการสลายตัวด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส แสดงดังตารางที่ 4.4 และ รูปที่ 4.8 พบว่าการสลายตัวของ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชันและเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ที่ใช้ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิว มีพฤติกรรมการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนคล้ายกัน โดยมีช่วงอุณหภูมิการสลายตัว 3 ขั้นตอน [61, 62] ขั้นตอนแรก ที่ช่วงอุณหภูมิ 60-80°C เป็นช่วงการระเหยของความชื้น และสารอื่นๆ ที่ระเหยได้ง่ายในโครงสร้าง ขั้นตอนที่สอง ช่วงอุณหภูมิ 170-350°C เป็นช่วงการหลุดออกของสารได้ปที่ เกิดแรงยึดเหนี่ยวทางประจุไฟฟ้ากับสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวประมาณ 40% ของน้ำหนักเริ่มต้น โดยน้ำหนักที่ลดลงนี้ใกล้เคียงกับปริมาณของ SDS และขั้นตอนสุดท้ายเป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวหลักของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ช่วงอุณหภูมิ 400-900°C ซึ่งสัมพันธ์กับการสลายตัวของโครงสร้าง P(Py-co-FPy) ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวประมาณ 40% ของน้ำหนักเริ่มต้น [62] แต่การสลายตัวของ P(Py-co-FPy)) ที่ใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิว มีช่วงอุณหภูมิการสลายตัว 4 ขั้นตอน เนื่องจากการสลายตัวของสาร PSS นั้นเกิดการสลายตัว 2 ขั้นตอน [55] จากผลการทดลองพบว่า P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันมีความเสถียรทางความร้อนสูงกว่า P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวจะเข้าไปรวมตัวกับสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ด้วยการเกิดแรงยึดเหนี่ยวเชิงไอออน

(Ionic complex formation) [54] ทำให้โมเลกุลของ P(Py-co-FPy) มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (Intermolecular interaction) ที่แข็งแรงมากขึ้น ส่งผลให้ต้องใช้พลังงานสูงขึ้นในการทำลายแรงยึดเหนี่ยวภายในโมเลกุลให้แตกออก ส่งผลให้มีความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้น

สำหรับการเปรียบเทียบความเสถียรทางความร้อนเมื่อใช้ SDS และ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิว พบว่าอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิวมีความเสถียรทางความร้อนที่สูงกว่าอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิว เนื่องจากอนุภาคลิขระของซิลโฟเนตในโครงสร้างของ SDS มีความว่องไว (Active) ต่อความร้อน ทำให้อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ SDS เป็นสารลดแรงตึงผิว เกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนได้ง่ายกว่า [61]

ตารางที่ 4.4 อุณหภูมิการสลายตัวและเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Peak1		Peak 2		Peak 3		Peak 4	
	Mass	Mass	Mass	Mass	Mass	Mass	Mass	
	T(°C)	Change (%)	T(°C)	Change (%)	T(°C)	Change (%)	T(°C)	Change (%)
Py-co-FPy	60	5.08	193	16.44	232	40.21	-	-
0.25:1.00 SDS	62	2.68	241	38.52	415	24.56	-	-
0.50:1.00 SDS	66	4.38	248	30.33	428	29.39	-	-
1.00:1.00 SDS	63	3.52	244	33.91	436	28.15	-	-
0.25:1.00 PSS	76	9.68	231	5.27	359	10..30	428	40.67
0.50:1.00 PSS	75	10.45	232	3.94	335	10.45	423	29.51
1.00:1.00 PSS	68	12.78	232	4.55	320	10.75	431	36.93



รูปที่ 4.8 เทอร์โมแกรมการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ

4.2 การสังเคราะห์ GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

การเตรียม GP/P(Py-co-FPy) composite โดยใช้เทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์ Py และ FPy ในสารละลายของออกซิแดนซ์และสารโด้ปที่มีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิว โดยมีน้ำเป็นตัวทำละลายและใช้เวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชัน 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการเติมกราฟีนปริมาณต่างๆกันลงไปกระจายตัวอยู่ระหว่างเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน ในงานวิจัยนี้เลือกใช้กรดไตรฟลูออโรอะซิติก (Trifluoroacetic acid, TFA) เป็นสารออกซิแดนซ์เร่งปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน และเลือกใช้พอลิสไตรีนซัลโฟเนต (Poly(styrenesulfonate), PSS) เป็นสารลดแรงตึงผิว ในอัตราส่วนโดยโมลของสารลดแรงตึงผิวต่อมอนอเมอร์เท่ากับ 1.0:1.0 ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการศึกษาในข้อที่ 4.1 เนื่องจากให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุด

4.2.1 ลักษณะทั่วไปของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite

อนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็ก สีดำแขวนลอยอยู่ในน้ำ หลังจากทำให้แห้งจะมีลักษณะเป็นผงสีดำ ดังรูปที่ 4.9 เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค พบว่า GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์

ได้มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100-300 nm และมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0.002- 0.004 S/cm



(A) แขนวลอยอยู่ในน้ำ

(B) ผงหลังการทำแห้ง

รูปที่ 4.9 ลักษณะอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน

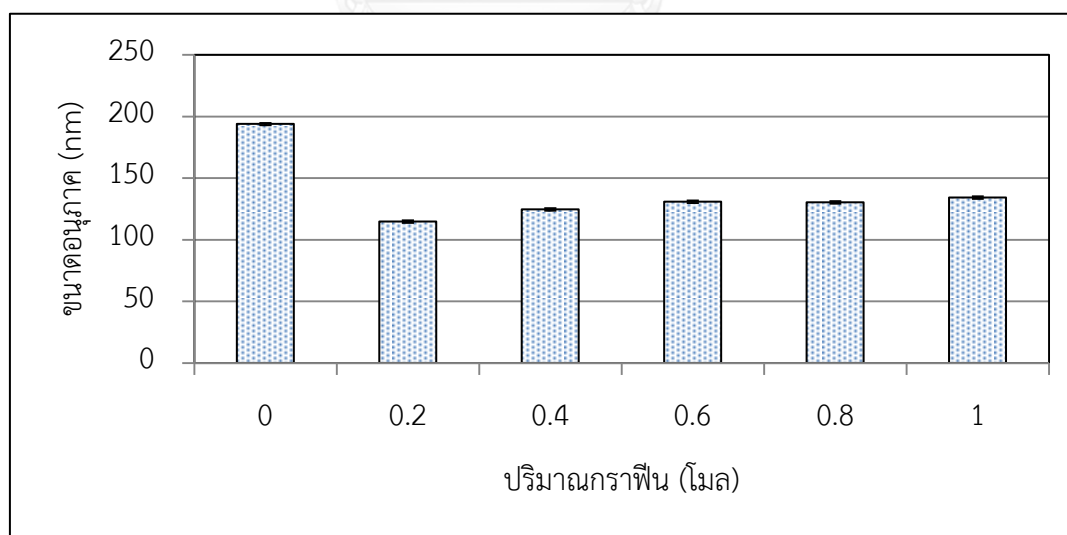
4.2.2 การศึกษาขนาดอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite

จากการศึกษาขนาดอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Laser diffraction particle size analyzer, Zetasizer Nano ZS) ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.10 พบว่า P(Py-co-FPy) ที่ไม่มีการเติมกราฟีนลงไปก่อนทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์โรเซชันมีขนาดอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในน้ำเท่ากับ 193 nm แต่เมื่อทำการเติมกราฟีนลงไปก่อนทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์โรเซชัน พบว่าอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กลง โดยเมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณ 0.2 %wt. พบว่าอนุภาคของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเท่ากับ 114 nm เนื่องจากกราฟีนทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (Nucleating agents) ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน เพราะกราฟีนมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงทำให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของอนุโมลิสระกับมอนอเมอร์ในกระบวนการเกิดอนุภาค (Particle nucleation) ของปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน ทำให้เกิดอนุภาคจำนวนมากบนพื้นผิวกราฟีน ส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กกว่ากระบวนการเกิดปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันแบบธรรมดาที่ไม่มีการเติมกราฟีน [7, 60] และเมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณสูงขึ้น พบว่าอนุภาคของ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นจากปริมาณ 0.2 %wt.

เท่ากับ 124 130 130 และ 134 nm เมื่อทำการเติม กราฟีนปริมาณ 0.4 0.6 0.8 และ 1.0 %wt. ตามลำดับ เนื่องจากการเติมกราฟีนปริมาณมากขึ้นทำให้กราฟีนที่กระจายตัวในน้ำ ก่อนเกิดปฏิกิริยามีความเข้มข้นสูง ทำให้มีแนวโน้มที่ กราฟีนเกิดการรวมตัวเข้าใกล้กันมากขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการเกิดอนุภาคของปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันลดน้อยลง ขนาดของอนุภาคจึงใหญ่ขึ้นตามปริมาณกราฟีนที่เพิ่มมากขึ้น [57, 60]

ตารางที่ 4.5 ขนาด GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

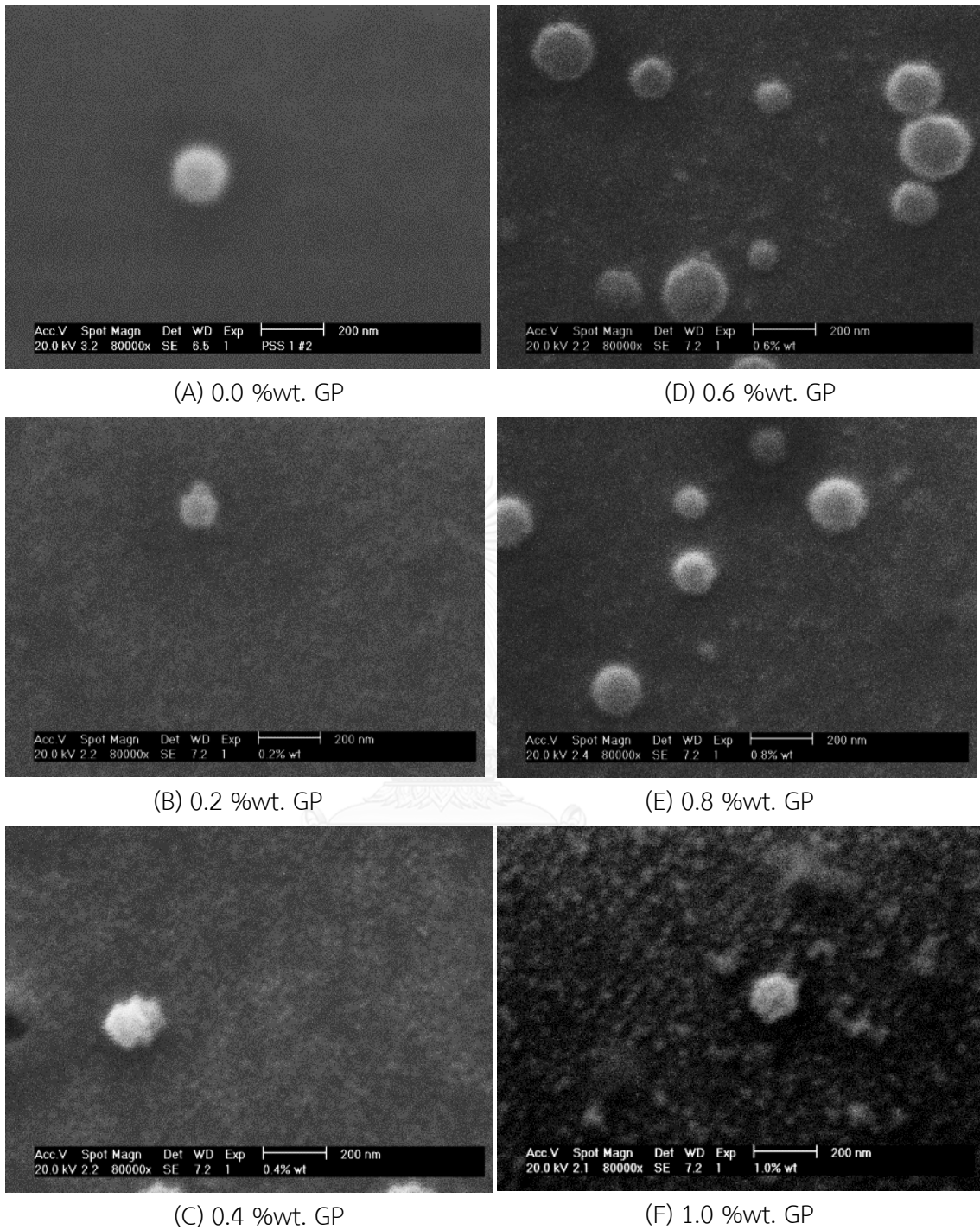
Samples	Particle Size Average (nm)	Particle Distribution Index (PDI)
0.0%wt. GP	193.9±1.5	0.146±0.003
0.2%wt. GP	114.8±0.9	0.191±0.014
0.4%wt. GP	124.6±0.7	0.200±0.006
0.6%wt. GP	130.8±1.0	0.144±0.030
0.8%wt. GP	130.3±0.5	0.202±0.001
1.0%wt. GP	134.2±0.6	0.154±0.018



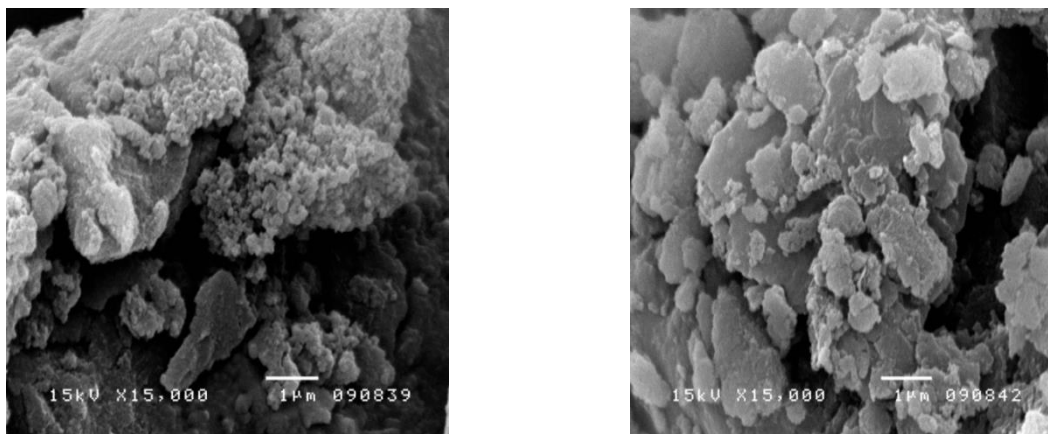
รูปที่ 4.10 ขนาด GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

4.2.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ด้วยกำลังขยาย 80,000 เท่า ดังรูปที่ 4.11 พบว่า GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100-200 nm ที่กระจายตัวอยู่บนพื้นผิวของกราฟีนที่มีลักษณะเป็นริ้วขรุขระของพื้นหลัง ซึ่งแตกต่างจากอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่ไม่มีการเติมกราฟีนลงไปก่อนทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 250-500 nm แต่พื้นผิวของพื้นหลังมีลักษณะเรียบไม่เกิดเป็นริ้วขรุขระ จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถสันนิษฐานได้ว่า อนุภาค P(Py-co-FPy) เกิดการเคลือบอยู่บนพื้นผิวของกราฟีน เช่นเดียวกับการทดลองของ Sumanta Sahoo และคณะ [52] ที่สามารถสังเคราะห์อนุภาค PPy ที่เคลือบอยู่บนพื้นผิวของแผ่นกราฟีน และการทดลองของ Hongfan Guo และคณะ [60] สามารถสังเคราะห์ PPy-MWCNTs ที่มีโครงสร้างแบบ Core-shell คืออนุภาค PPy สามารถเคลือบอยู่บนพื้นผิวของ MWCNTs โดยอนุภาค PPy ทำหน้าที่เป็น Outer shells และ MWCNTs ทำหน้าที่เป็น Inner cores เกิดการซ้อนเรียงตัวกันเป็นชั้นๆของ Core-shell นอกจากนี้จะสังเกตเห็นว่าขนาดของอนุภาคที่วัดได้จากเครื่องวัดขนาดอนุภาค และที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM นั้นมีขนาดใกล้เคียงกัน เนื่องจากตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์เป็น GP/P(Py-co-FPy) composite ที่มีความเจือจางเพื่อให้ได้ความเข้มข้นที่สามารถสังเกตขนาดของอนุภาคได้ชัดเจน แต่หากทำการวิเคราะห์ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่อยู่ในรูปของผง หลังจากการทำให้แห้งพบว่าเกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อน [7, 55-57] ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.11 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในน้ำที่กำลังขยาย 80,000 เท่า (A) P(Py-co-FPy) (B) P(Py-co-FPy) ที่มีการเติมกราฟีน 0.2 %wt., (C) 0.4 %wt., (D) 0.6 %wt., (E) 0.8 %wt., (F) 1.0 %wt.



(A) ผง P(Py-co-FPy) หลังจากการทำให้แห้ง (B) GP/P(Py-co-FPy) หลังจากการทำให้แห้ง
รูปที่ 4.12 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผง (A) P(Py-co-FPy) (B) GP/P(Py-co-FPy) หลังจากการทำให้แห้ง

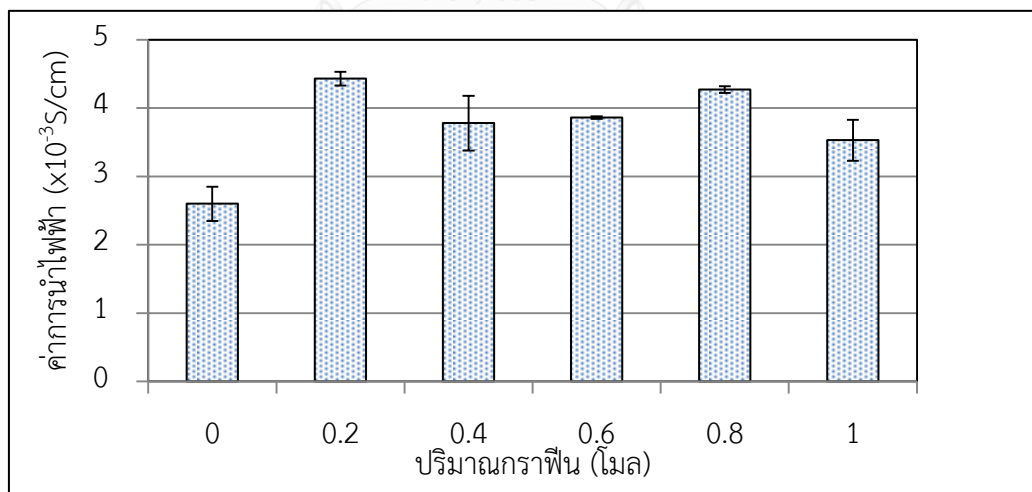
4.2.4 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite

ค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ได้จากการเติมกราฟีนปริมาณต่างๆ ซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Four-point probe แสดงดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.13 พบว่า P(Py-co-FPy) ที่ไม่มีการเติมกราฟีนลงไปก่อนทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 0.0026 S/cm แต่เมื่อทำการเติมกราฟีนลงไปก่อนทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน อนุภาคของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ได้มีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยเมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณ 0.2 %wt. พบว่าค่าการนำไฟฟ้ามีค่าเท่ากับ 0.0044 S/cm เนื่องจากการพินมีความสามารถในการนำไฟฟ้าสูง (10^2 S/cm, [63]) ทำให้สามารถเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค P(Py-co-FPy) สูงขึ้นได้ [57] นอกจากนี้กราฟีนยังมีค่าอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของสารเสริมแรง (Aspect ratio) และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาของอนุภาคลิสร่วมกับมอนอเมอร์ในกระบวนการเกิดอนุภาคของปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่ากระบวนการเกิดปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันแบบธรรมดาที่ไม่มีกราฟีนเติม เช่นเดียวกับผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค โดยอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่มีขนาดเล็กจะสามารถนำไฟฟ้าได้สูงกว่าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากสายโซ่ของ P(Py-co-FPy) สามารถจัดเรียงตัวได้อย่างเป็นระเบียบ (Well conjugation) ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ง่าย [26] และเมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณสูงขึ้นพบว่า

อนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้มีค่าการนำไฟฟ้าลดลง เนื่องจากปริมาณน้อยที่สุดที่สารตัวเติมนำไฟฟ้าสามารถเชื่อมโยงกันเป็นเครือข่ายทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น (Percolation threshold) ของระบบพอลิเมอร์เสริมองค์ประกอบของ GP และ P(Py-co-FPy) มีค่าเท่ากับ 0.2 %wt. ดังนั้นหากทำการเติมกราฟีนปริมาณสูงมากขึ้นจะทำให้กราฟีนเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น ส่งผลให้เกิดความไม่สม่ำเสมอของวัสดุ ทำให้อิเล็กทรอนิกส์ที่ไต่ยากขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าจึงลดต่ำลง

ตารางที่ 4.6 ค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

Samples	Sheet			
	resistance (Ohm/sq.)	Thickness (cm)	Resistivity (Ohm.cm)	Conductivity (S/cm)
0.0% wt. GP	2,845±131	0.136±0.005	385±3.7	$(2.60±0.25) \times 10^{-3}$
0.2% wt. GP	4,039±25	0.056±0.003	226±10	$(4.43±0.1) \times 10^{-3}$
0.4% wt. GP	4,027±8	0.066±0.007	266±29	$(3.78±0.4) \times 10^{-3}$
0.6% wt. GP	4,014±16	0.065±0.001	259±2	$(3.86±0.02) \times 10^{-3}$
0.8% wt. GP	4,003±3	0.059±0.001	234±3	$(4.27±0.05) \times 10^{-3}$
1.0% wt. GP	4,027±3	0.071±0.004	284±14	$(3.53±0.3) \times 10^{-3}$

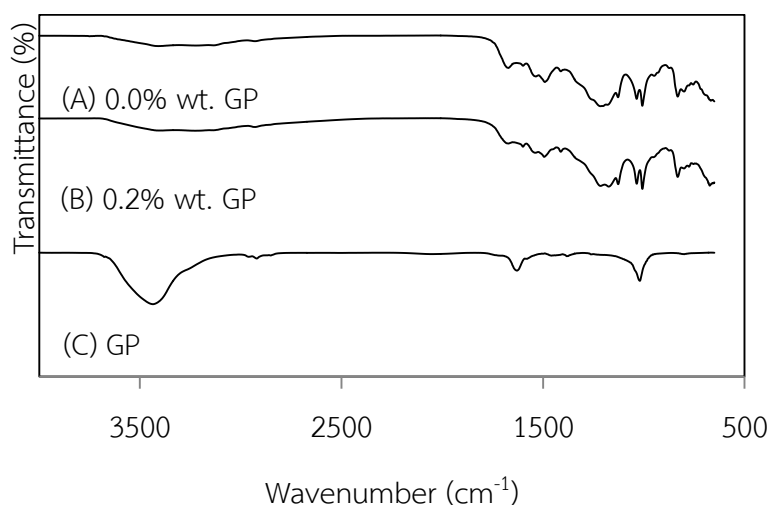


รูปที่ 4.13 ค่าการนำไฟฟ้าอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

4.2.5 การศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy)

จากการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ GP/P(Py-co-FPy) ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ลักษณะอินฟราเรดสเปกตรัมของ GP/P(Py-co-FPy) ที่ได้จากการตรวจสอบแสดงดังรูปที่ 4.14 โดยความยาวคลื่นอ้างอิงเทียบกับหมู่ฟังก์ชันที่ได้จากการตรวจสอบในงานวิจัยนี้ดังตารางที่ 4.7

จากรูปที่ 4.14 แสดงลักษณะอินฟราเรดสเปกตรัมของ GP/P(Py-co-FPy) เมื่อมีการเติมกราฟีนในสัดส่วนร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก พบว่าลักษณะอินฟราเรดสเปกตรัมของ GP/P(Py-co-FPy) มีความคล้ายคลึงกับอินฟราเรดสเปกตรัมของ P(Py-co-FPy) โดยความสูงของพีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ $1,488\text{ cm}^{-1}$ และ $1,253\text{ cm}^{-1}$ เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเติมกราฟีน ซึ่งจากผลการตรวจสอบลักษณะของ P(Py-co-FPy) ในรูปที่ 4.14 (A) พีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ $1,488\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการสั่นของโมเลกุล C=N และที่ตำแหน่งความยาวคลื่น $1,253\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการสั่นของโมเลกุล -C=CH- ของหมู่มิทีน โดยหมู่มิทีนเป็นหมู่ฟังก์ชันที่แสดงถึงเอกลักษณ์และสมบัติการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) ซึ่งเมื่อความเข้มข้นของพีคที่แสดงถึงการสั่นของเอกลักษณ์หมู่มิทีนเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) เพิ่มมากขึ้นด้วย [7, 29, 30, 55-57, 60] ซึ่งสอดคล้องกับผลการนำไฟฟ้าของ GP/P(Py-co-FPy) ที่ความเข้มข้นของกราฟีนเท่ากับ 0.2 %wt. มีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า เมื่อเทียบกับ P(Py-co-FPy) ที่ไม่มีการเติมกราฟีน เนื่องจากความสูงของพีคที่ตำแหน่งความยาวคลื่นประมาณ $1,253\text{ cm}^{-1}$, $1,003\text{ cm}^{-1}$ และ 830 cm^{-1} เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.14 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (A) P(Py-co-FPy) (B) เติมกราฟีน 0.2%wt., (C) กราฟีน

ตารางที่ 4.7 หมู่ฟังก์ชันของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ความยาวคลื่นต่างๆ

ตำแหน่งความยาวคลื่นของ P(Py-co-FPy) ที่ได้จากการทดสอบ (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน	ตำแหน่งความยาวคลื่นอ้างอิง (cm^{-1})
3,406 และ 3,227	N-H Stretching Vibration	3,300 – 3,500
2,936 และ 2,853	Alkyl C-H Vibration	2,850-2,960
1,688 และ 1,535	Pyrrole C=C Stretching vibration	1,640-1,680
1,488	C=N Stretching vibration	1,390-1,800
1,253	-C=CH stretching vibration of methine group	1,470 – 1,350
1,003	C-H out-of-plane deformation vibration of methine group	1,000-675
830	Aromatic C-H out-of-plane deformation vibration	

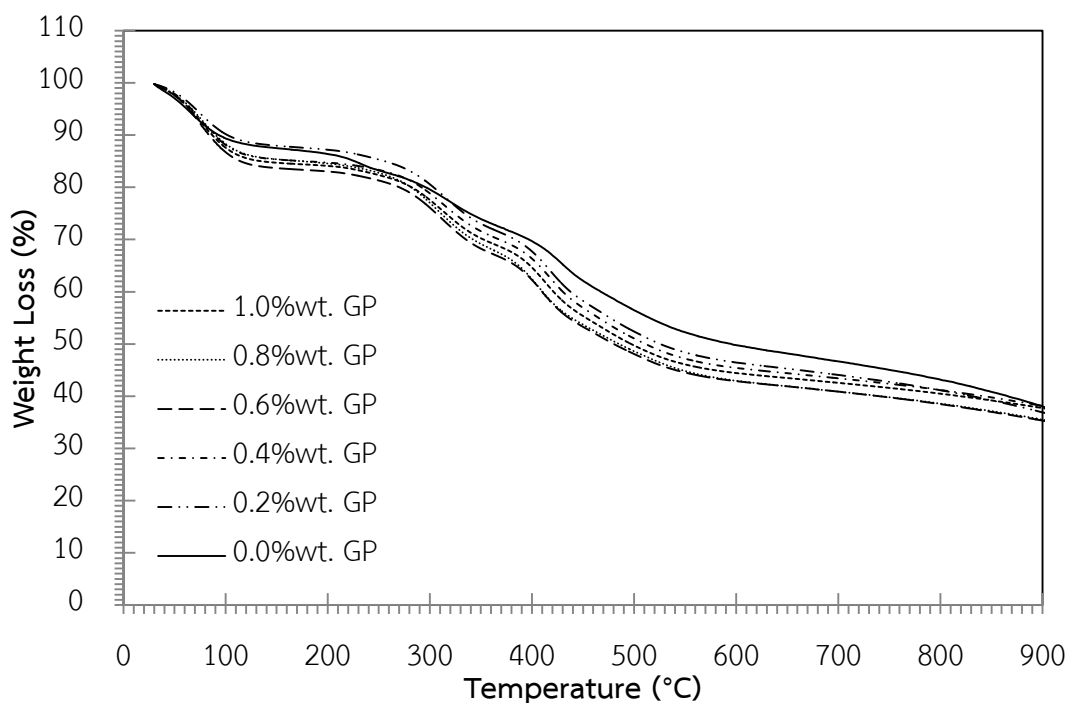
4.2.6 การศึกษาความเสถียรทางความร้อนของอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite

การตรวจสอบอุณหภูมิการสลายตัวด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส จากตารางที่ 4.8 และ รูปที่ 4.15 พบว่าการสลายตัวของ P(Py-co-FPy) ที่สถานะไนโตรเจน มีช่วงอุณหภูมิการสลายตัว 4 ขั้นตอน [61] โดยขั้นตอนแรก ที่ช่วงอุณหภูมิ 60-80 °C เป็นช่วงการระเหยของความชื้น และสารอื่นๆที่ระเหยได้ง่ายในโครงสร้าง ขั้นตอนที่สองและสาม ช่วงอุณหภูมิ 170-350 °C เป็นช่วงการหลุดออกของสารได้ปที่เกิดแรงยึดเหนี่ยวทางประจุไฟฟ้า (Electrostatic interaction) กับสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวประมาณ 20% ของน้ำหนักเริ่มต้น โดยน้ำหนักที่ลดลงนี้ใกล้เคียงกับปริมาณของ PSS ซึ่งพบว่าการสลายตัวของสาร PSS นั้นเกิดการสลายตัว 2 ขั้นตอน และขั้นตอนสุดท้ายเป็นช่วงอุณหภูมิการสลายตัวหลักของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ช่วงอุณหภูมิ 400-900 °C ซึ่งสัมพันธ์กับการสลายตัวของโครงสร้าง P(Py-co-FPy) ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การสลายตัวประมาณ 40% ของน้ำหนักเริ่มต้น [62] เมื่อทำการเติมกราฟีนเพิ่มมากขึ้นในสัดส่วนร้อยละ 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 และ 1.0 โดยน้ำหนัก พบว่าวัสดุที่มีอุณหภูมิเริ่มสลายตัวลดลงทุกช่วงอุณหภูมิ ตามลำดับ เนื่องจากกราฟีนมี

สมบัติเป็นวัสดุที่มีค่าการนำความร้อนที่ดี ดังนั้นทำให้อนุภาค P(Py-co-FPy) สามารถดูดซับความร้อนได้ดีกว่า P(Py-co-FPy) ที่ไม่มีการเติมกราฟีน ส่งผลให้ GP/P(Py-co-FPy) มีความเสถียรทางความร้อนที่ด้อยลง [7, 57]

ตารางที่ 4.8 อุณหภูมิการสลายตัวและเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite

Sample	Peak 1		Peak 2		Peak 3		Peak 4	
	T(°C)	Mass	T(°C)	Mass	T(°C)	Mass	T(°C)	Mass
		Change (%)		Change (%)		Change (%)		Change (%)
0.0%wt GP	67.9	12.78	232.3	4.55	320	10.75	430.7	36.93
0.2%wt GP	75.9	12.43	-	-	316.4	16.03	418.1	37.16
0.4%wt GP	75.8	14.95	-	-	314.1	14.93	417.3	33.76
0.6%wt GP	77.8	16.51	-	-	311	16.32	410.3	33.56
0.8%wt GP	77.8	14.99	-	-	307.3	17.09	404.8	34.12
1.0%wt GP	75.7	15.6	-	-	310.8	15.51	413.6	32.72



รูปที่ 4.15 เทอร์โมแกรมการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite

4.3 การเตรียมฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพื่อให้มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต

เนื่องจากเบื้องต้น มีแนวคิดที่จะนำอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เป็นสารเติมแต่งนำไฟฟ้าในสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนเพื่อเตรียมสารเคลือบผิวป้องกันไฟฟ้าสถิต (Anti-static coating) บนแผ่นพลาสติก PET ให้ได้ฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิวอยู่ในช่วงที่สามารถนำไปใช้ป้องกันการเกิดไฟฟ้าสถิตได้ และมีสมบัติเชิงกลที่ดี เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตบรรจุภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ต่อไป โดยงานวิจัยนี้ทำการเตรียมพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยวิธี In-situ polymerization โดยการกระจายตัวอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ลงในพอลิออลและโทลูอีนก่อน แล้วทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานต เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในขณะที่มีอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณเท่ากับ 0, 2, 4, 6, 8 และ 10 โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน โดยเกรดของไดออลหรือพอลิออลที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ Acrylic AC-333 (Siam Chemical Industry Co., Ltd) ซึ่งเป็นแวนิชผสมระหว่าง Polyol และ Acrylic ที่ออกแบบให้มีคุณสมบัติทนทานต่อแรงขัดถู มีความยืดหยุ่น ทนทานต่อสารเคมี และสามารถยึดเกาะได้ดีเมื่อเคลือบลงบนพลาสติกที่มีขี้ เช่น Polyethylene terephthalate (PET) และเกรดไดไอโซไซยานตที่ใช้คือ Desmodure N-3300 (75% NV, Bayer Co., Ltd) โดยทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวาง (Hardener) เพื่อให้ไดออลหรือพอลิออลที่มีหมู่ไฮดรอกซีที่ปลายโมเลกุลเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้นหรือแบบควบแน่น

หลังจากนำฟิล์มพลาสติกที่ผ่านการเคลือบผิวไปอบและเก็บชิ้นงานฟิล์มพลาสติกที่ผ่านการเคลือบผิวไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 50% อย่างน้อย 40 ชั่วโมง แล้วนำฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาคนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite มาทำการศึกษาสมบัติความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวด้วยเครื่อง Picoammeter สมบัติความโปร่งใสของฟิล์มเคลือบด้วยเครื่อง Ocean optic USB 4000-VIS-NIR และสมบัติทางความร้อนของฟิล์มเคลือบผิวด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

4.3.1 ลักษณะทั่วไปของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาคนำไฟฟ้า P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite

สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมระหว่างพอลิออลและไดไอโซไซยานตแล้ว มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดใส และสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ได้ มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีดำ ดังรูปที่

4.16 และหลังจากทำการเคลือบสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ทั้ง 3 ชนิดลงบนฟิล์มพลาสติก Polyethylene terephthalate, PET (Melinex 506 ความหนา 180 ไมครอน) ด้วยเทคนิค Bar coater แล้วทำให้แห้ง จะมีลักษณะเป็นฟิล์มเคลือบที่มีลักษณะใสและสีดำที่ทึบแสงมากขึ้น ซึ่งขึ้นกับปริมาณของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่เติมลงไปในการเคลือบผิวพอลิยูรีเทน ดังรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.16 ลักษณะของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาคนำไฟฟ้า

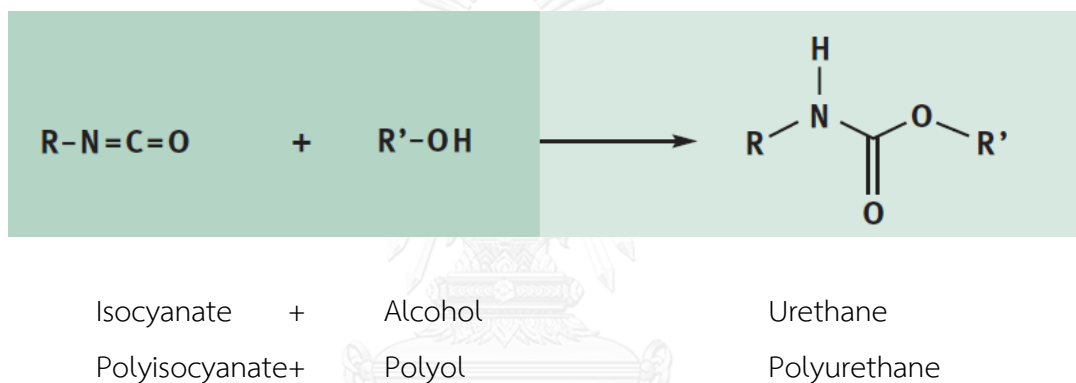


(A) ไม่ผสมอนุภาคนำไฟฟ้า (B) ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) (C) ผสมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy)

รูปที่ 4.17 ลักษณะฟิล์ม PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน (A) ไม่ผสมอนุภาคนำไฟฟ้า (B) ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) 4%wt. และ (C) GP/P(Py-co-FPy) composite 4%wt.

4.3.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

การเตรียมพอลิยูรีเทนเป็นการนำเอา Isocyanate มาทำปฏิกิริยากับ Alcohol ดังแสดงในรูปที่ 4.18 โดยปฏิกิริยาจะเกิดจากการย้ายของอะตอมไฮโดรเจนของกลุ่ม Alcohol ไปยังกลุ่ม Isocyanate ซึ่งจะทำให้แขนข้างหนึ่งของแต่ละกลุ่มเป็นอิสระ ที่จะให้โมเลกุลเกาะตัวต่อไปได้เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ (Macromolecule) การเกาะตัวของโมเลกุลของพอลิยูรีเทนจะมีทั้งแบบเป็นลูกโซ่และเป็นแบบตาข่าย (Crosslink) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับทางเลือกวัสดุตั้งต้น ส่วนใหญ่แล้วพอลิยูรีเทนจะอยู่ในรูปที่เป็นพลาสติกอ่อนยืดหยุ่น (Elastomer) หรือพลาสติกแข็ง (Thermosetting plastic หรือ Duromer) ซึ่งความแข็งของพอลิยูรีเทนจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับโครงสร้างของ Alcohol ที่นำมาทำปฏิกิริยา ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ Polyol ซึ่งเป็นชนิดที่มีกลุ่ม -OH หลายกลุ่ม [64]

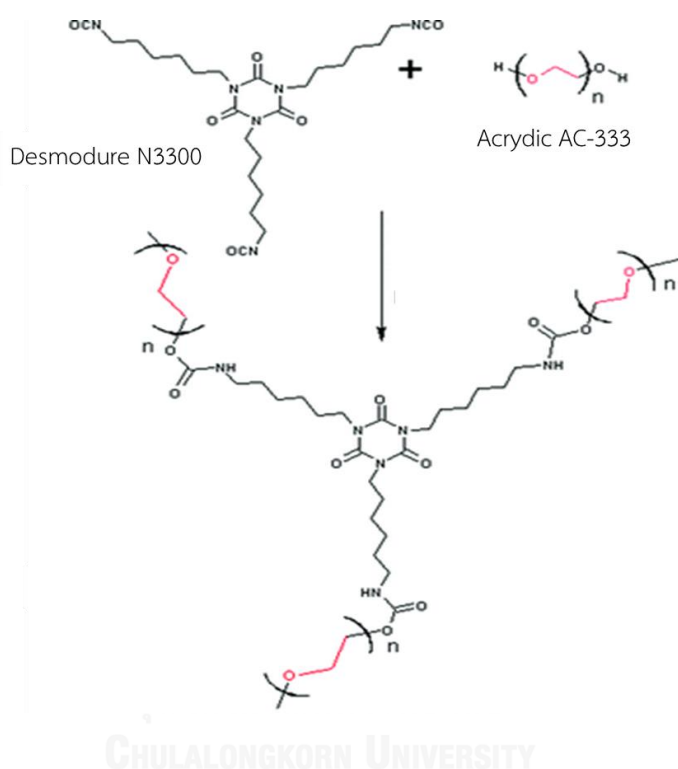


รูปที่ 4.18 ปฏิกิริยาทั่วไปสำหรับการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน [64]

โดยเกรดของพอลิโอลที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ Acrylic AC-333 และเกรดไดโอะไฮไซยาเนตที่ใช้คือ Desmodure N-3300 ดังโครงสร้างในรูปที่ 4.19 ซึ่งเมื่อเติม Desmodure N-3300 ผสมกับ Acrylic AC-333 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้นหรือแบบควบแน่นจะเกิดขึ้นโดยอะตอมไฮโดรเจนของกลุ่มพอลิโอลในโครงสร้าง Acrylic AC-333 จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกลุ่มไดโอะไฮไซยาเนตใน Desmodure N-3300 ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิโอลด้วยกันเองด้วยหมู่โมเลกุลของ Desmodure N-3300 เกิดเป็นพอลิยูรีเทนที่มีลักษณะเป็นโครงสร้างแบบตาข่าย (Crosslink Network) [65]

ดังนั้นพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้จัดเป็นพลาสติกชนิดเทอร์โมเซต ซึ่งพอลิเมอร์กลุ่มนี้จะมีรูปทรงถาวรเมื่อผ่านกรรมวิธีการผลิตโดยใช้ความร้อนและความดัน ซึ่งผลผลิตที่ได้จะนำไปหลอมละลายอีกครั้งไม่ได้ ไม่ละลายในตัวทำละลาย คือเกิดกระบวนการไม่ย้อนกลับโดยเมื่อได้ผลผลิตแล้วถ้าจะเปลี่ยนรูปใหม่ไม่สามารถกระทำได้ สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะก่อน

ผ่านกระบวนการเตรียม โครงสร้างของพอลิเมอร์ยังไม่เป็นร่างแห แต่เมื่อผ่านกระบวนการ โดยให้ความร้อนหรือความดันเข้าไป จะมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในโครงสร้างเกิดการ เชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โม่เลกุล มีลักษณะเป็นระบบสามมิติ (Three-dimensional system) มีการสร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างโม่เลกุล ทำให้ผลผลิตที่ได้มีความคงทนไม่หลอม ไม่ละลาย ถ้าให้ความร้อนมากๆอีกรอบจะไหม้เกรียม และสมบัติจะเปลี่ยนไปจากเดิม [46]



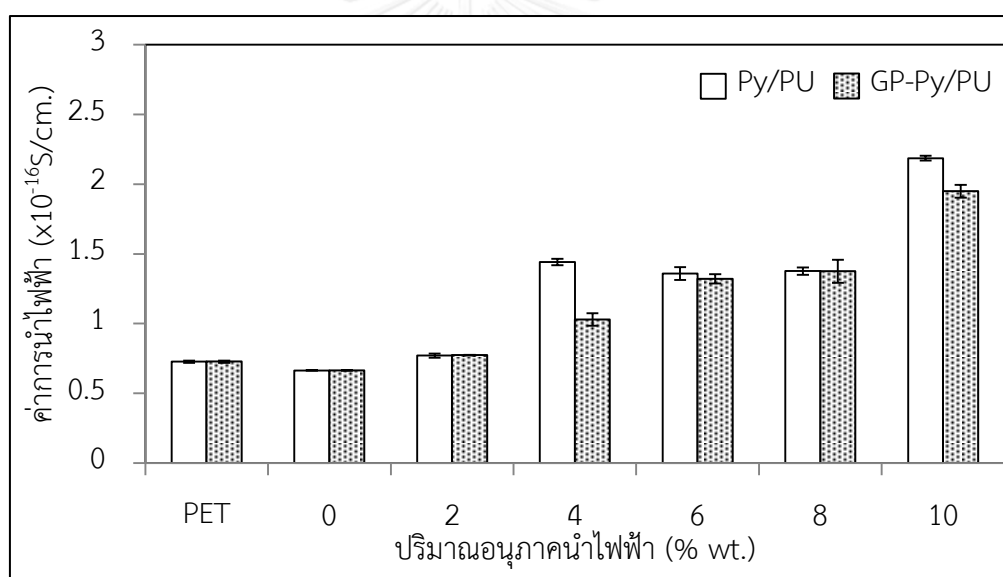
รูปที่ 4.19 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เทอร์โมเซตพอลิยูรีเทนโดยใช้ Acrylic AC-333 เป็นพอลิโออล และ Desmodure N-3300 เป็นไดไอโซไซยาเนต [65]

4.3.3 การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

การศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิว พอลิยูรีเทนตามมาตรฐาน ASTM D-257 โดยใช้เครื่อง Picoammeter (Keithley 6485) ที่ ต่อพ่วงเข้ากับชุดวัดความต้านทานมาตรฐาน Test figure (Keithley model 6105) และ High voltage supply (Keithley 247) แสดงดังตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.20

ตารางที่ 4.9 ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

Samples	Conductivity (S/cm)	
	Py/PU	GP-Py/PU
PET	$(7.27 \pm 0.80) \times 10^{-17}$	
0 %wt.	$(6.64 \pm 0.17) \times 10^{-17}$	
2 %wt.	$(7.71 \pm 0.15) \times 10^{-17}$	$(7.73 \pm 0.32) \times 10^{-17}$
4 %wt.	$(1.44 \pm 0.24) \times 10^{-16}$	$(1.03 \pm 0.45) \times 10^{-16}$
6 %wt.	$(1.36 \pm 0.45) \times 10^{-16}$	$(1.32 \pm 0.33) \times 10^{-16}$
8 %wt.	$(1.38 \pm 0.27) \times 10^{-16}$	$(1.37 \pm 0.83) \times 10^{-16}$
10 %wt.	$(2.19 \pm 0.17) \times 10^{-16}$	$(1.95 \pm 0.46) \times 10^{-16}$



รูปที่ 4.20 ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

จากผลการทดลองพบว่า ฟิล์มพลาสติก PET เมื่อทำการเคลือบด้วยสารเคลือบพอลิยูรีเทนทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าลดลงจาก 7.27×10^{-17} S/cm เป็น 6.64×10^{-17} S/cm เนื่องจากสารเคลือบพอลิยูรีเทนมีสมบัติความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงกว่าพลาสติก PET เพราะพลาสติก PET มีสมบัติความเป็นขั้วสูงกว่าพอลิยูรีเทน และเนื่องจากพลาสติก PET เกรด Melinex 506 มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกระบวนการทางเคมี (Chemical treatment) ให้มีความเป็นขั้วสูงมากขึ้น แต่เมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ

GP/P(Py-co-FPy) composite ลงในสารเคลือบพอลิยูรีเทนทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น [6, 49, 66] เนื่องจากอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าเท่ากับ 2.6×10^{-3} S/cm และ 4.43×10^{-3} S/cm ตามลำดับ จึงทำให้สารเคลือบพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite มีค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคลือบที่ได้เพิ่มขึ้นเท่ากับ 1.44×10^{-16} S/cm และ 1.03×10^{-16} S/cm เมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณ 4%wt. ตามลำดับ และเมื่อทำการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพิ่มมากขึ้น ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นไม่มากนัก นั่นคือเมื่อทำการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพิ่มขึ้นถึงปริมาณ 10%wt. ทำให้ฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเท่ากับ 2.19×10^{-16} S/cm และ 1.95×10^{-16} S/cm ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ 4%wt. เป็นจุดที่ค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite มาสัมผัสกันแล้วเกิดโครงสร้างเชื่อมโยง (Percolated network) ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุเริ่มเกิดได้ง่ายขึ้น ณ จุดนี้ [3,5,6] เช่นเดียวกับการศึกษาของ Nanda Gopal Sahoo และคณะ [50] ที่ทำการศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งนำไฟฟ้า 3 ชนิด คือคาร์บอนนาโนทิวป์ (MWNTs) พอลิไพร์โรล (PPy) และคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เคลือบด้วยพอลิไพร์โรล (PPy-coated MWNTs) ในพอลิยูรีเทนด้วยวิธี Solution mixing พบว่า การเติม MWNTs หรือ PPy-coated MWNTs เพียง 2.5 %wt. ทำให้ปริมาณผลึกของพอลิยูรีเทนเพิ่มมากขึ้น และค่าการนำไฟฟ้าของพอลิยูรีเทนสูงขึ้นไปถึง 10^6 เท่า และจากผลการทดลองพบว่าการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) มีแนวโน้มส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคลือบที่ได้ไม่แตกต่างกับการเติมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite เนื่องจากอนุภาคที่เติมลงไปในสารเคลือบกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ จึงทำให้ค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้เกิดความคลาดเคลื่อน

จากผลการทดลองข้างต้นแม้ว่าการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ลงในสารเคลือบพอลิยูรีเทนเพียงแค่ 4 %wt. จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นถึง 2 เท่า แต่ค่าดังกล่าวยังไม่อยู่ในช่วงค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่มีสมบัติป้องกันไฟฟ้าสถิต คือต้องมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 10^{-9} ถึง 10^{-3} S/cm เนื่องจากค่าการนำไฟฟ้าที่วัดได้เป็นค่าที่วัดรวมทั้งแผ่นพลาสติก PET ไม่ใช่ค่าการนำไฟฟ้าของสารเคลือบพอลิยูรีเทนเพียงอย่างเดียว ทำให้ค่าที่วัดได้มีค่าต่ำและไม่อยู่ในช่วงที่ต้องการ

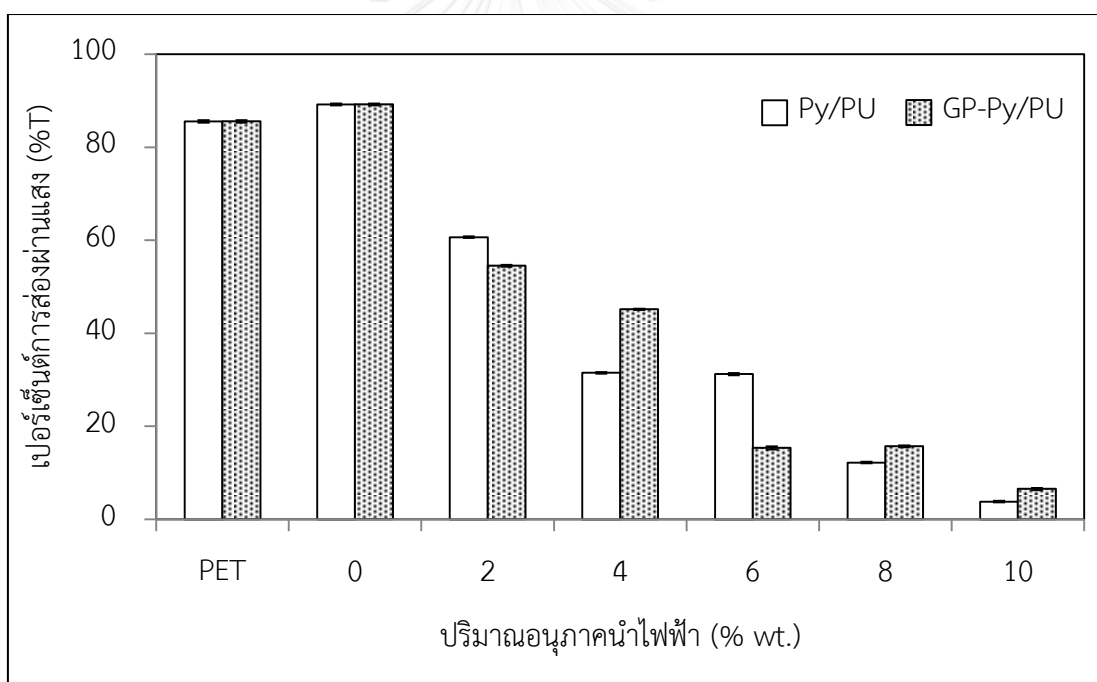
4.3.4 การศึกษาความโปร่งใสของฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

การศึกษาสมบัติความโปร่งใสของฟิล์มพลาสติกที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวโดยใช้เครื่อง Ocean optic USB 4000-VIS-NIR เพื่อรายงานค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง (Optical transparency, %T) ที่ความยาวคลื่น 400 nm โดยทำการหักกลับเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของแผ่นพลาสติก PET ที่ใช้ แสดงดังตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.21

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อทำการเคลือบฟิล์มพลาสติก PET ด้วยสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่ไม่เติมอนุภาคนาโนไฟฟ้า ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าเท่ากับ 89.2% แต่เมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ลงในสารเคลือบพอลิยูรีเทนทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าลดลงเนื่องจากอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่สังเคราะห์ที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีดำ จึงทำให้สารเคลือบพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite มีความทึบแสงมากขึ้นเมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพิ่มมากขึ้น โดยเมื่อทำการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพียงปริมาณ 2%wt. ทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าลดลงถึง 50% และเมื่อทำการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพียงปริมาณ 10%wt. ทำให้ฟิล์มเคลือบที่ได้มีความทึบแสง และจากผลการทดลองพบว่า การเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) มีแนวโน้มส่งผลต่อการลดลงของค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มเคลือบที่ได้ไม่แตกต่างจากการเติมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite

ตารางที่ 4.10 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

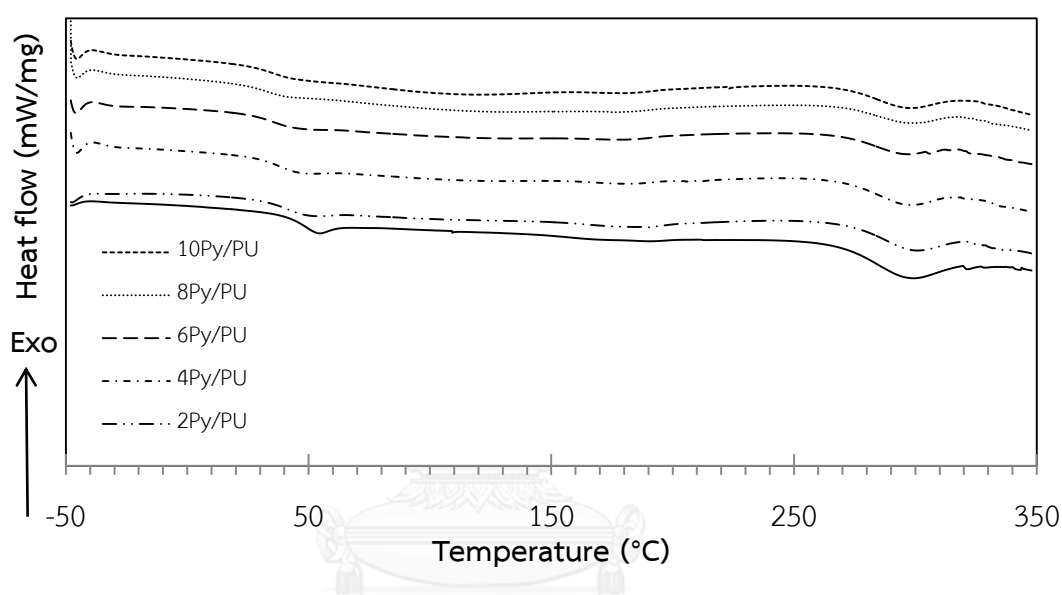
Samples	%T at 400 nm exclude substrate	
	Py/PU	GP-Py/PU
PET		85.5±0.25
0		89.2±0.20
2	60.6±0.17	54.51±0.22
4	31.5±0.18	45.12±0.14
6	31.2±0.22	15.32±0.33
8	12.2±0.18	15.69±0.20
10	3.79±0.19	6.50±0.27



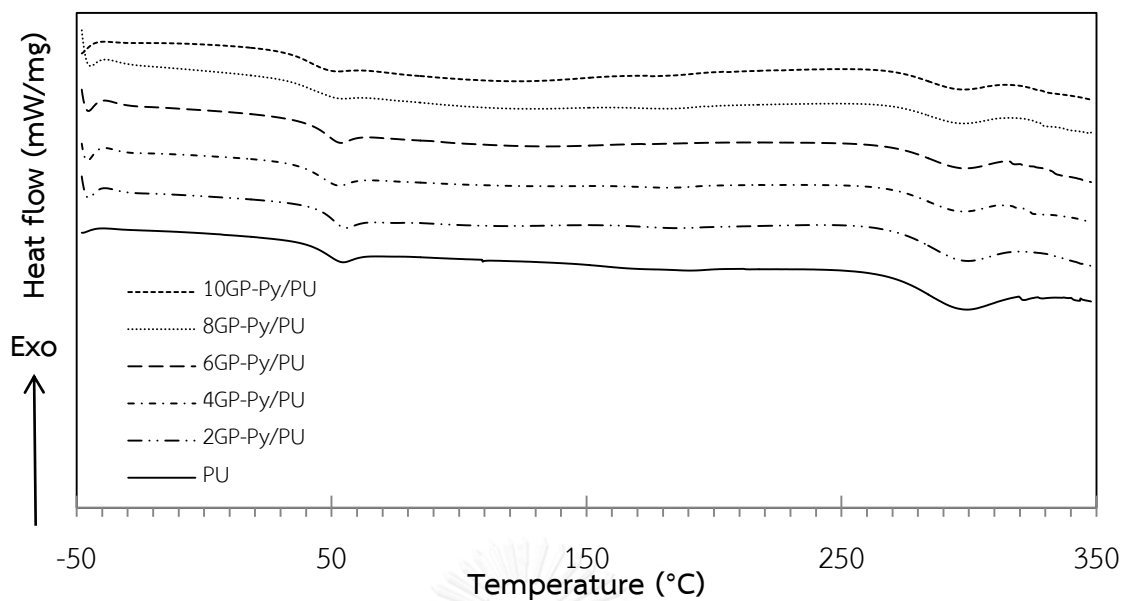
รูปที่ 4.21 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

4.3.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

ตรวจสอบอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ที่ทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของสารเคลือบผิว ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry ในช่วงอุณหภูมิ -50 องศาเซลเซียส ถึง 350 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการป้อนแก๊ส 20 มิลลิลิตรต่อนาที แสดงดังตารางที่ 4.11 และ 4.12 และรูปที่ 4.22, 4.23, 4.24 และ 4.25



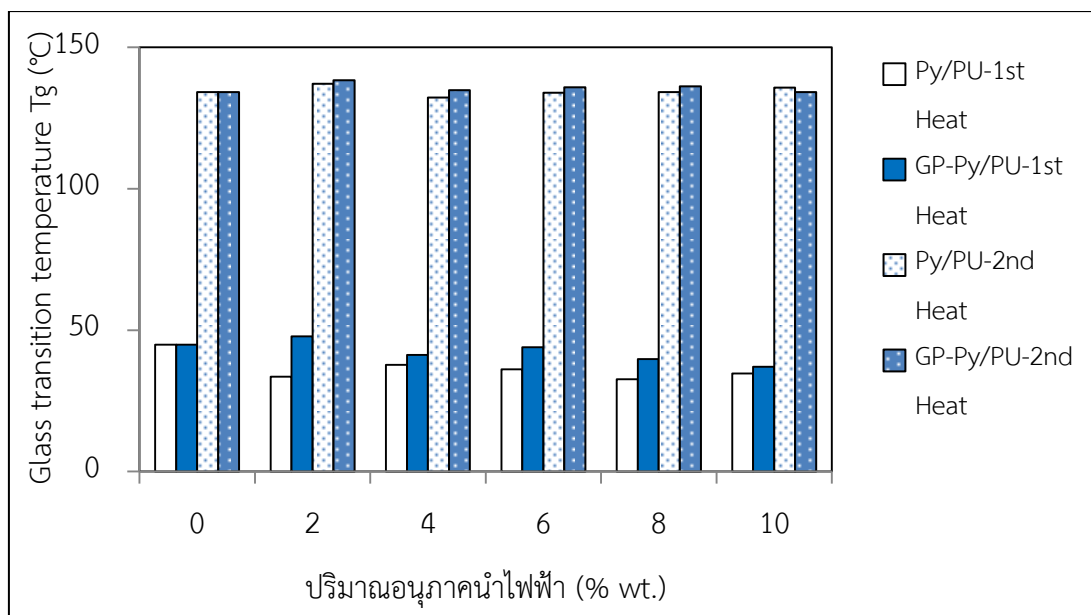
รูปที่ 4.22 DSC เทอร์โมแกรมของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ที่ทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.23 เทอร์โมแกรมของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ที่ทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 4.11 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

Samples	Glass transition temperature: T_g (°C)			
	Heat 1 st		Heat 2 nd	
	Py/PU	GP-Py/PU	Py/PU	GP-Py/PU
0	44.9	44.9	134.20	134.20
2	33.5	47.8	137.10	138.30
4	37.7	41.2	132.20	134.80
6	36.1	43.9	133.90	135.90
8	32.6	39.8	134.10	136.20
10	34.7	37.1	135.70	134.20



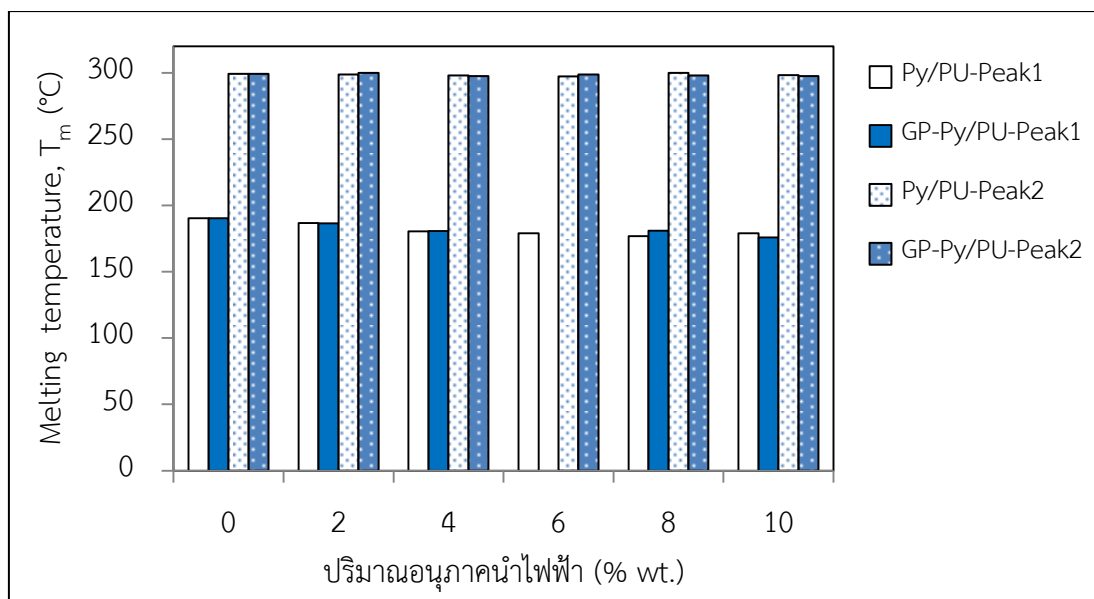
รูปที่ 4.24 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

จากผลการทดลองพบว่า สารเคลือบพอลิยูรีเทนมีอุณหภูมิ T_g เมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 เท่ากับ $44.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่เมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 2 พบว่าอุณหภูมิ T_g มีค่าสูงขึ้นถึง $134.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [67, 68] เช่นเดียวกับสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณต่างๆ เนื่องจากสารเคลือบพอลิยูรีเทนมีลักษณะโครงสร้างแบบตาข่าย (Crosslink Network) [69] คือมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในโครงสร้างเกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลเมื่อกลุ่มพอลิออลใน Acrylic AC-333 เข้าไปทำปฏิกิริยากับกลุ่มไดไอโซไซยาเนตใน Desmodure N-3300 และเมื่อทำการนำฟิล์มพลาสติกที่ผ่านการเคลือบผิวไปอบที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที ทำให้สารเคลือบพอลิยูรีเทนมีลักษณะโครงสร้างเป็นระบบสามมิติมีอุณหภูมิ T_g เท่ากับ $44.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่เมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ที่อุณหภูมิสูงถึง $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้มีการสร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างโมเลกุลเพิ่มเติม เกิดเป็นโครงสร้างแบบตาข่ายที่สมบูรณ์มากขึ้น ส่งผลให้มีอุณหภูมิ T_g เมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 2 สูงขึ้นถึง $134.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ [68] และเมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ลงในสารเคลือบพอลิยูรีเทนทำให้อุณหภูมิ T_g เมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 มีค่าลดลง [70,71] เนื่องจากอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่เติมเข้าไปจะไปขัดขวางการสร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างแบบตาข่าย ส่งผลให้สารเคลือบพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-

co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite มีปริมาตรอิสระ (Free volume) มากขึ้น เมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพิ่มมากขึ้น [70, 72] โดยเมื่อทำการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพียง ปริมาณ 4 %wt. ทำให้อุณหภูมิ T_g เมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ลดลงเท่ากับ 37.7 °C และ 41.2 °C ตามลำดับ และเมื่อทำการเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ถึงปริมาณ 10 %wt. ทำให้สารเคลือบพอลิยูรีเทนมีอุณหภูมิ T_g เมื่อทำการให้ ความร้อนครั้งที่ 1 ลดลงถึง 34.7 °C และ 37.1 °C ตามลำดับ แต่เมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ลงในสารเคลือบพอลิยูรีเทนทำให้อุณหภูมิ T_g เมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 2 มีความเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก เนื่องจากการให้ความร้อนสูง ถึง 350 °C นั้นทำให้มีแรงผลักดันให้เกิดการสร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างโมเลกุลที่สมบูรณ์ มากขึ้น [73]

ตารางที่ 4.12 อุณหภูมิหลอมเหล็ก (T_m) ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

Samples	Melting temperature: T _m (°C), Heat 1 st			
	Peak 1		Peak 2	
	Py/PU	GP-Py/PU	Py/PU	GP-Py/PU
0	190.4	190.4	299.10	299.10
2	186.7	186.4	298.70	299.80
4	180.5	180.6	298.00	297.60
6	179	-	297.30	298.70
8	176.9	181	300.00	297.90
10	179	175.8	298.20	297.60



รูปที่ 4.25 อุณหภูมิหลอมผลึก (T_m) ของสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

จากผลการทดลองพบว่าสารเคลือบพอลิยูรีเทนมีอุณหภูมิหลอมผลึกเมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 จำนวน 2 พีค คือที่อุณหภูมิเท่ากับ 190.4 °C และ 299.1 °C [67, 70, 72, 73] เช่นเดียวกับสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณต่างๆ เนื่องจากสารเคลือบพอลิยูรีเทนมีลักษณะโครงสร้างแบบตาข่าย ที่มีส่วนประกอบของ 2 ส่วน คือ ส่วนโครงสร้าง Soft segment ของสายโซ่พอลิโออลที่สามารถเกิดผลึกได้ และส่วนโครงสร้าง Hard segment ของหมู่ไดไอโซไซยานตขนาดใหญ่มากๆ ที่ไม่สามารถเกิดผลึกได้ [69, 70] ดังนั้นเมื่อนำสารเคลือบพอลิยูรีเทนไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 30 นาที ทำให้สารเคลือบพอลิยูรีเทนมีลักษณะโครงสร้างที่ประกอบด้วยทั้งโครงสร้าง Soft segment และ Hard segment มีอุณหภูมิหลอมผลึกในส่วน Soft segment 2 ค่า แต่เมื่อทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ที่อุณหภูมิสูงถึง 350 °C ทำให้มีการสร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างโมเลกุลเพิ่มเติมเกิดเป็นโครงสร้างแบบตาข่ายที่สมบูรณ์มากขึ้น ส่งผลให้ไม่ปรากฏอุณหภูมิหลอมผลึกในส่วน Soft segment ของกราฟการให้ความร้อนครั้งที่ 2 เนื่องจากเกิดเป็นโครงสร้างแบบตาข่ายที่สมบูรณ์ ทำให้โครงสร้าง Soft segment ของสายโซ่พอลิโออลเคลื่อนที่มากเกิดผลึกได้ยากมากขึ้น [67, 74] สังเกตจากกราฟ DSC เทอร์โมแกรมของสารเคลือบพอลิยูรีเทนทุกสภาวะเมื่อทำการลดอุณหภูมิ (Cooling) ดังรูปที่ ๔.3 ในภาคผนวก ที่ไม่ปรากฏอุณหภูมิการตกผลึก [71] และเมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ลงในสารเคลือบพอลิยูรีเทนทำให้อุณหภูมิ

หุลอมผลึกทั้งสอง 2 พิค มีค่าลดลง เนื่องจากอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่เติมเข้าไป จะไปขัดขวางการสร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างแบบตาข่าย ส่งผลให้สารเคลือบพอลิยูรีเทนมีความยืดหยุ่น (Flexible) มากขึ้น [70-72] จึงทำให้อุณหภูมิหุลอมผลึกต่ำลง โดยเมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพียงปริมาณ 4 %wt. ส่งผลให้อุณหภูมิหุลอมผลึกทั้งสอง พิคลดลงเท่ากับ 180.5 °C และ 298 °C สำหรับอนุภาค P(Py-co-FPy) และ 180.6 °C และ 297.6 °C สำหรับ GP/P(Py-co-FPy) composite และเมื่อเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณ 10 %wt. จะทำให้สารเคลือบพอลิยูรีเทนมีอุณหภูมิหุลอมผลึกทั้งสอง พิคลดลงเท่ากับ 179 °C และ 297.6 °C สำหรับอนุภาค P(Py-co-FPy) และ 175.8 °C และ 298.2 °C สำหรับอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

โครงการวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ประกอบด้วย

ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) ด้วยวิธีโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างมอนอเมอร์ของ Py กับ FPy และใช้สารละลายกรด TFA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์ Py และ FPy ในสารละลายของออกซิเดนต์ของ TFA และสารโด้ปที่มีสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิว 2 ชนิด คือ SDS และ PSS ต่อค่าการนำไฟฟ้าและความเสถียรทางความร้อนของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ จากผลการทดลองพบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและความเสถียรทางความร้อนสูงกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน และค่าการนำไฟฟ้าและความเสถียรทางความร้อนมีความแปรผันตรงตามปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของสารลดแรงตึงผิวต่อมอนอเมอร์ โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของ PSS ต่อมอนอเมอร์เท่ากับ 1.0:1.0 มีค่าการนำไฟฟ้าและความเสถียรทางความร้อนสูงที่สุดในการศึกษาครั้งนี้ และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่าประมาณ 27 เท่า เมื่อเทียบกับ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์โดยใช้ SDS ในอัตราส่วนโดยโมลต่อมอนอเมอร์ 1.0:1.0 เท่ากัน

ส่วนที่ 2 การสังเคราะห์อนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันเช่นเดียวกับตอนที่ 1 โดยเลือกใช้ PSS เป็นสารลดแรงตึงผิวในอัตราส่วนโดยโมลของสารลดแรงตึงผิวต่อมอนอเมอร์เท่ากับ 1.0:1.0 ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการศึกษาในตอนที่ 1 แต่ทำการเติมกราฟีนปริมาณต่างๆกันลงไปกระจายตัวอยู่ระหว่างเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน จากผลการทดลองพบว่าค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น 2 เท่าเมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณ 0.2 %wt. แต่เมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณสูงขึ้นพบว่าค่าการนำไฟฟ้ามีค่าลดลง และความเสถียรทางความร้อนมีค่าลดลงเมื่อทำการเติมปริมาณกราฟีนเพิ่มมากขึ้น

ส่วนที่ 3 การเตรียมฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยวิธี In-situ polymerization โดยการกระจายตัวอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณเท่ากับ 0, 2, 4, 6, 8 และ 10 โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทนลงในพอลิเอทิลีนไกลคอลและโทลูอีนก่อน แล้วทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยาเนต เพื่อเตรียมสารเคลือบผิว

ป้องกันไฟฟ้าสถิตบนแผ่นพลาสติก PET ให้ได้พลาสติกที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิวอยู่ในช่วงที่สามารถนำไปใช้ป้องกันการเกิดไฟฟ้าสถิตได้ จากผลการทดลองพบว่า การเติมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ลงในสารเคลือบพอลิยูรีเทนเพียงแค่ 4 %wt. จะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นถึง 2 เท่า แต่ค่าดังกล่าวยังไม่อยู่ในช่วงความต้านทานเชิงพื้นผิวของวัสดุที่มีสมบัติป้องกันไฟฟ้าสถิต และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มเคลือบที่ได้มีค่าลดลงถึง 31 และ 45% ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะในการทำงานวิจัยต่อไป

1. เพิ่มปริมาณอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่เติมลงไป ในสารเคลือบพอลิยูรีเทนให้สูงกว่า 10 โดยน้ำหนักของพอลิยูรีเทน
2. การปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ให้เพิ่มมากขึ้น เช่น การเติม n-amyl alcohol ลงไปในปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันเพื่อเป็นสารที่ทำให้คงตัว (Stabilizer) จะช่วยปรับปรุงระบบคอนจูเกตและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่รอยต่อระหว่างเฟสให้ดีขึ้น เพื่อให้ค่าการนำไฟฟ้าของอนุภาคนำไฟฟ้าสูงขึ้น
3. ปรับปรุงความสามารถในการเข้ากันได้ของสารเติมแต่งกับพอลิยูรีเทนให้เพิ่มมากขึ้น โดยการเติม MWNTs หรือใช้ Polyvinylpyrrolidone (PVP) เป็น Polymer stabilizer ช่วยปรับปรุงความสามารถในการกระจายตัวและความเสถียรของสารละลายกราฟีน

รายการอ้างอิง

1. J. Stepek and H. Daoust, *Additives for plastics*. 1983: Springer.
2. A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker and K. Reuter, *PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer*. 2010: CRC Press.
3. D.A. Nguyen, Y.R. Lee, A.V. Raghu, H.M. Jeong, C.M. Shin and B.K. Kim, *Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet*. *Polymer International*, 2009. 58(4): p. 412-417.
4. Y. Hoshina and T. Kobayashi, *Electrically conductive films made of pyrrole-formyl pyrrole by straightforward chemical copolymerization*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 51(17): p. 5961-5966.
5. A.V. Raghu, Y.R. Lee, H.M. Jeong and C.M. Shin, *Preparation and physical properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008. 209(24): p. 2487-2493.
6. Y.R. Lee, A.V. Raghu, H.M. Jeong and B.K. Kim, *Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009. 210(15): p. 1247-1254.
7. S. Sahoo, G. Karthikeyan, G.C. Nayak and C.K. Das, *Electrochemical characterization of in situ polypyrrole coated graphene nanocomposites*. *Synthetic Metals*, 2011. 161(15): p. 1713-1719.
8. สมศักดิ์ วรมงคลชัย, สารปรับแต่งพอลิเมอร์ (*Polymer Additives*). 2547, กรุงเทพมหานคร: บริษัท บุ๊คเน็ต จำกัด. 236.
9. สุรวุฒิ ช่างโชติและพิชญ์ ศุภผล, พอลิเมอร์นำไฟฟ้า(*Conductive polymer*). *พลาสติกสาระพลาสติกเพื่อคุณ*, 2548. 21(5): p. 24-32.
10. วลัยพร ปฤษฎารุณ เอื้อใจ และศิริศาส เอื้อใจ, วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ชีวภาพสำหรับการป้องกันการประทุของไฟฟ้าสถิต, in ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์

- ประยุกต์. 2553, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ: กรุงเทพมหานคร. p. 68.
11. *Surface resistivity*. 2558 [cited 2558 12/1/2015]; Available from: http://cdm.elesa.it/file_link/Elesa+Ganter/en/Dati_Tecnici.htm.
 12. พงษ์ธร แซ่ฮุย, ยางนำไฟฟ้า. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอย่าง วารสารเพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรมยางไทย, 2551. 2(1): p. 11-17.
 13. P.J. Brigandi, J.M. Cogen and R.A. Pearson, *Electrically conductive multiphase polymer blend carbon-based composites*. *Polymer Engineering & Science*, 2014. 54(1): p. 1-16.
 14. A.K. Geim and P. Kim, *Carbon wonderland*. *Scientific American*, 2008. 298(4): p. 90-97.
 15. กรวิชัย ดวงสาม, การสังเคราะห์โพลีไพโรลด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าเพื่อใช้เป็นตัวรับรู้ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์, in คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ. 2549, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี: โครงการเครือข่ายห้องสมุดในประเทศไทย (ThaiLIS) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา p. 126.
 16. L. Solymar and D. Walsh, *Lectures on the electrical properties of materials*. 1993.
 17. D.o.M.S.a.E. University of Virginia. *Electrical properties*. 2558 [cited 2558 25/1/2558]; Available from: <http://people.virginia.edu/~lz2n/mse209/Chapter18.pdf>.
 18. washington. *Electrical properties of metals*. 2558 [cited 2558 25/1/2558]; Available from: depts.washington.edu/.../handout_Metal-Semiconductor.pdf.
 19. Electrical4u. *Theory of Semiconductor*. 2558 [cited 2558 15/1/2558]; Available from: <http://electrical4u.com/theory-of-semiconductor/>.
 20. D.S. License. *SOLID-STATE DEVICE THEORY*. 2558 [cited 2558 16/1/2558]; Available from: http://www.ibiblio.org/kuphaldt/electricCircuits/Semi/SEMI_2.html.
 21. C.C. Ku and R. Liepins, *Electrical properties of polymers*. 1993: MacMillan Publishing Company.

22. นันทินิตย์ พ่วงเล็ก, การปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิไพร์โรลเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจสอบแก๊ส, in ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ. 2552, ศิลปากร: นครปฐม. p. 153.
23. H. Bai and G. Shi, *Gas sensors based on conducting polymers*. Sensors, 2007. 7(3): p. 267-307.
24. K. Hatada and T. Kitayama, *Macromolecular design of polymeric materials*. 1997, USA: Marcel Dekker, Inc.,.
25. G. Appel, O. Böhme, R. Mikalo and D. Schmeißer, *The polaron and bipolaron contributions to the electronic structure of polypyrrole films*. Chemical physics letters, 1999. 313(3): p. 411-415.
26. A. Reung-U-Rai, A. Prom-Jun, W. Prissanaroon-Ouajai and S. Ouajai, *Synthesis of highly conductive polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization*. Journal of Metals, Materials and Minerals, 2008. 18(2): p. 27-31.
27. M.R. Simmons, P.A. Chaloner, S.P. Armes, S.J. Greaves and J.F. Watts, *Synthesis and Characterization of Colloidal Polypyrrole Particles Using Reactive Polymeric Stabilizers*. Langmuir, 1998. 14(3): p. 611-618.
28. F. Yan, G. Xue and M. Zhou, *Preparation of electrically conducting polypyrrole in oil/water microemulsion*. Journal of applied polymer science, 2000. 77(1): p. 135-140.
29. Y. Hoshina and T. Kobayashi, *Electrically conductive films made of pyrrole-formyl pyrrole by straightforward chemical copolymerization*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 51(17): p. 5961-5966.
30. M. Tagaya, Y. Hoshina, N. Ogawa, M. Takeguchi and T. Kobayashi, *Nanostructural analysis of self-standing pyrrole/2-formylpyrrole copolymer films*. Micron.
31. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker and S. Seal, *Graphene based materials: past, present and future*. Progress in Materials Science, 2011. 56(8): p. 1178-1271.

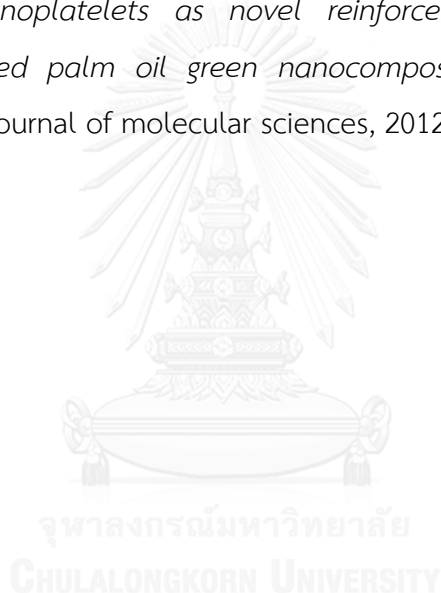
32. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva and A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*. science, 2004. 306(5696): p. 666-669.
33. A.K. Geim and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature materials, 2007. 6(3): p. 183-191.
34. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen and R.S. Ruoff, *Graphene-based composite materials*. Nature, 2006. 442(7100): p. 282-286.
35. M.J. Allen, V.C. Tung and R.B. Kaner, *Honeycomb carbon: a review of graphene*. Chemical reviews, 2009. 110(1): p. 132-145.
36. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar and J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. science, 2008. 321(5887): p. 385-388.
37. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C.N. Lau, *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano letters, 2008. 8(3): p. 902-907.
38. K.I. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. Stormer, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications, 2008. 146(9): p. 351-355.
39. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R.S. Ruoff, *Graphene-based ultracapacitors*. Nano letters, 2008. 8(10): p. 3498-3502.
40. Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer and P. Kim, *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*. Nature, 2005. 438(7065): p. 201-204.
41. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass and A.N. Marchenkov, *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*. Science, 2006. 312(5777): p. 1191-1196.
42. Y. Si and E.T. Samulski, *Synthesis of water soluble graphene*. Nano letters, 2008. 8(6): p. 1679-1682.
43. W. Liu, C.-H. Chung, C.-Q. Miao, Y.-J. Wang, B.-Y. Li, L.-Y. Ruan, K. Patel, Y.-J. Park, J. Woo and Y.-H. Xie, *Chemical vapor deposition of large area few layer*

- graphene on Si catalyzed with nickel films*. *Thin Solid Films*, 2010. 518(6): p. S128-S132.
44. M. Choucair, P. Thordarson and J.A. Stride, *Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication*. *Nature Nanotechnology*, 2008. 4(1): p. 30-33.
 45. W. Qian, R. Hao, Y. Hou, Y. Tian, C. Shen, H. Gao and X. Liang, *Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality*. *Nano Research*, 2009. 2(9): p. 706-712.
 46. ปรีชา พหลเทพ, วิทยาศาสตร์ทางพอลิเมอร์ *Polymer science*, ed. 1. 2552, กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง. 440.
 47. t.f.e. Wikipedia. *Polypropylene Glycol*. 2558 [cited 2558 25/1/2558]; Available from: en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene_glycol.
 48. t.f.e. Wikipedia. *Propylene oxide*. 2558 [cited 2558 25/1/2558]; Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Propylene_oxide.
 49. J.-Y. Kwon, E.-Y. Kim and H.-D. Kim, *Preparation and properties of waterborne-polyurethane coating materials containing conductive polyaniline*. *Macromolecular Research*, 2004. 12(3): p. 303-310.
 50. N.G. Sahoo, Y.C. Jung, H.J. Yoo and J.W. Cho, *Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, 2007. 67(9): p. 1920-1929.
 51. J.N. Ding, Y. Fan, C.X. Zhao, Y.B. Liu, C.T. Yu and N.Y. Yuan, *Electrical conductivity of waterborne polyurethane/graphene composites prepared by solution mixing*. *Journal of Composite Materials*. 46(6): p. 747-752.
 52. S. Sahoo, G. Karthikeyan, G.C. Nayak and C.K. Das, *Electrochemical characterization of in situ polypyrrole coated graphene nanocomposites*. *Synthetic Metals*. 161(15): p. 1713-1719.
 53. F.-H. Hsu and T.-M. Wu, *In situ synthesis and characterization of conductive polypyrrole/graphene composites with improved solubility and conductivity*. *Synthetic Metals*. 162(7): p. 682-687.

54. Y. Hoshina, E.A. Zaragoza-Contreras, R. Farnood and T. Kobayashi, *Nanosized polypyrrole affected by surfactant agitation for emulsion polymerization*. Polymer bulletin, 2012. 68(6): p. 1689-1705.
55. F.-H. Hsu and T.-M. Wu, *In situ synthesis and characterization of conductive polypyrrole/graphene composites with improved solubility and conductivity*. Synthetic Metals, 2012. 162(7): p. 682-687.
56. Y. Lim, Y.P. Tan, H.N. Lim, N.M. Huang and W.T. Tan, *Preparation and characterization of polypyrrole/graphene nanocomposite films and their electrochemical performance*. Journal of Polymer Research, 2013. 20(6): p. 1-10.
57. S. Bose, T. Kuila, M.E. Uddin, N.H. Kim, A.K. Lau and J.H. Lee, *In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites*. Polymer, 2010. 51(25): p. 5921-5928.
58. M. Simmons, P. Chaloner, S. Armes, S. Greaves and J. Watts, *Synthesis and characterization of colloidal polypyrrole particles using reactive polymeric stabilizers*. Langmuir, 1998. 14(3): p. 611-618.
59. V.M. Ovando-Medina, R.D. Peralta, E. Mendizábal, H. Martínez-Gutiérrez, T.E. Lara-Ceniceros and R. Ledezma-Rodríguez, *Synthesis of polypyrrole nanoparticles by oil-in-water microemulsion polymerization with narrow size distribution*. Colloid and Polymer Science, 2011. 289(7): p. 759-765.
60. H. Guo, H. Zhu, H. Lin and J. Zhang, *Polypyrrole-multi-walled carbon nanotube nanocomposites synthesized in oil-water microemulsion*. Colloid and Polymer Science, 2008. 286(5): p. 587-591.
61. J. Hazarika and A. Kumar, *Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (SDS) micellar solutions*. Synthetic Metals, 2013. 175: p. 155-162.
62. T.-M. Wu, H.-L. Chang and Y.-W. Lin, *Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composites with improved solubility and conductivity*. Composites Science and Technology, 2009. 69(5): p. 639-644.

63. I. XG Sciences. *xGnP® Graphene Nanoplatelets*. 2558 [cited 2558 10/3/2558]; Available from: http://xgsciences.com/wp-content/uploads/2012/10/10-15-13_xGnP-M_Data-Sheet.pdf.
64. บรรณเลข ศรณิล, เทคโนโลยีพลาสติก(ฉบับปรับปรุง), ed. 21. 2546, กรุงเทพมหานคร: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น). 432.
65. V. Sharma and P. Kundu, *Condensation polymers from natural oils*. Progress in Polymer Science, 2008. 33(12): p. 1199-1215.
66. J. Ding, Y. Fan, C. Zhao, Y. Liu, C. Yu and N. Yuan, *Electrical conductivity of waterborne polyurethane/graphene composites prepared by solution mixing*. Journal of Composite Materials, 2011: p. 0021998311413835.
67. C.-L. Lin, H.-M. Kao, R.-R. Wu and P.-L. Kuo, *Multinuclear solid-state NMR, DSC, and conductivity studies of solid polymer electrolytes based on polyurethane/poly (dimethylsiloxane) segmented copolymers*. Macromolecules, 2002. 35(8): p. 3083-3096.
68. T.K. Chen, J.Y. Chui and T.S. Shieh, *Glass transition behaviors of a polyurethane hard segment based on 4, 4'-diisocyanatodiphenylmethane and 1, 4-butanediol and the calculation of microdomain composition*. Macromolecules, 1997. 30(17): p. 5068-5074.
69. T. Hatakeyama, Y. Matsumoto, Y. Asano and H. Hatakeyama, *Glass transition of rigid polyurethane foams derived from sodium lignosulfonate mixed with diethylene, triethylene and polyethylene glycols*. Thermochemica acta, 2004. 416(1): p. 29-33.
70. L. Peng, L. Zhou, Y. Li, F. Pan and S. Zhang, *Synthesis and properties of waterborne polyurethane/attapulgit nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2011. 71(10): p. 1280-1285.
71. Y. Chen-Yang, H. Yang, G. Li and Y. Li, *Thermal and anticorrosive properties of polyurethane/clay nanocomposites*. Journal of Polymer Research, 2005. 11(4): p. 275-283.
72. T.K. Chen, T.S. Shieh and J.Y. Chui, *Studies on the first DSC endotherm of polyurethane hard segment based on 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate and 1, 4-butanediol*. Macromolecules, 1998. 31(4): p. 1312-1320.

73. E.G. Bajsic, V. Rek, A. Sendijarevic, V. Sendijarevic and K. Frisch, *DSC study of morphological changes in segmented polyurethane elastomers*. Journal of elastomers and plastics, 2000. 32(2): p. 162-182.
74. R.W. Seymour and S.L. Cooper, *Thermal analysis of polyurethane block polymers*. Macromolecules, 1973. 6(1): p. 48-53.
75. I. XG Sciences. *Technical Data Sheet xGnP® Graphene Nanoplatelets - Grade M. 2558* [cited 2558 9/5/2015]; Available from: http://xgsciences.com/wp-content/uploads/2012/10/10-15-13_xGnP-M_Data-Sheet.pdf.
76. B.W. Chieng, N.A. Ibrahim, W.M.Z. Wan Yunus, M.Z. Hussein and V. Silverajah, *Graphene nanoplatelets as novel reinforcement filler in poly (lactic acid)/epoxidized palm oil green nanocomposites: Mechanical properties*. International journal of molecular sciences, 2012. 13(9): p. 10920-10934.





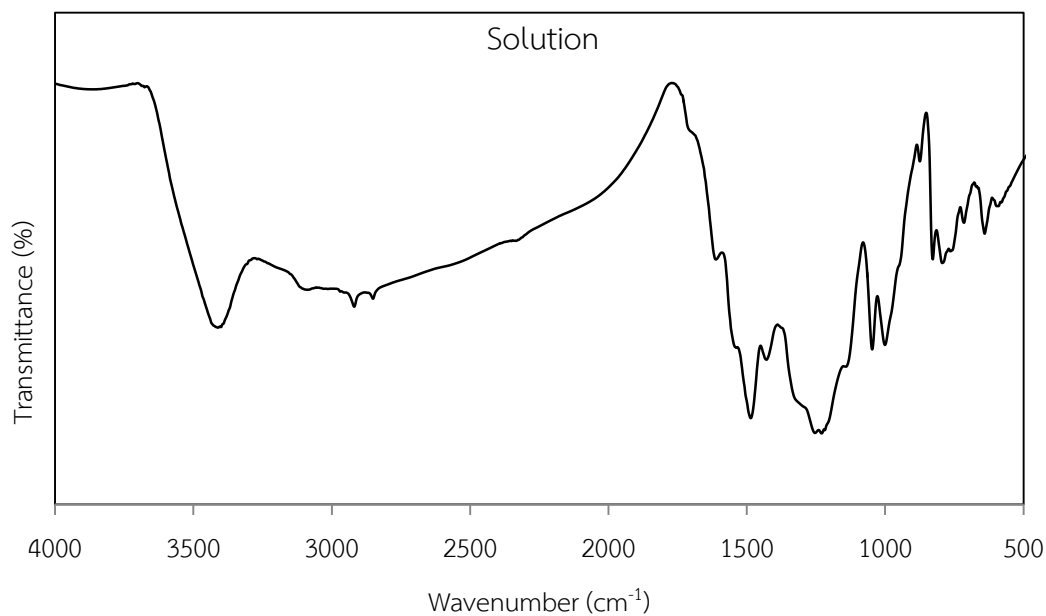
ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

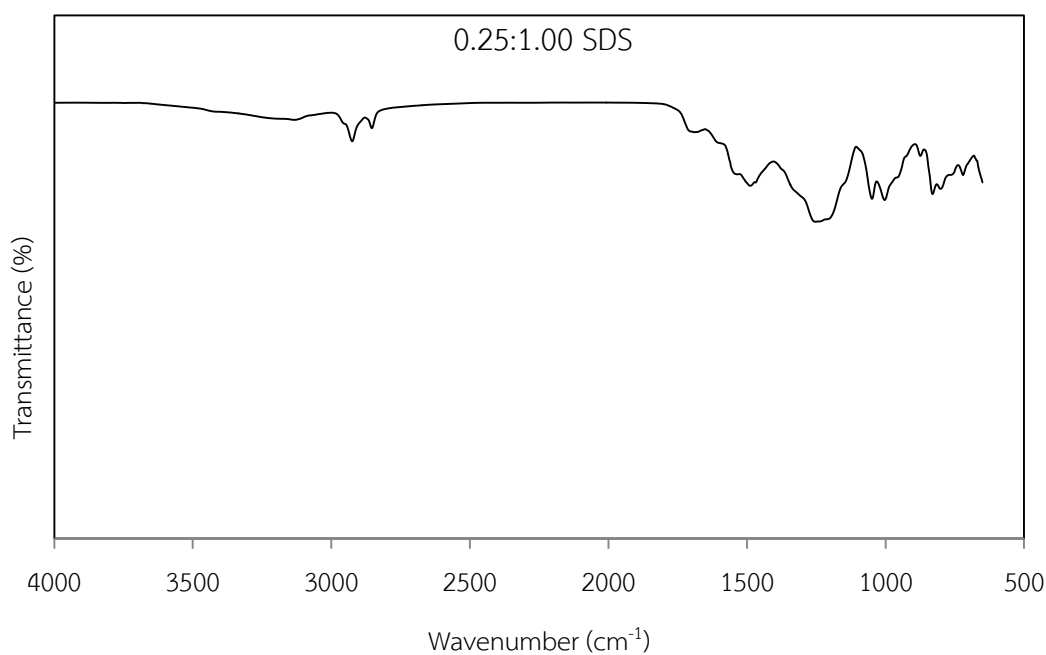
ภาคผนวก ก

การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

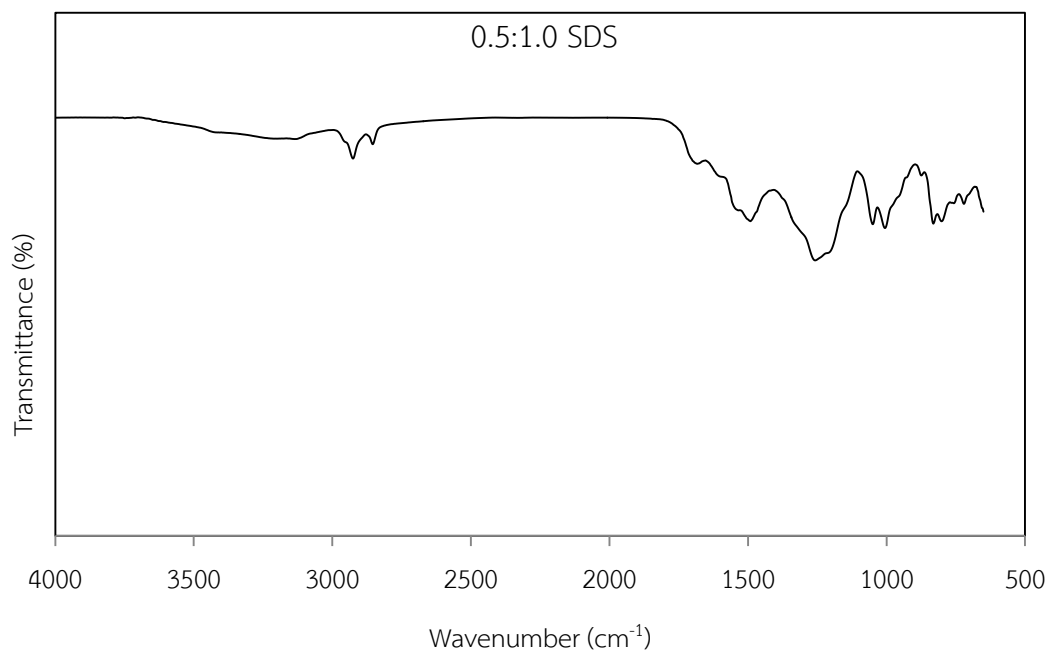
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) ด้วยวิธีโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน
เปรียบเทียบกับวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน



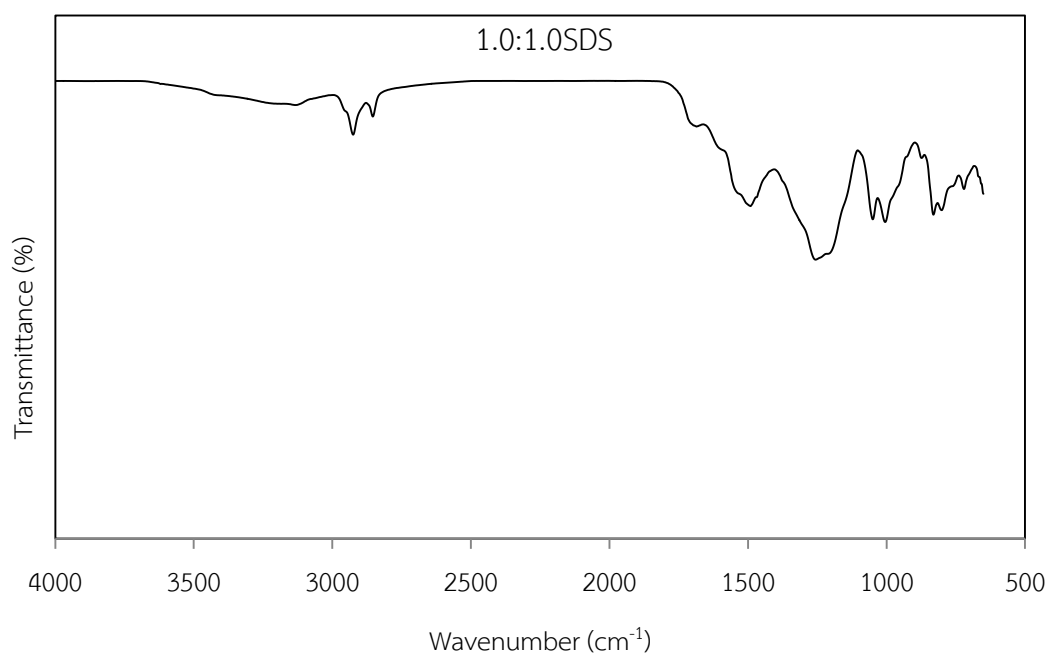
รูป ก-1 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน



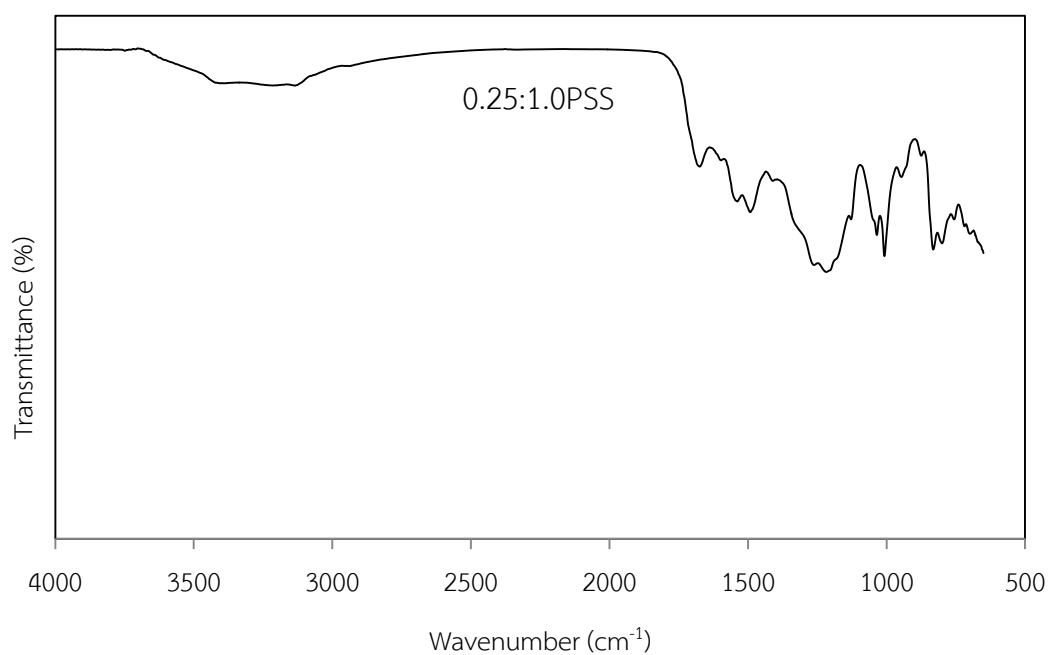
รูป ก-2 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 0.25:1.0



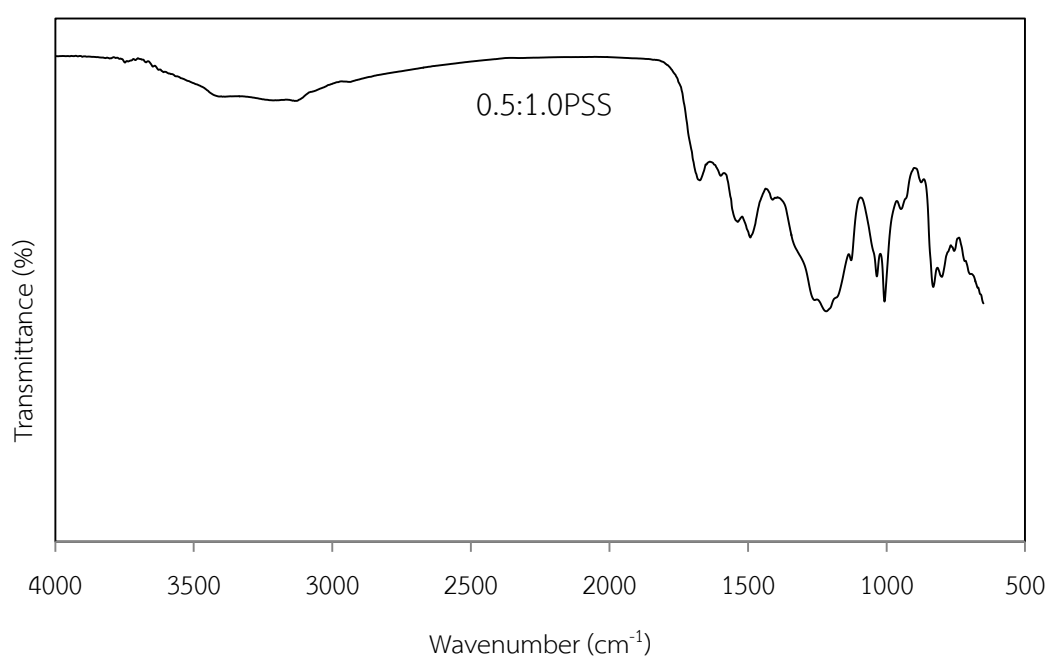
รูป ก-3 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 0.5:1.0



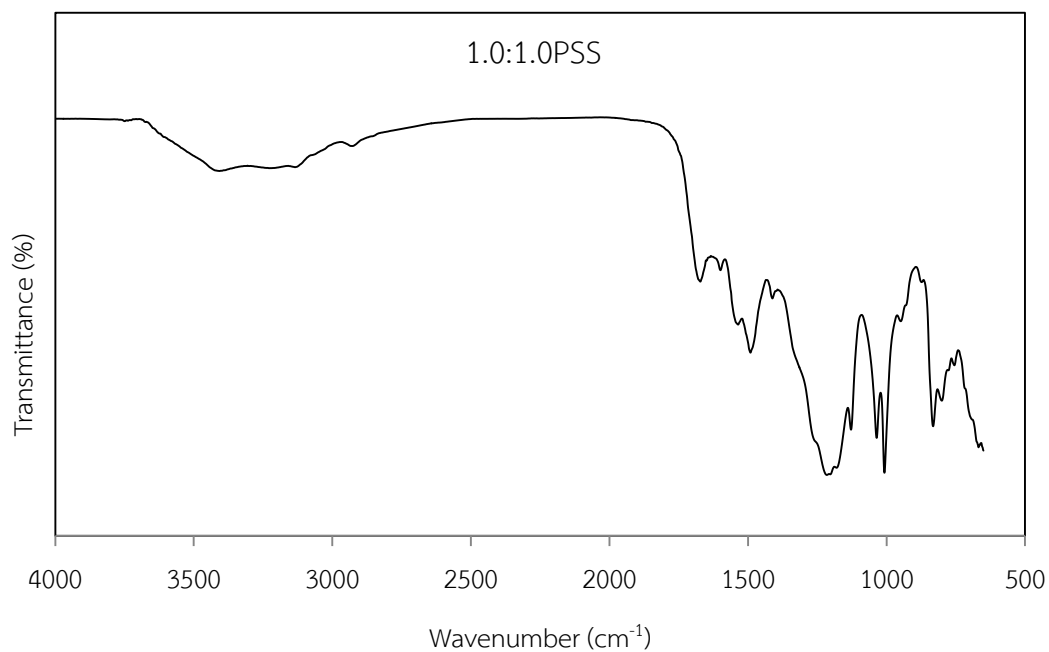
รูป ก-4 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 1.0:1.0



รูป ก-5 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 0.25:1.0

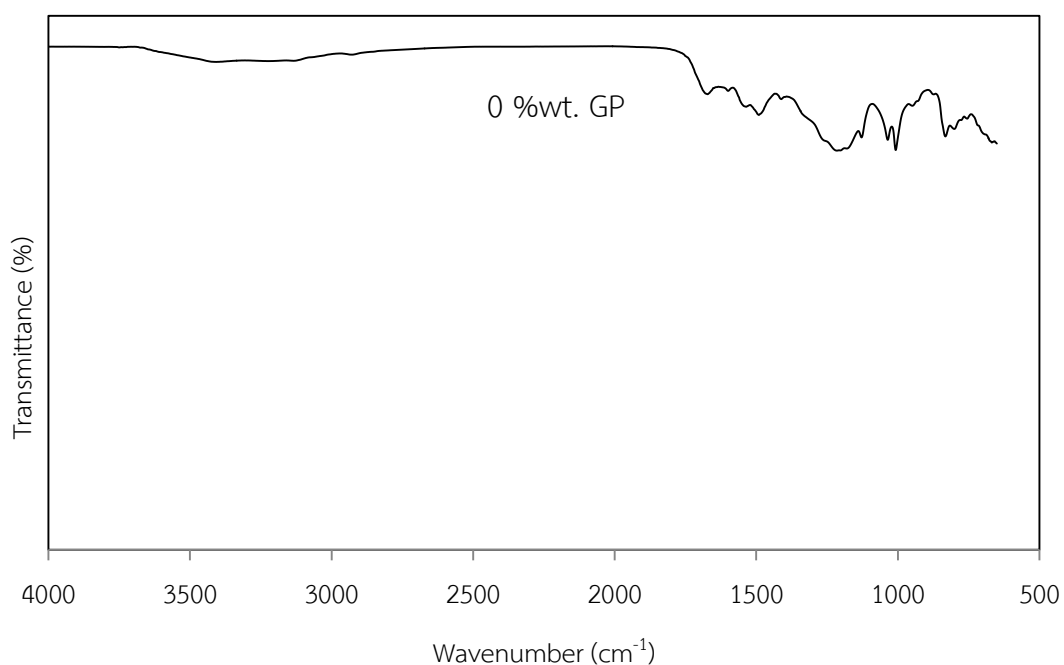


รูป ก-6 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 0.5:1.0

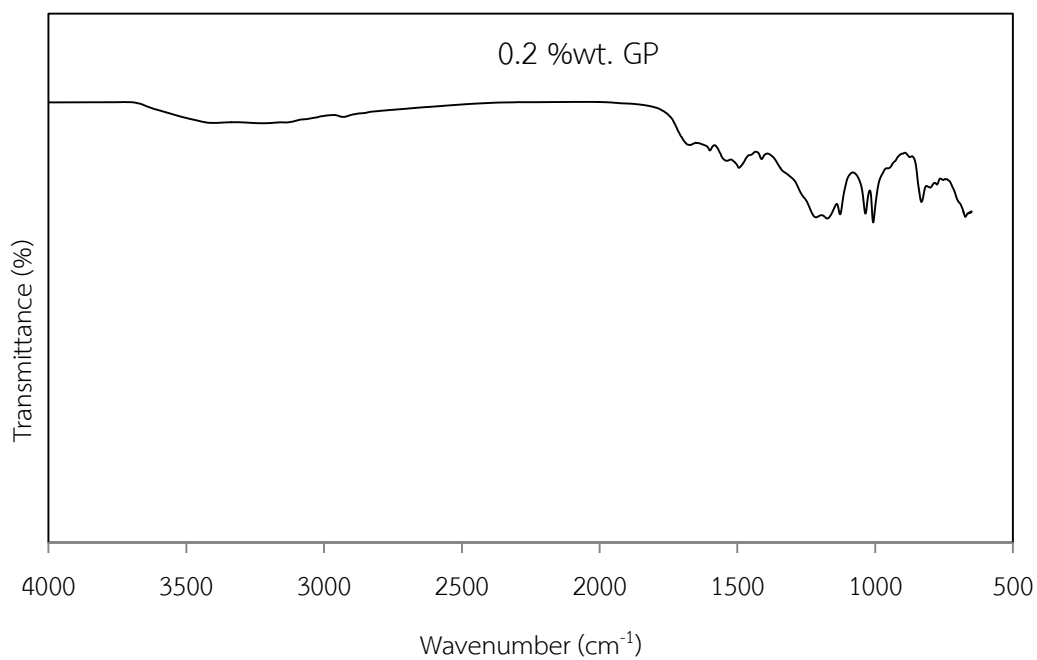


รูป ก-7 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0

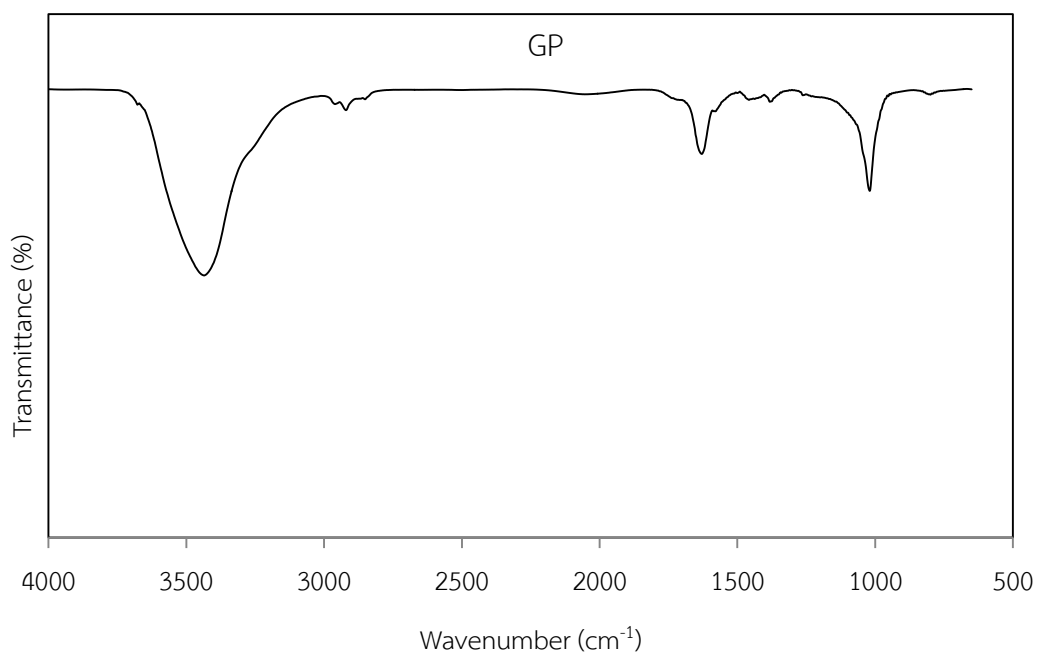
ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน



รูป ก-8 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และไม่เติมกราฟีน



รูป ก-9 อินฟราเรดสเปกตรัมของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 0.2 %wt.



รูป ก-10 อินฟราเรดสเปกตรัมของกราฟีน

ภาคผนวก ข

การทดสอบเครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) ด้วยวิธีโซลูชันพอลิเมอร์ไรเซชัน
เปรียบเทียบกับวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

ตารางที่ ข.1 ข้อมูลขนาดอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Mole ratio	Powder Size Average(nm)	Powder Distribution Index(PDI)
0.25:1.00SDS	0.25	775.0±0.0	0.510±0.000
0.50:1.00SDS	0.50	99.2±0.3	0.117±0.002
1.00:1.00SDS	1.00	178.7±1.4	0.161±0.003
0.25:1.00PSS	0.25	291.5±3.3	0.244±0.008
0.50:1.00PSS	0.50	336.4±2.2	0.261±0.010
1.00:1.00PSS	1.00	289.2±2.9	0.252±0.001

ตารางที่ ข.2 ข้อมูลขนาดอนุภาค Z-Average ที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Z-Average (d.nm)			AVG	SD
0.25:1.00SDS	-	-	-	775.0	0.0
0.50:1.00SDS	99.5	98.8	99.2	99.2	0.3
1.00:1.00SDS	177.4	178.5	180.1	178.7	1.4
0.25:1.00PSS	292.0	294.5	287.9	291.5	3.3
0.50:1.00PSS	335.1	335.2	339.0	336.4	2.2
1.00:1.00PSS	292.6	287.8	287.3	289.2	2.9

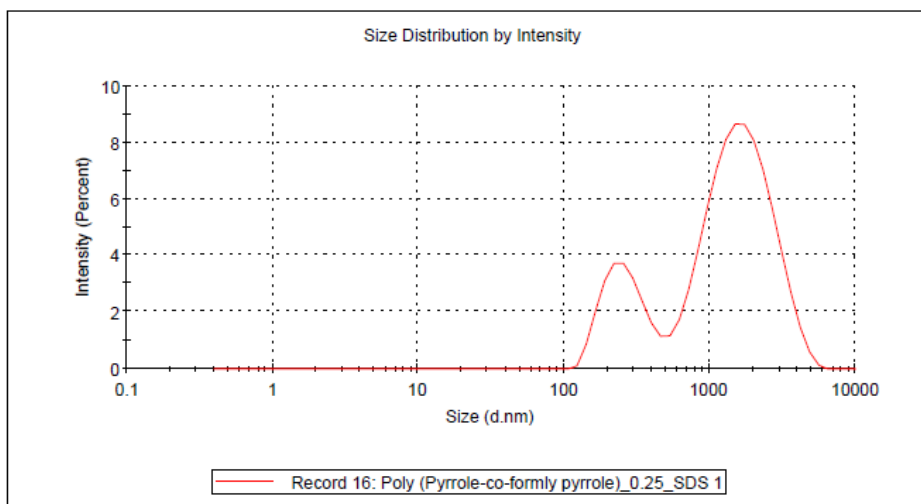
ตารางที่ ข.3 ข้อมูลการกระจายขนาดอนุภาคที่ชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	PDI			AVG	SD
0.25:1.00SDS	-	-	-	0.510	0.000
0.50:1.00SDS	0.117	0.116	0.119	0.117	0.002
1.00:1.00SDS	0.162	0.164	0.158	0.161	0.003
0.25:1.00PSS	0.236	0.251	0.246	0.244	0.008
0.50:1.00PSS	0.253	0.258	0.272	0.261	0.010
1.00:1.00PSS	0.253	0.251	0.252	0.252	0.001

Results

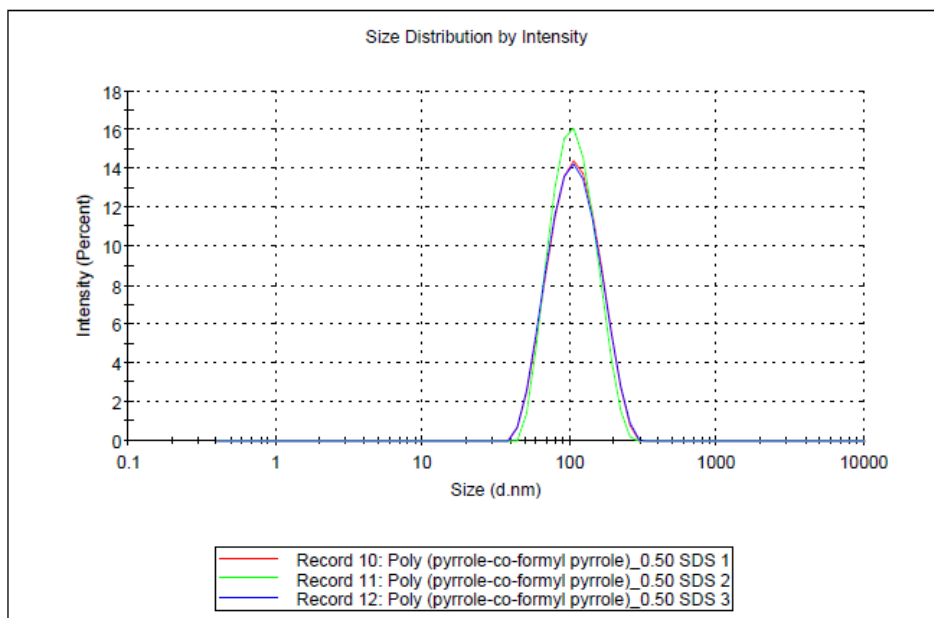
	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 755.4	Peak 1: 1754	78.2	881.6
Pdl: 0.510	Peak 2: 262.7	21.8	82.62
Intercept: 0.807	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality Good



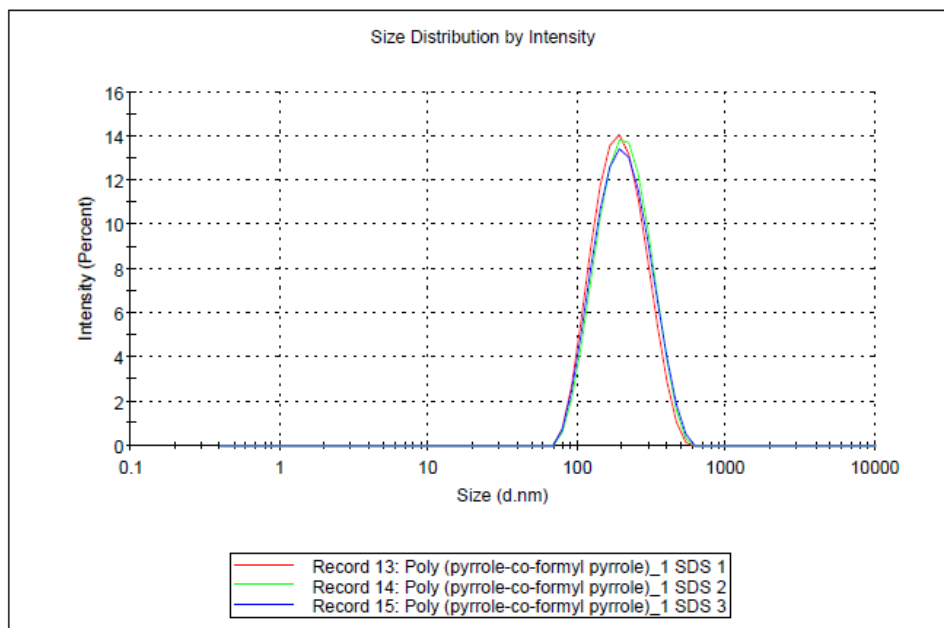
รูป ข-1 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 0.25:1.00

Results



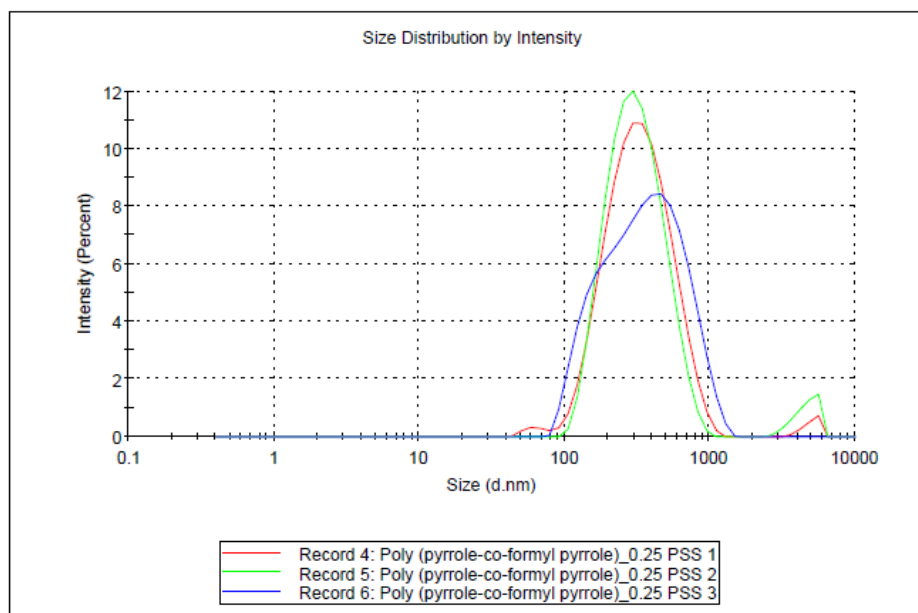
รูป ข-2 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 0.50:1.00

Results



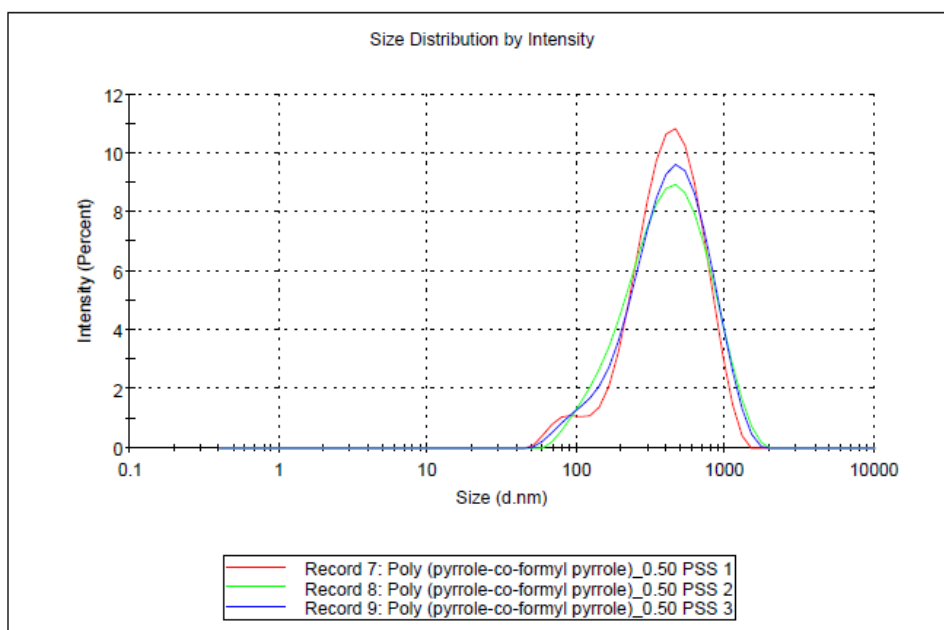
รูป ข-3 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 0.10:1.00

Results



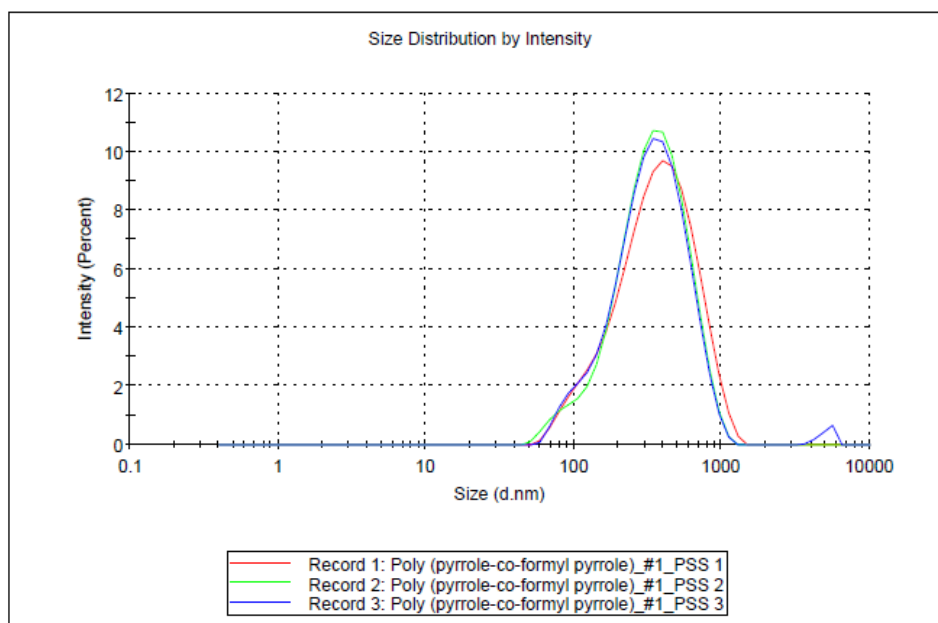
รูป ข-4 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 0.25:1.00

Results



รูป ข-5 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 0.50:1.00

Results



รูป ข-6 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.00:1.00

ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน
 ตารางที่ ข.4 ข้อมูลขนาดอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

Samples	Particle Size Average (nm)	Particle Distribution Index (PDI)
0.0%wt.GP	193.9±1.5	0.146±0.003
0.20%wt.GP	114.8±0.9	0.191±0.014
0.40%wt.GP	124.6±0.7	0.200±0.006
0.60%wt.GP	130.8±1.0	0.144±0.030
0.80%wt.GP	130.3±0.5	0.202±0.001
1.00%wt.GP	134.2±0.6	0.154±0.018

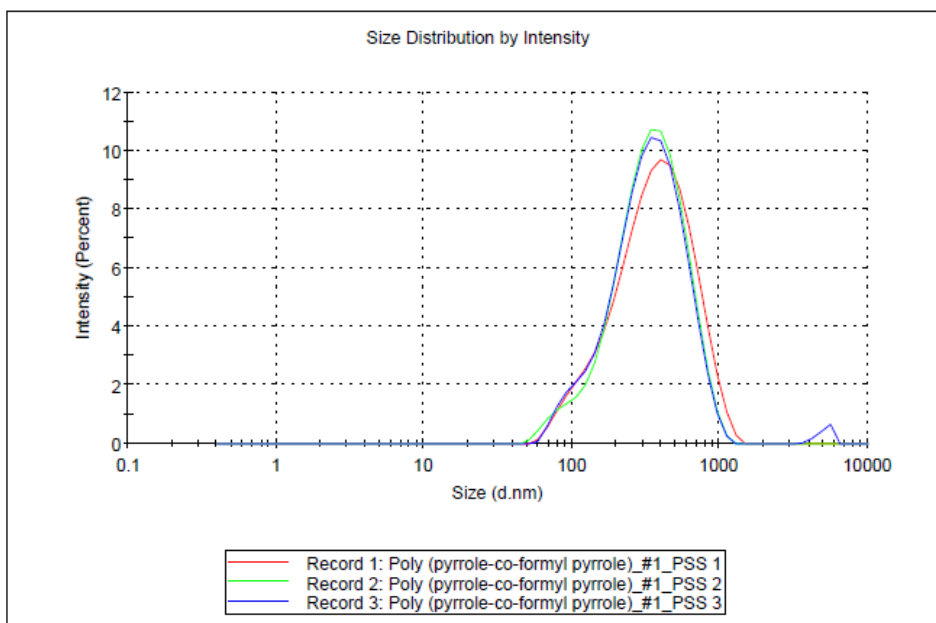
ตารางที่ ข.5 ข้อมูลขนาด Z-Average ของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

Samples	Z-Average (d.nm)			AVG	SD
0.00%wt.GP	193.5	192.6	195.5	193.9	1.5
0.20%wt.GP	115.3	115.4	113.8	114.8	0.9
0.40%wt.GP	125.2	124.7	123.8	124.6	0.7
0.60%wt.GP	130.1	130.4	132.0	130.8	1.0
0.80%wt.GP	130.5	130.7	129.7	130.3	0.5
1.00%wt.GP	134.7	134.3	133.5	134.2	0.6

ตารางที่ ข.6 ข้อมูลการกระจายตัวขนาดอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีน
 ต่างๆ

Samples	PDI			AVG	SD
0.00%wt.GP	0.147	0.143	0.148	0.146	0.003
0.20%wt.GP	0.207	0.184	0.181	0.191	0.014
0.40%wt.GP	0.207	0.195	0.197	0.200	0.006
0.60%wt.GP	0.173	0.146	0.114	0.144	0.030
0.80%wt.GP	0.203	0.201	0.203	0.202	0.001
1.00%wt.GP	0.146	0.174	0.141	0.154	0.018

Results

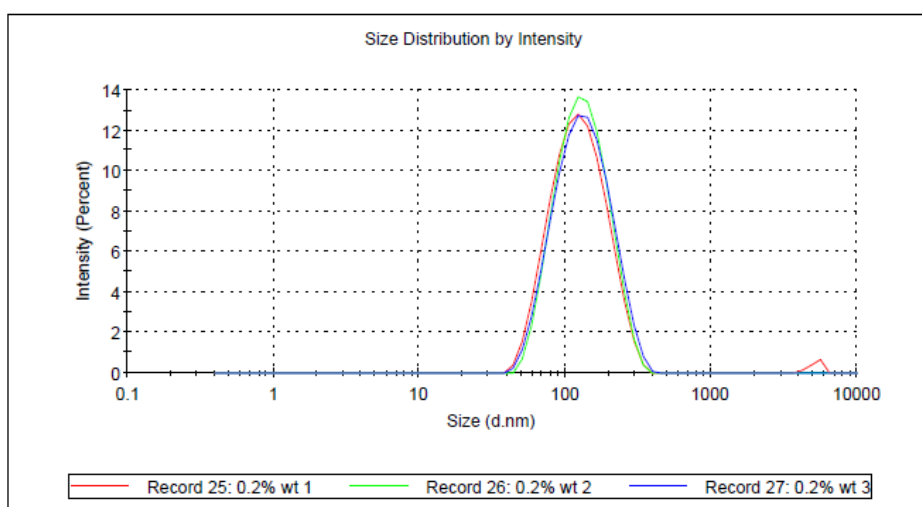


รูป ข-7 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และไม่มีการเติมกราฟีน

Results

	Size (d.nm)	% Intensity	St Dev (d.nm)
Z-Average (d.nm): 115.3	Peak 1: 133.0	98.8	56.00
PdI: 0.207	Peak 2: 5136	1.2	516.7
Intercept: 0.931	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality **Good**

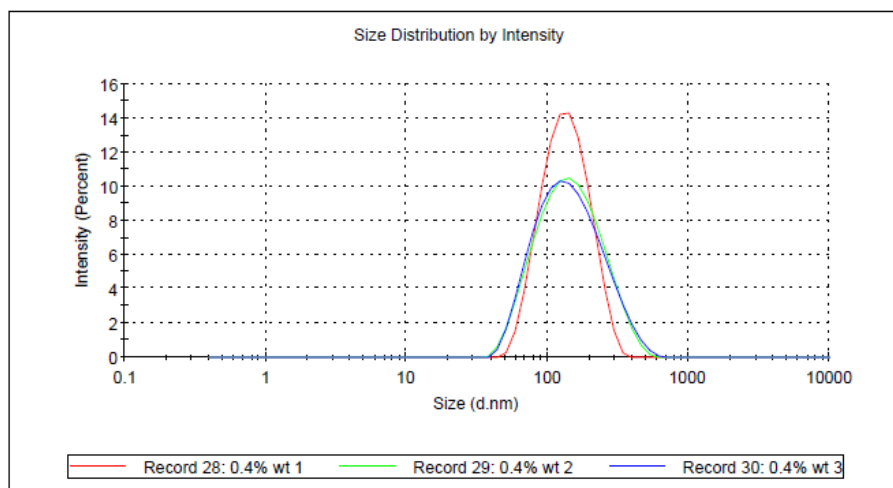


รูป ข-8 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 0.2 %wt.

Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 125.2	Peak 1: 141.6	100.0	53.12
Pdl: 0.207	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.960	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

Result quality Good

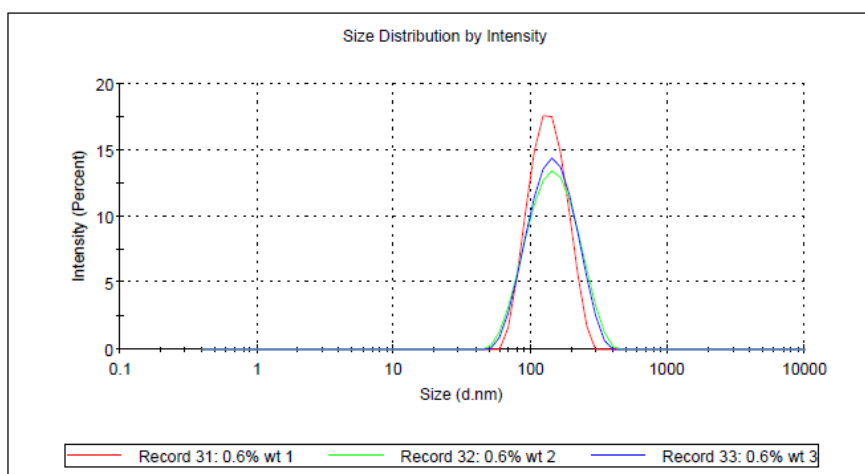


รูป ข-9 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 0.4 %wt.

Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 130.1	Peak 1: 137.7	100.0	41.20
Pdl: 0.173	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.958	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

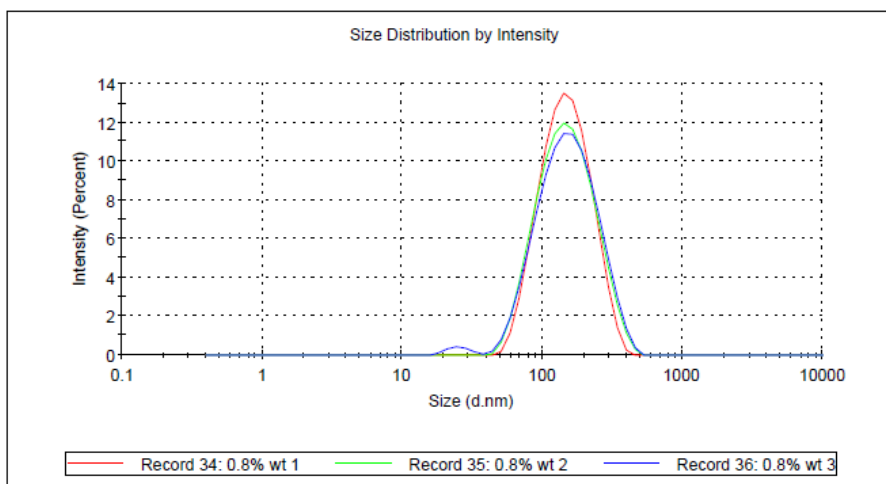
Result quality Good



รูป ข-10 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 0.6 %wt.

Results

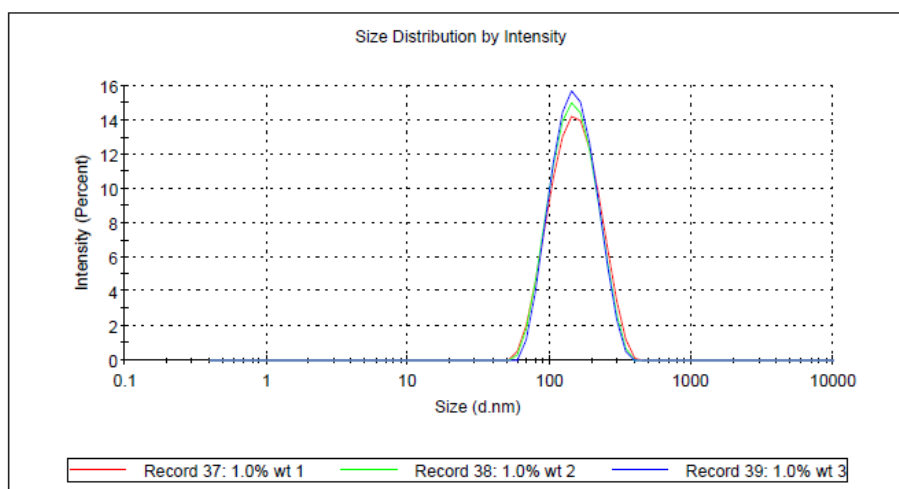
	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 130.5	Peak 1: 156.3	100.0	62.65
Pdl: 0.203	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.957	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality Good			



รูป ข-11 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 0.8 %wt.

Results

	Size (d.n...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 134.7	Peak 1: 158.9	100.0	60.05
Pdl: 0.146	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.950	Peak 3: 0.000	0.0	0.000
Result quality Good			

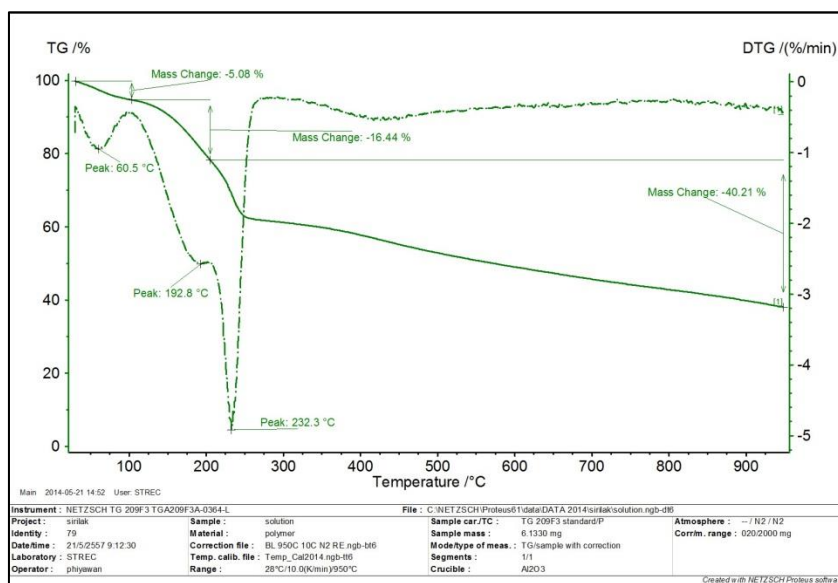


รูป ข-12 ผลการทดสอบด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาคของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 1.0 %wt.

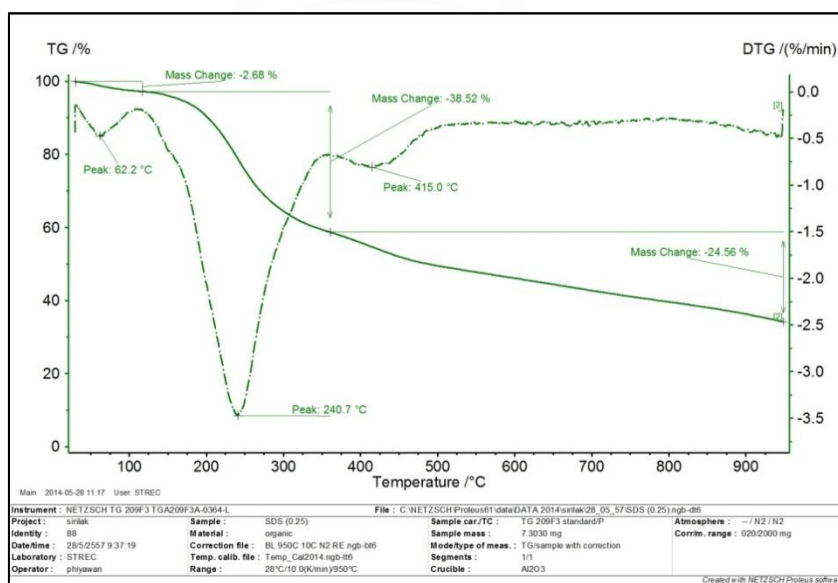
ภาคผนวก ค

เทอร์โมแกรมจากการทดสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส

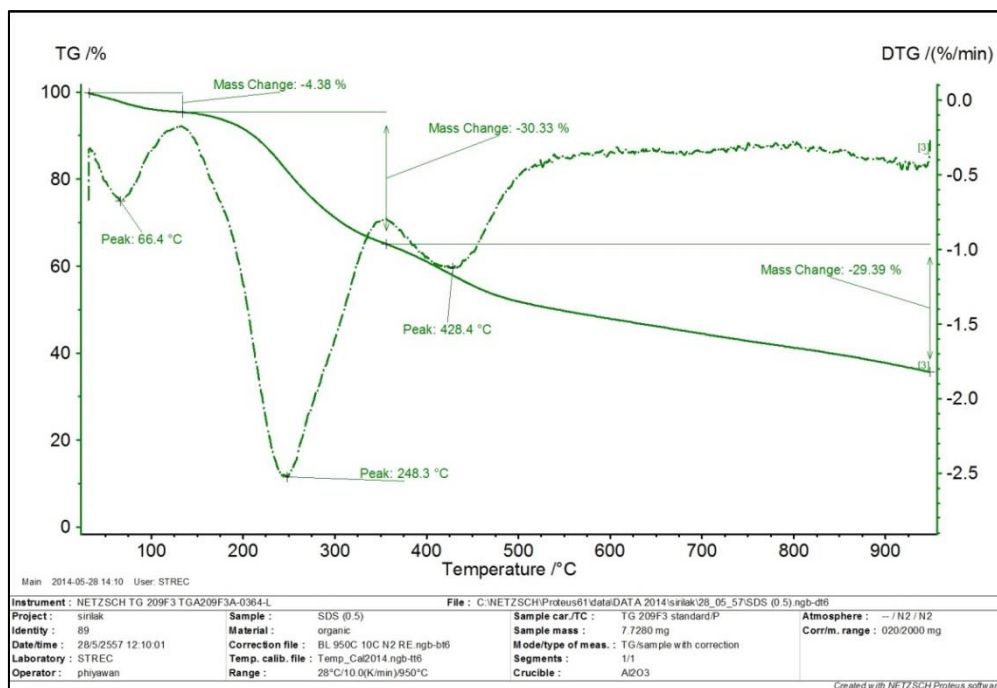
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน
เปรียบเทียบกับวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน



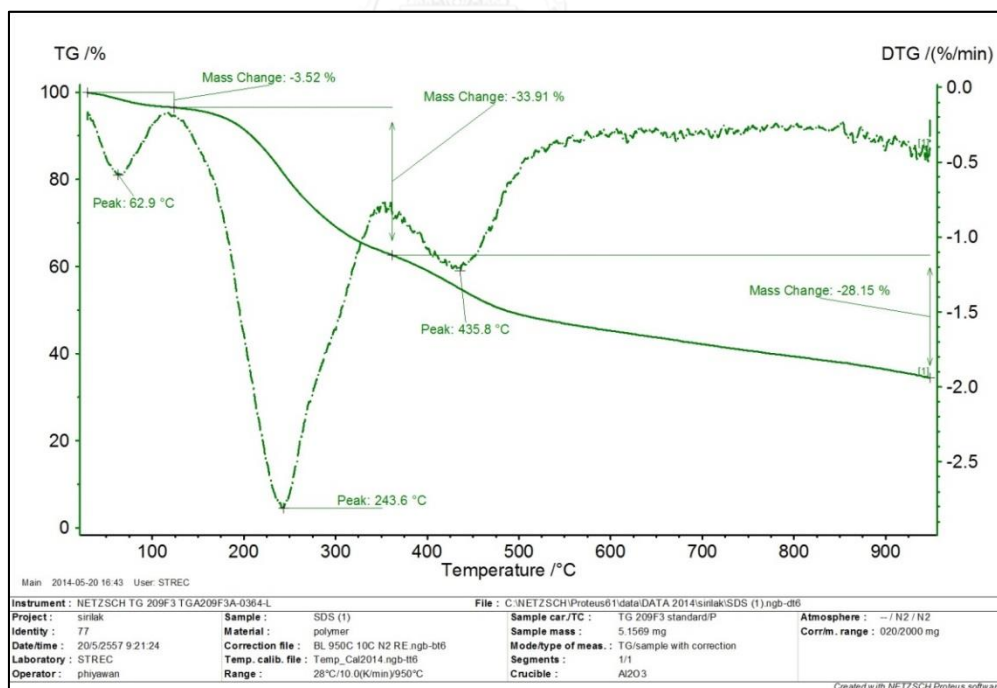
รูป ค-1 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคโพลิเมอร์โรเซชัน



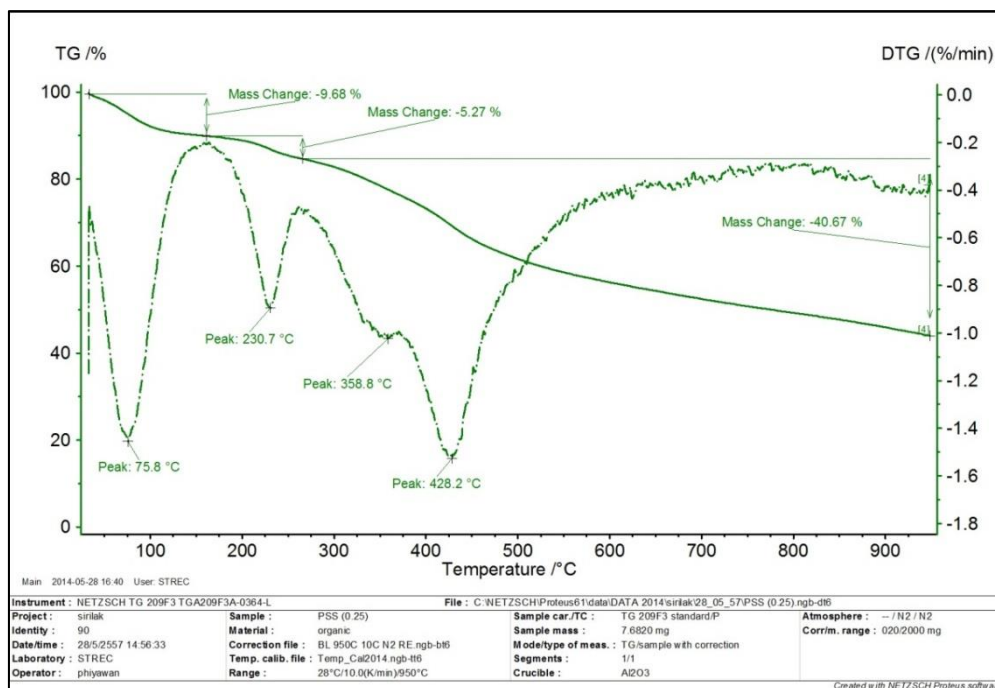
รูป ค-2 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 0.25:1.0



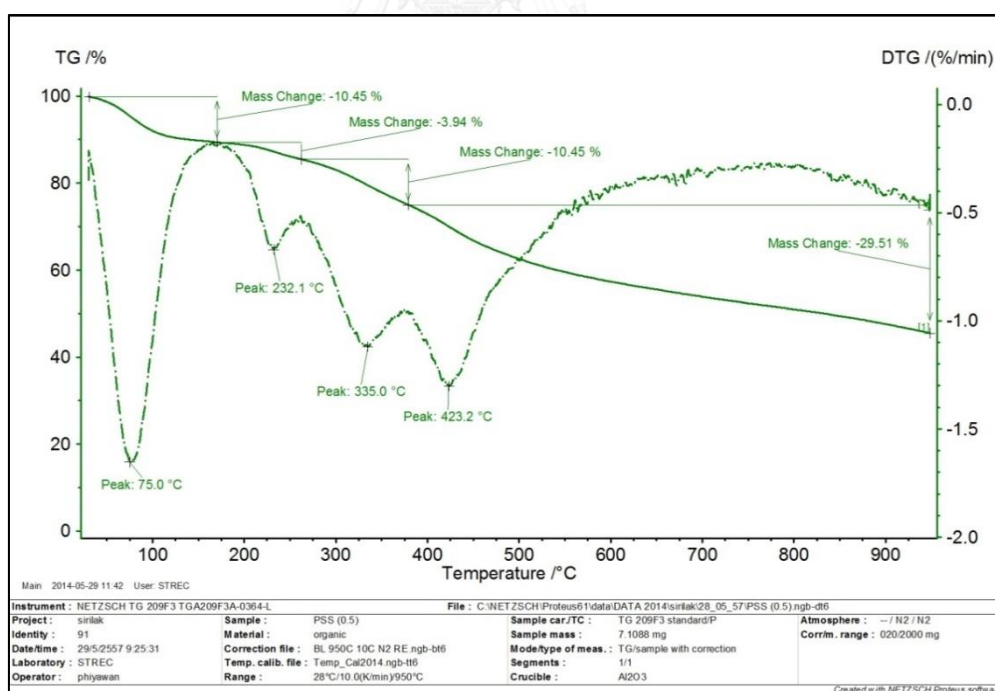
รูปที่ ค-3 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชัน พอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 0.5:1.0



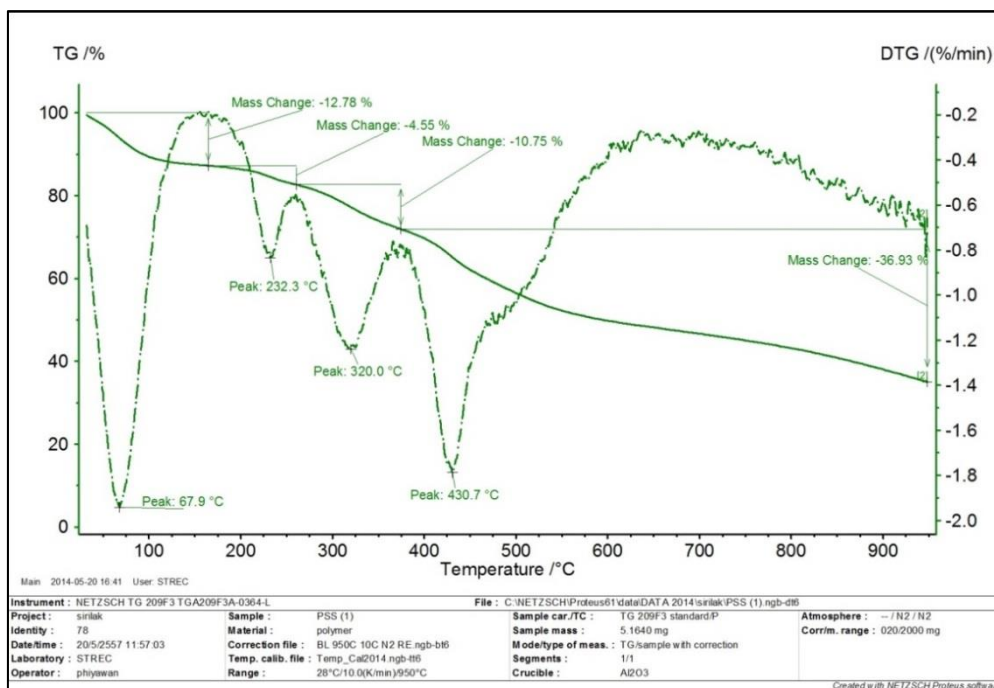
รูปที่ ค-4 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชัน พอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ SDS อัตราส่วน 1.0:1.0



รูป ค-5 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชัน
พอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 0.25:1.0

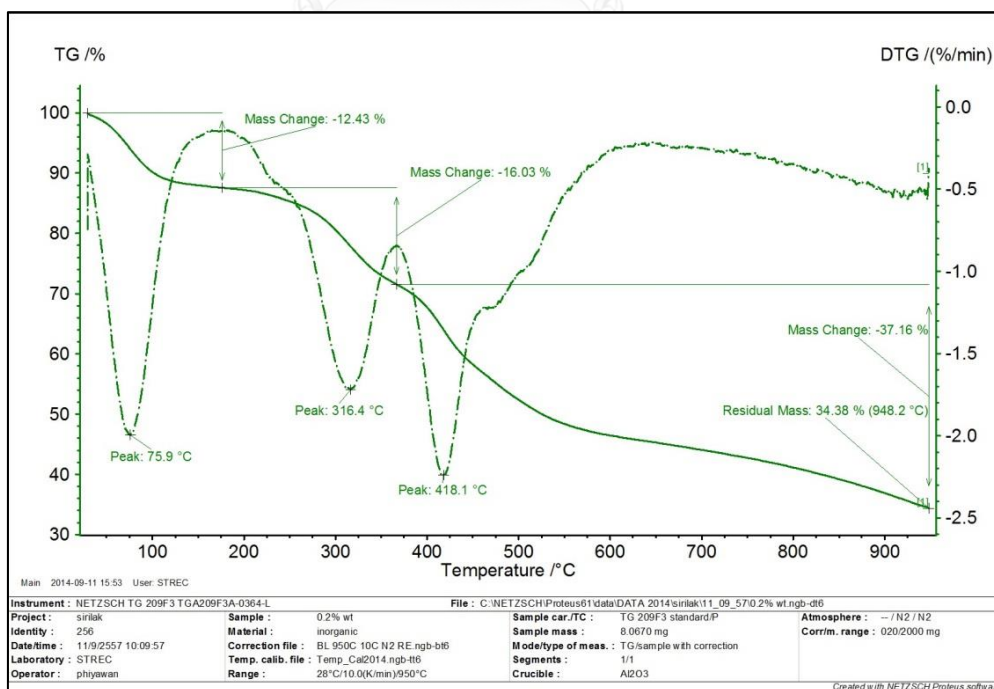


รูปที่ ค-6 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชัน
พอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 0.5:1.0

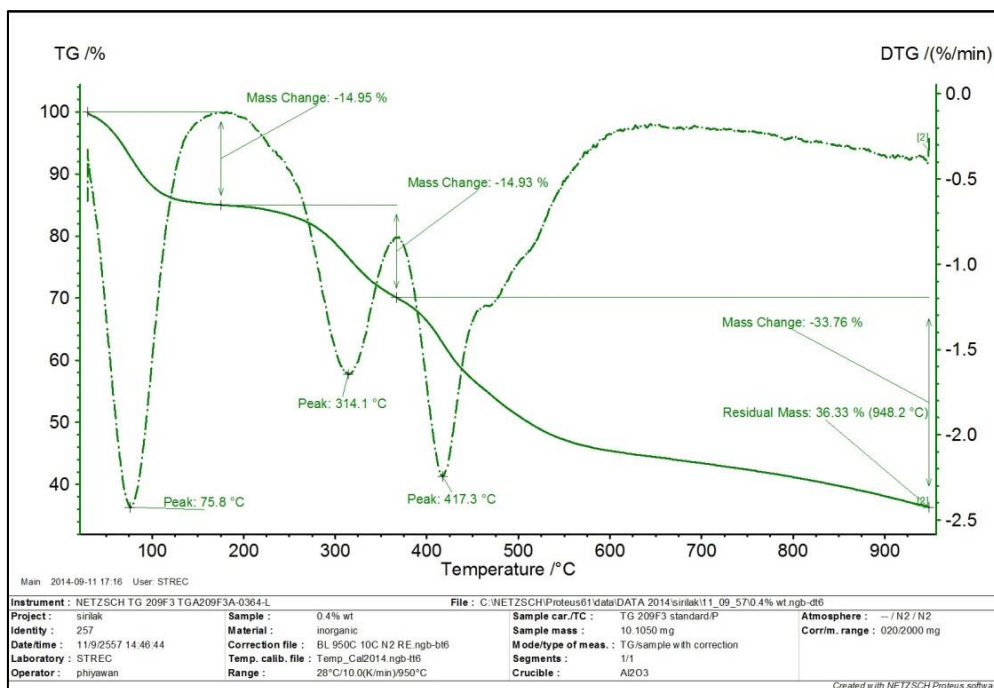


รูปที่ ค-7 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชัน โพลีเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0

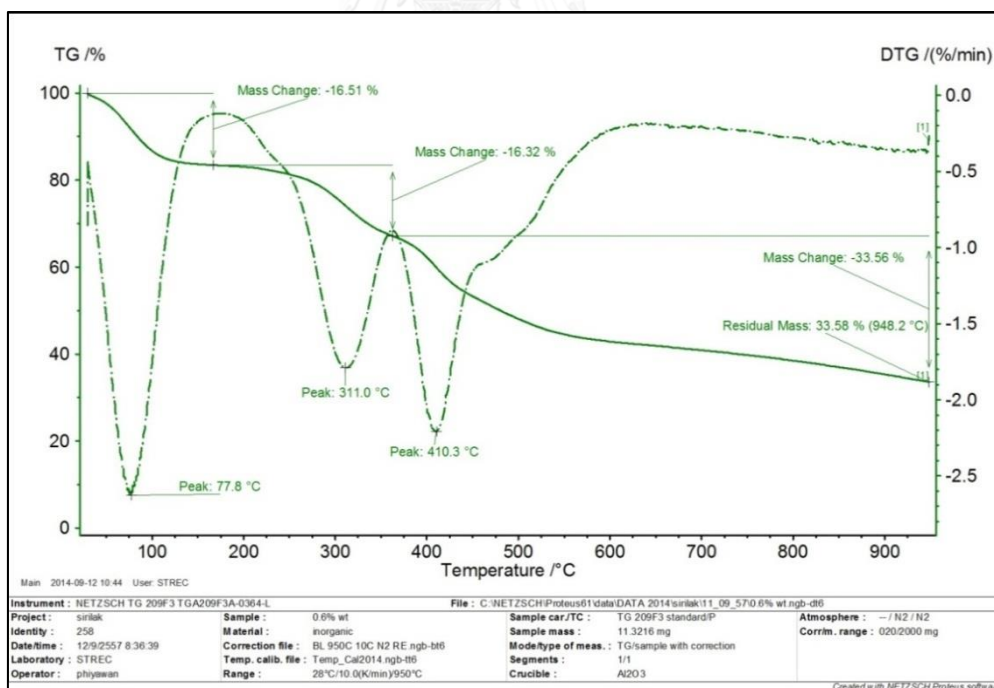
ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยเทคนิคอิมัลชันโพลีเมอร์ไรเซชัน



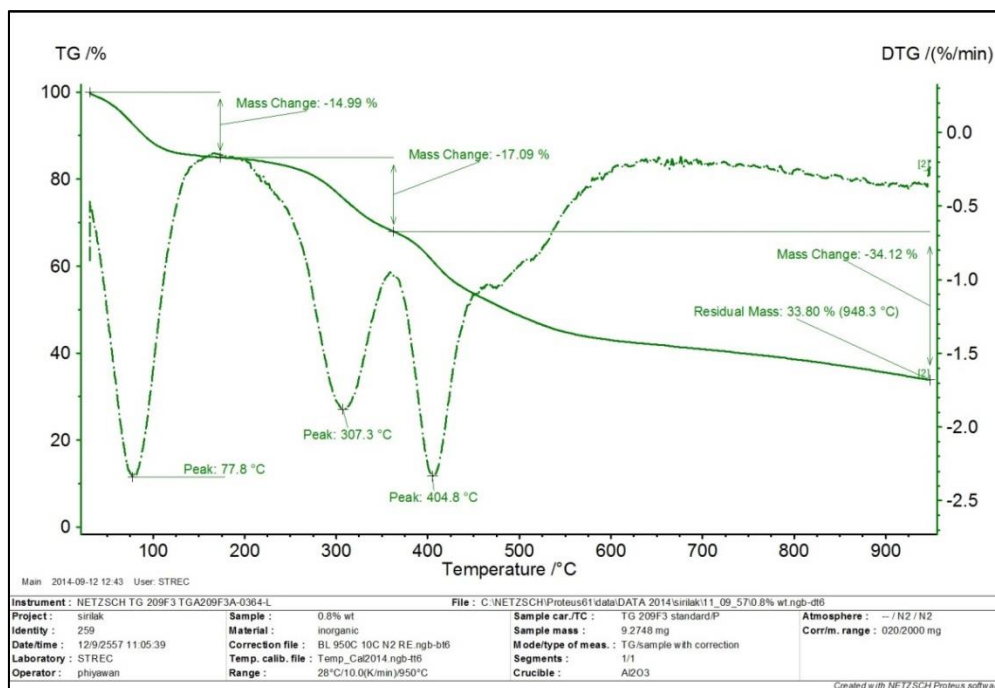
รูปที่ ค-8 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชัน โพลีเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 0.2 %wt.



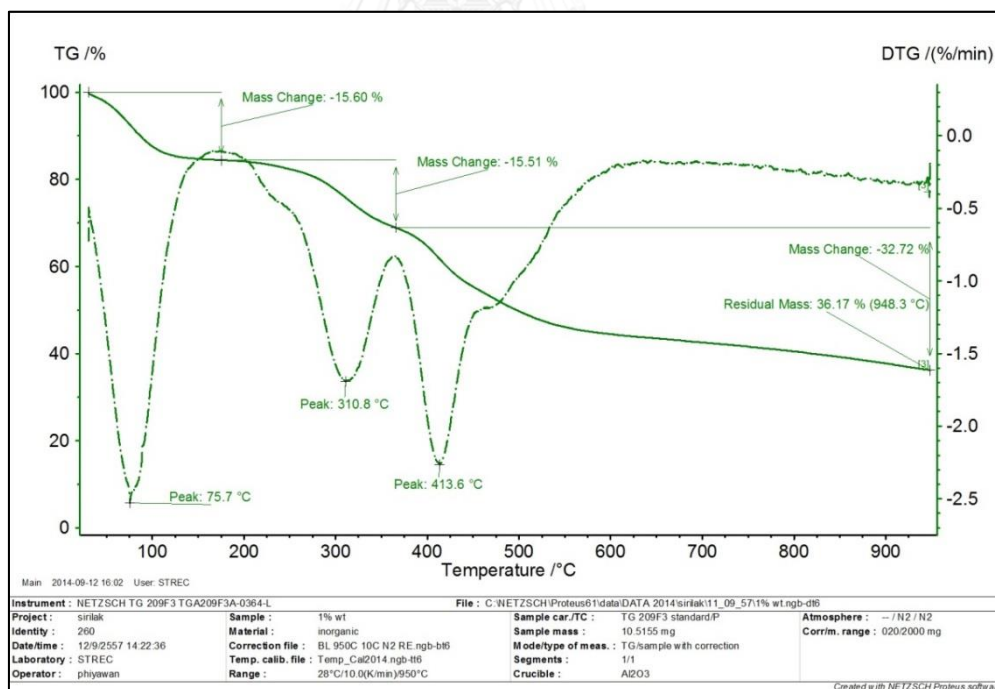
รูปที่ ค-9 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 0.4 %wt.



รูปที่ ค-10 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 0.6 %wt.



รูปที่ ค-11 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 0.8 %wt.



รูปที่ ค-12 เทอร์โมแกรมของการสลายตัวของอนุภาค P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้ PSS อัตราส่วน 1.0:1.0 และเติมกราฟีน 1.0 %wt.

ภาคผนวก ง

ค่าการนำไฟฟ้าที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค Four-point probe

1. วิธีการคำนวณค่าทางไฟฟ้าตามมาตรฐาน ASTM D4496-87

ค่าความต้านทานเชิงพื้นผิว (Surface Resistivity); ρ_s ($\Omega/\text{sq.}$)

ρ_s คือ ค่าความต้านทานเชิงพื้นผิว (Surface Resistivity หรือ Sheet resistant) สัญลักษณ์ที่ใช้คือ R_{sq} หรือ SER คำนวณได้จาก

$$\rho_s = R_s \frac{W}{L} \quad \text{----- 1} \quad R_s \text{ คือ ค่าความต้านทานที่วัดได้ } (\Omega)$$

เพื่อความเข้าใจขอเขียนสัญลักษณ์ใหม่ให้ไม่เหมือนกันเพื่อป้องกันความสับสนดังนี้

$$\rho_s = R_{sq} = \text{SER} = R_s \frac{W}{L} \quad \text{----- 2}$$

ค่าความต้านทานเชิงปริมาตร (Volume Resistivity); ρ_v ($\Omega \cdot \text{cm.}$)

ρ_v คือ ค่าความต้านทานเชิงปริมาตร (Volume Resistivity) คำนวณได้จาก

$$R_v = \rho_v \frac{L}{A} \quad \text{----- 3} \quad R_v \text{ คือ ค่าความต้านทานที่วัดได้ } (\Omega)$$

$$\rho_v = R_v \frac{A}{L} \quad \text{----- 4} \quad L \text{ คือ ความห่างของขั้ววัด } (\text{cm.})$$

$$\rho_v = R_v \frac{W \cdot h}{L} = \text{SER} \cdot H \quad \text{----- 5} \quad A \text{ คือ พื้นที่ของตัวอย่างที่วัด } (\text{cm}^2)$$

H คือ ระยะห่างของตัวอย่าง (cm.)

W คือ ความกว้างของตัวอย่าง (cm.)

ค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity); σ (S/cm.)

$$\sigma = (\rho_v)^{-1} = \left(R_v \frac{W \cdot h}{L} \right)^{-1} \quad \text{----- 6} \quad R_v = R_s = \text{ค่าความต้านทานที่วัดได้}$$

สรุปสูตรทั้งหมด

$$\rho_s = R_{sq} = \text{SER} = \frac{\rho_v}{h} = \frac{1}{\sigma h} \quad \text{----- 7}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho_v} = \frac{1}{\text{SER} \cdot h} \quad \text{----- 8}$$

2. ตัวอย่างการคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคโซลูชันพอลิเมอร์โรเซชัน

ตาราง ง-1 ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเครื่อง Four-point probe

Samples	Thickness (cm)	Sheet resistance (Ohm/sq.)
P(Py-co-FPy)	0.115	2.1×10^8

การคำนวณค่าความต้านทานเชิงปริมาตร (Volume Resistivity)

จากสูตร $\rho_v = R_v \frac{W.h}{L} = SER.h = \text{Sheet resistance (Ohm)} * \text{Thickness (cm)}$

$$\rho_v = (2.1 \times 10^8 \Omega) * (0.115 \text{ cm}) \Omega \cdot \text{cm}$$

$$\rho_v = 24,150,000 \Omega \cdot \text{cm} = 2.41 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$$

การคำนวณค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity)

จากสูตร $\sigma = \frac{1}{\rho_v} = \frac{1}{SER.h} = \text{ส่วนกลับของค่าความต้านทานเชิงปริมาตร}$

$$\sigma = \frac{1}{2.41 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}} = 4.15 \times 10^{-8} \text{ S/cm.}$$

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์และวิเคราะห์อนุภาค P(Py-co-FPy) ด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน
เปรียบเทียบกับวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน

ตาราง ง-2 ค่าการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) ที่สารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Mole ratio	Thickness (cm)	Sheet resistance (Ohm/sq.)	Resistivity (Ohm.cm)	Conductivity (S/cm)
P(Py-co-FPy)	-	0.115±0.013	$(2.1 \pm 0.92) \times 10^8$	$(2.4 \pm 0.25) \times 10^7$	$(4.15 \pm 0.45) \times 10^{-8}$
0.25:1.00SDS	0.25	0.104±0.034	$(6.0 \pm 2.22) \times 10^5$	$(5.7 \pm 0.10) \times 10^4$	$(1.74 \pm 0.03) \times 10^{-5}$
0.50:1.00SDS	0.50	0.085±0.033	$(2.0 \pm 0.65) \times 10^5$	15,189±31	$(6.58 \pm 0.01) \times 10^{-5}$
1.00:1.00SDS	1.00	0.070±0.010	$(1.8 \pm 0.24) \times 10^5$	12,298±190	$(8.13 \pm 0.13) \times 10^{-5}$
0.25:1.00PSS	0.25	0.068±0.012	$(7.6 \pm 1.61) \times 10^4$	5,022±210	$(1.99 \pm 0.09) \times 10^{-4}$
0.50:1.00PSS	0.50	0.083±0.011	9,796±1,079	806±29	$(1.24 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
1.00:1.00PSS	1.00	0.089±0.013	5,157±726	453±3	$(2.21 \pm 0.01) \times 10^{-3}$

ตาราง ง-3 ข้อมูลค่าความต้านทานของเชิงพื้นผิวของ P(Py-co-FPy) ที่สารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Sheet resistance (Ohm/sq.)			AVG.	SD.
P(Py-co-FPy)	210,000,000	222,000,000	204,000,000	212,000,000	9,165,151
0.25:1.00SDS	850,012.00	520,912.00	427,812.00	599,578.67	221,820.97
0.50:1.00SDS	252,610.00	211,000.00	124,741.00	196,117.00	65,220.76
1.00:1.00SDS	199,210.00	180,406.00	151,901.00	177,172.33	23,819.69
0.25:1.00PSS	91,120.00	78,210.00	59,120.00	76,150.00	16,099.15
0.50:1.00PSS	10,880.00	9,785.00	8,722.00	9,795.67	1,079.04
1.00:1.00PSS	5,609.00	5,542.00	4,320.00	5,157.00	725.64

ตาราง ง-4 ข้อมูลค่าความหนาของตัวอย่าง P(Py-co-FPy) ที่สารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Thickness (cm)			AVG.	SD.
P(Py-co-FPy)	0.102	0.115	0.127	0.115	0.013
0.25:1.00SDS	0.068	0.108	0.136	0.104	0.034
0.50:1.00SDS	0.060	0.072	0.122	0.085	0.033
1.00:1.00SDS	0.062	0.067	0.082	0.070	0.010
0.25:1.00PSS	0.057	0.065	0.081	0.068	0.012
0.50:1.00PSS	0.075	0.079	0.095	0.083	0.011
1.00:1.00PSS	0.081	0.082	0.104	0.089	0.013

ตาราง ง-5 ข้อมูลค่าความต้านทานเชิงปริมาตรของ P(Py-co-FPy) ที่สารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Resistivity (Ω .cm)			AVG.	SD.
P(Py-co-FPy)	21,420,000.0	25,530,000.0	25,908,000.0	24,286,000.0	2,489,214.3
0.25:1.00SDS	57800.8	56258.5	58182.4	57413.9	1018.7
0.50:1.00SDS	15156.6	15192.0	15218.4	15189.0	31.0
1.00:1.00SDS	12351.0	12087.2	12455.9	12298.0	190.0
0.25:1.00PSS	5193.8	5083.7	4788.7	5022.1	209.5
0.50:1.00PSS	816.0	773.0	828.6	805.9	29.1
1.00:1.00PSS	454.3	454.4	449.3	452.7	2.9

ตาราง ง-6 ข้อมูลค่าการนำไฟฟ้าของ P(Py-co-FPy) ที่สารลดแรงตึงผิวต่างๆ

Samples	Conductivity (S/cm)			AVG.	SD.
P(Py-co-FPy)	4.67E-08	3.92E-08	3.86E-08	4.15E-08	4.51E-09
0.25:1.00SDS	1.73E-05	1.78E-05	1.72E-05	1.74E-05	3.12E-07
0.50:1.00SDS	6.60E-05	6.58E-05	6.57E-05	6.58E-05	1.34E-07
1.00:1.00SDS	8.10E-05	8.27E-05	8.03E-05	8.13E-05	1.26E-06
0.25:1.00PSS	1.93E-04	1.97E-04	2.09E-04	1.99E-04	8.46E-06
0.50:1.00PSS	1.23E-03	1.29E-03	1.21E-03	1.24E-03	4.57E-05
1.00:1.00PSS	2.20E-03	2.20E-03	2.23E-03	2.21E-03	1.44E-05

ตอนที่ 2 การสังเคราะห์ GP/P(Py-co-FPy) composite ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

ตาราง ง-7 ค่าการนำไฟฟ้าของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

Samples	Sheet resistance (Ohm/sq.)	Thickness (cm)	Resistivity (Ohm.cm)	Conductivity (S/cm)
0.0%wt. GP	2,845±131	0.136±0.005	385±3.7	$(2.60 \pm 0.25) \times 10^{-3}$
0.2%wt. GP	4,039±25	0.056±0.003	226±10	$(4.43 \pm 0.1) \times 10^{-3}$
0.4%wt. GP	4,027±8	0.066±0.007	266±29	$(3.78 \pm 0.4) \times 10^{-3}$
0.6%wt. GP	4,014±16	0.065±0.001	259±2	$(3.86 \pm 0.02) \times 10^{-3}$
0.8%wt. GP	4,003±3	0.059±0.001	234±3	$(4.27 \pm 0.05) \times 10^{-3}$
1.0%wt. GP	4,027±3	0.071±0.004	284±14	$(3.53 \pm 0.3) \times 10^{-3}$

ตาราง ง-8 ข้อมูลค่าความต้านทานของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

Samples	Sheet resistance (Ohm/sq.)		AVG.	SD.
0.0% wt. GP	2,938.10	2,752.20	2,845.15	131.45
0.2% wt. GP	4,057.00	4,021.00	4,039.00	25.46
0.4% wt. GP	4,033.00	4,022.00	4,027.50	7.78
0.6% wt. GP	4,003.00	4,025.00	4,014.00	15.56
0.8% wt. GP	4,005.00	4,001.00	4,003.00	2.83
1.0% wt. GP	4,025.00	4,029.00	4,027.00	2.83

ตาราง ง-9 ข้อมูลค่าความหนาของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

Samples	Thickness (cm)		AVG.	SD.
0.0% wt. GP	0.132	0.139	0.136	0.005
0.2% wt. GP	0.054	0.058	0.056	0.003
0.4% wt. GP	0.071	0.061	0.066	0.007
0.6% wt. GP	0.065	0.064	0.065	0.001
0.8% wt. GP	0.059	0.058	0.059	0.001
1.0% wt. GP	0.068	0.073	0.071	0.004

ตาราง ง-10 ข้อมูลค่าความต้านทานเชิงปริมาตรของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

Samples	Resistivity (Ohm.cm)		AVG.	SD.
0.0% wt. GP	387.8292	382.5558	385.19	3.73
0.2% wt. GP	219.078	233.218	226.15	10.00
0.4% wt. GP	286.343	245.342	265.84	28.99
0.6% wt. GP	260.195	257.6	258.90	1.83
0.8% wt. GP	236.295	232.058	234.18	3.00
1.0% wt. GP	273.70	294.117	283.91	14.44

ตาราง ง-11 ข้อมูลค่าการนำไฟฟ้าของ GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ปริมาณกราฟีนต่างๆ

Samples	Conductivity (S/cm)		AVG.	SD.
0.0% wt. GP	2.58E-03	2.61E-03	2.60E-03	2.51E-05
0.2% wt. GP	4.56E-03	4.29E-03	4.43E-03	1.96E-04
0.4% wt. GP	3.49E-03	4.08E-03	3.78E-03	4.13E-04
0.6% wt. GP	3.84E-03	3.88E-03	3.86E-03	2.74E-05
0.8% wt. GP	4.23E-03	4.31E-03	4.27E-03	5.46E-05
1.0% wt. GP	3.65E-03	3.40E-03	3.53E-03	1.79E-04

ตอนที่ 3 การเตรียมฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพื่อให้มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต

ตารางที่ ง.12 ค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

Samples	Surface resistivity (Ohm.cm)					AVG	SD
PET	1.36E+16	1.39E+16	1.38E+16	1.36E+16	1.39E+16	1.38E+16	1.52E+14
PU	1.56E+16	1.53E+16	1.46E+16	1.50E+16	1.48E+16	1.51E+16	3.97E+14
2Py/PU	1.27E+16	1.28E+16	1.29E+16	1.33E+16	1.32E+16	1.30E+16	2.59E+14
4Py/PU	6.81E+15	6.99E+15	7.10E+15	6.94E+15	6.85E+15	6.94E+15	1.15E+14
6Py/PU	7.74E+15	7.32E+15	7.46E+15	7.18E+15	7.12E+15	7.36E+15	2.48E+14
8Py/PU	7.30E+15	7.24E+15	7.48E+15	7.10E+15	7.20E+15	7.26E+15	1.41E+14
10Py/PU	4.58E+15	4.63E+15	4.55E+15	4.57E+15	4.54E+15	4.57E+15	3.51E+13
2GP-Py/PU	1.34E+16	1.32E+16	1.26E+16	1.33E+16	1.22E+16	1.29E+16	5.18E+14
4GP-Py/PU	9.89E+15	9.47E+15	9.64E+15	9.27E+15	1.04E+16	9.73E+15	4.36E+14
6GP-Py/PU	7.54E+15	7.69E+15	7.28E+15	7.61E+15	7.76E+15	7.58E+15	1.85E+14
8GP-Py/PU	6.94E+15	7.83E+15	7.48E+15	7.46E+15	6.76E+15	7.29E+15	4.36E+14
10GP-Py/PU	5.18E+15	5.12E+15	5.06E+15	5.31E+15	4.99E+15	5.13E+15	1.22E+14

ตารางที่ ง.13 ค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิว (ρ_s) ของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

samples	Surface resistivity (Ohm/square)	
	Py/PU	GP-Py/PU
PET	$(1.38 \pm 0.02) \times 10^{16}$	
0 %wt.	$(1.50 \pm 0.04) \times 10^{16}$	
2 %wt.	$(1.30 \pm 0.03) \times 10^{16}$	$(1.29 \pm 0.05) \times 10^{16}$
4 %wt.	$(6.94 \pm 0.12) \times 10^{15}$	$(9.73 \pm 0.43) \times 10^{15}$
6 %wt.	$(7.36 \pm 0.25) \times 10^{15}$	$(7.58 \pm 0.19) \times 10^{15}$
8 %wt.	$(7.26 \pm 0.14) \times 10^{15}$	$(7.29 \pm 0.44) \times 10^{15}$
10 %wt.	$(4.57 \pm 0.03) \times 10^{15}$	$(5.13 \pm 0.12) \times 10^{15}$

ตารางที่ ง.14 ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

Samples	Conductivity (S/cm)				AVG	SD	
PET	7.35E-17	7.19E-17	7.25E-17	7.35E-17	7.19E-17	7.27E-17	8.03E-19
PU	6.41E-17	6.54E-17	6.85E-17	6.67E-17	6.76E-17	6.64E-17	1.74E-18
2Py/PU	7.87E-17	7.81E-17	7.75E-17	7.52E-17	7.58E-17	7.71E-17	1.53E-18
4Py/PU	1.47E-16	1.43E-16	1.41E-16	1.44E-16	1.46E-16	1.44E-16	2.38E-18
6Py/PU	1.29E-16	1.37E-16	1.34E-16	1.39E-16	1.40E-16	1.36E-16	4.50E-18
8Py/PU	1.37E-16	1.38E-16	1.34E-16	1.41E-16	1.39E-16	1.38E-16	2.65E-18
10Py/PU	2.18E-16	2.16E-16	2.20E-16	2.19E-16	2.20E-16	2.19E-16	1.67E-18
2GP-Py/PU	7.46E-17	7.58E-17	7.94E-17	7.52E-17	8.20E-17	7.74E-17	3.16E-18
4GP-Py/PU	1.01E-16	1.06E-16	1.04E-16	1.08E-16	9.62E-17	1.03E-16	4.51E-18
6GP-Py/PU	1.33E-16	1.30E-16	1.37E-16	1.31E-16	1.29E-16	1.32E-16	3.28E-18
8GP-Py/PU	1.44E-16	1.28E-16	1.34E-16	1.34E-16	1.48E-16	1.37E-16	8.28E-18
10GP-Py/PU	1.93E-16	1.95E-16	1.98E-16	1.88E-16	2.00E-16	1.95E-16	4.60E-18

ตารางที่ ง.15 ค่าการนำไฟฟ้าของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

Samples	Conductivity (S/cm)	
	Py/PU	GP-Py/PU
PET	$(7.27 \pm 0.80) \times 10^{-17}$	
0 %wt.	$(6.64 \pm 0.17) \times 10^{-17}$	
2 %wt.	$(7.71 \pm 0.15) \times 10^{-17}$	$(7.73 \pm 0.32) \times 10^{-17}$
4 %wt.	$(1.44 \pm 0.24) \times 10^{-16}$	$(1.03 \pm 0.45) \times 10^{-16}$
6 %wt.	$(1.36 \pm 0.45) \times 10^{-16}$	$(1.32 \pm 0.33) \times 10^{-16}$
8 %wt.	$(1.38 \pm 0.27) \times 10^{-16}$	$(1.37 \pm 0.83) \times 10^{-16}$
10 %wt.	$(2.19 \pm 0.17) \times 10^{-16}$	$(1.95 \pm 0.46) \times 10^{-16}$

ภาคผนวก จ

การทดสอบสมบัติความโปร่งใสของฟิล์ม PET ด้วยเครื่อง Ocean optic USB 4000-VIS-NIR

ตารางที่ จ.1 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

Samples	%T at 400 nm exclude substrate	
	Py/PU	GP-Py/PU
PET		85.5±0.25
0 %wt.		89.2±0.20
2 %wt.	60.6±0.17	54.51±0.22
4 %wt.	31.5±0.18	45.12±0.14
6 %wt.	31.2±0.22	15.32±0.33
8 %wt.	12.2±0.18	15.69±0.20
10 %wt.	3.79±0.19	6.50±0.27

ตารางที่ จ.2 ข้อมูลเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์มพลาสติก PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

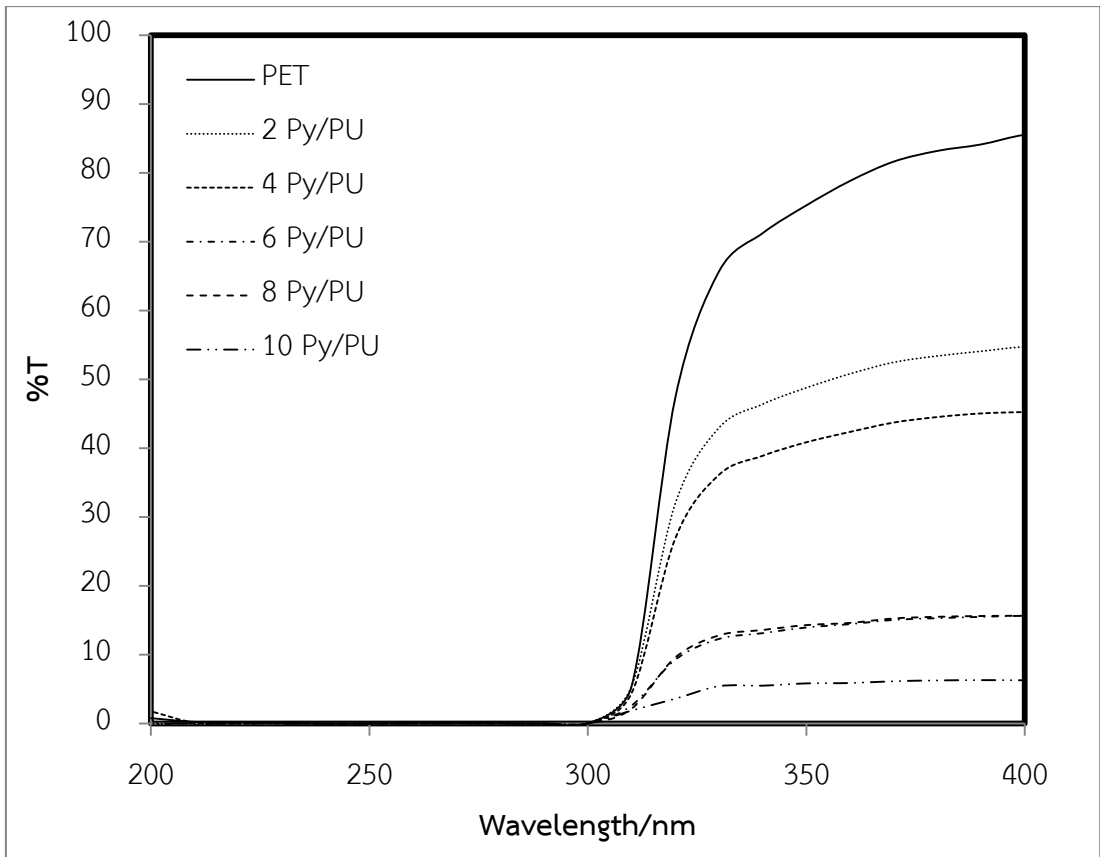
Samples	%T at 400 nm exclude substrate				
	1	2	3	Average	SD
PET	85.5	85.3	85.8	85.547	0.250
PU	89	89.1	89.4	89.177	0.197
2Py/PU	60.8	60.5	60.6	60.647	0.175
4Py/PU	31.7	31.3	31.5	31.483	0.176
6Py/PU	31.4	31.2	31	31.210	0.215
8Py/PU	12.4	12.2	12	12.187	0.180
10Py/PU	3.97	3.6	3.8	3.790	0.185
2GP-Py/PU	54.7	54.3	54.5	54.510	0.215
4GP-Py/PU	45.3	45.1	45	45.123	0.137
6GP-Py/PU	15.7	15.3	15	15.320	0.330
8GP-Py/PU	15.7	15.9	15.5	15.687	0.201
10GP-Py/PU	6.29	6.4	6.8	6.497	0.268

ตารางที่ จ.3 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์ม PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบพอลิยูรีเทนผสม P(Py-co-FPy) ที่ความยาวคลื่นต่างๆ

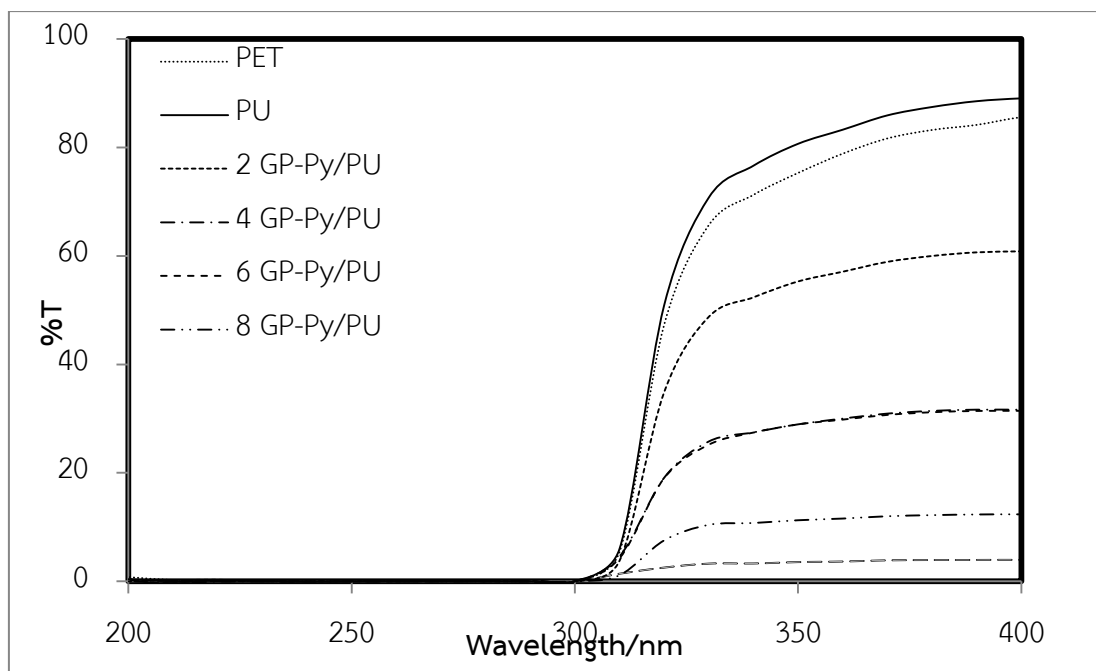
ความยาวคลื่น (nm)	ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง, %T					
	PET	2 Py/PU	4 Py/PU	6 Py/PU	8 Py/PU	10 Py/PU
400	85.54193	54.72773	45.26848	15.659	15.66101	6.293637
390	84.14408	54.09515	45.06182	15.50364	15.62768	6.317037
380	83.20393	53.412	44.54102	15.31917	15.51622	6.272676
370	81.64627	52.48866	43.73599	15.06663	15.27843	6.154722
360	78.83699	50.81685	42.37517	14.451	14.62798	5.894982
350	75.28703	48.78885	40.87345	13.96481	14.31243	5.841471
340	71.24615	46.40327	38.90488	13.13718	13.59922	5.510392
330	65.6643	42.96132	36.13328	12.29861	12.81198	5.436008
320	47.28539	31.95073	26.87764	9.282233	9.596806	3.6067
310	5.40226	5.385813	4.397614	2.615122	2.155834	1.894656
300	0.029203	0.009913	0.030677	0.016343	0.009913	0.006966
290	0.022012	-0.02543	-0.00602	0.017364	0.005606	-0.01094
280	0.035829	0.038068	0.050524	0.022673	0.018614	0.023233
270	0.057426	0.034137	0.056992	0.036018	0.054678	0.019528
260	0.081649	-0.00971	0.005312	0.013052	0.002276	0.00774
250	0.0207	0.049583	0.021341	0.021983	0.032895	0.008825
240	0.030064	0.010761	-0.00342	0.011103	-0.00051	0.003587
230	0.070489	0.103008	0.072305	0.035063	0.06086	-0.02562
220	0.233085	0.047121	-0.00931	0.059726	0.132056	0.100836
210	0.248107	-0.02069	0.139469	0.138849	-0.28577	0.038489
200	0.790718	0.003045	1.780039	-0.16532	-0.33565	0.106154

ตารางที่ จ.4 ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสงของฟิล์ม PET ที่เคลือบด้วยสารเคลือบพอลิยูรีเทนผสม GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ความยาวคลื่นต่างๆ

ความยาว คลื่น(nm)	ค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง ,%T					
	2GP- PU	4GP- Py/PU	6GP- Py/PU	8GP- Py/PU	10GP- Py/PU	
400	89.03459	60.838812	31.651213	31.435233	12.356359	3.972627
390	88.51325	60.647712	31.649888	31.417582	12.329665	3.951953
380	87.43865	59.983255	31.426055	31.178724	12.207196	3.936858
370	85.89498	58.90083	30.923039	30.68739	12.008646	3.883483
360	83.25506	57.080875	30.009013	29.819626	11.580749	3.662956
350	80.65865	55.283392	28.949863	28.937198	11.271868	3.555298
340	76.62167	52.352327	27.466438	27.432006	10.757632	3.301263
330	70.74456	48.765963	25.786778	25.19609	10.419986	3.276474
320	50.87256	34.858919	19.091845	19.017159	7.550725	2.54539
310	5.974206	3.78152	4.583605	4.264552	1.129176	1.416818
300	0.037241	0.012592	0.030409	0.027462	0.004555	-0.000134
290	0.038966	0.007793	0.252937	0.0242	-0.011075	0.019688
280	0.039048	0.023093	0.035129	0.013996	0.037928	0.054163
270	0.065671	0.066105	-0.021264	0.027773	0.031823	0.027628
260	0.064651	0.040369	-0.003642	0.019729	0.026103	0.008043
250	0.025193	0.035623	0.006258	0.037388	0.019255	-0.004814
240	0.017765	-0.017936	-0.030235	0.026818	-0.018619	-0.048683
230	0.075939	0.052685	-0.022709	0.050141	0.05323	0.024707
220	0.124105	0.292617	-0.033547	0.047121	0.04111	0.082414
210	0.010553	0.184994	-0.333982	0.128295	-0.073046	-0.205479
200	0.406562	-0.00087	0.080703	0.162277	-0.596029	-1.099174



รูปที่ จ.1 เปอร์เซนต์การส่องผ่านแสงของฟิล์ม PET เคลือบด้วยสารเคลือบพอลิยูรีเทนผสม P(Py-co-FPy) ที่ความยาวคลื่นต่างๆ

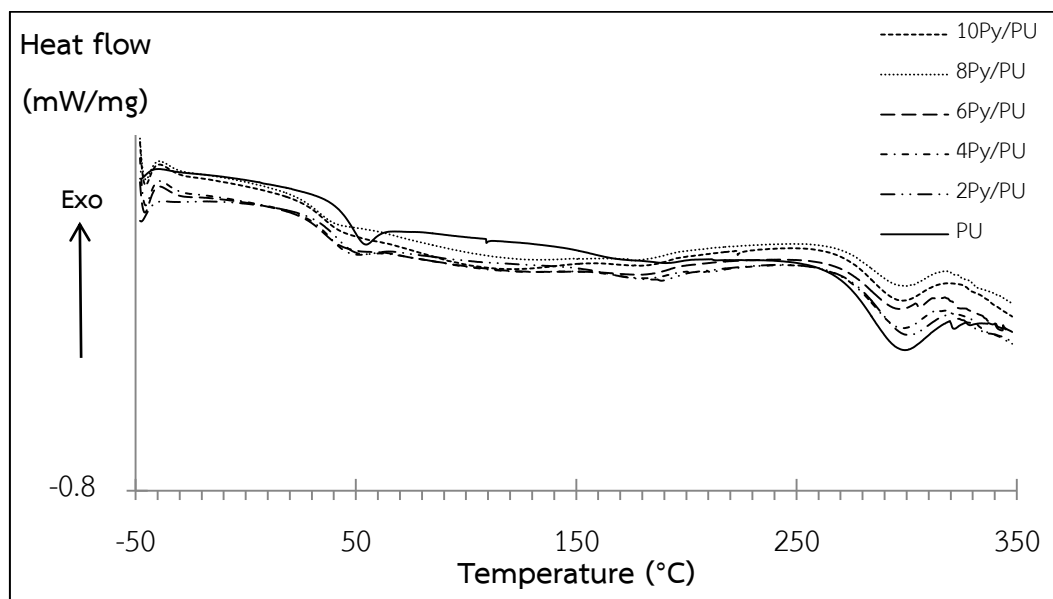


รูปที่ จ.2 เปอร์เซนต์การส่องผ่านแสงของฟิล์ม PET เคลือบด้วยสารเคลือบพอลิยูรีเทนผสม GP/P(Py-co-FPy) composite ที่ความยาวคลื่นต่างๆ

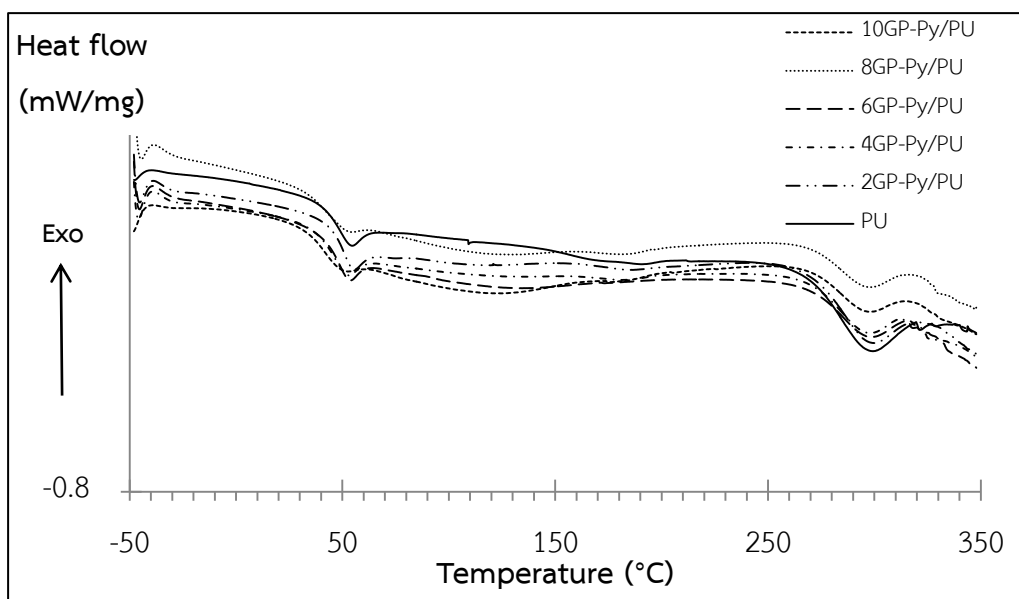
ภาคผนวก ฉ

การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry

ตอนที่ 3 การเตรียมฟิล์มเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite เพื่อให้มีสมบัติกระจายไฟฟ้าสถิต



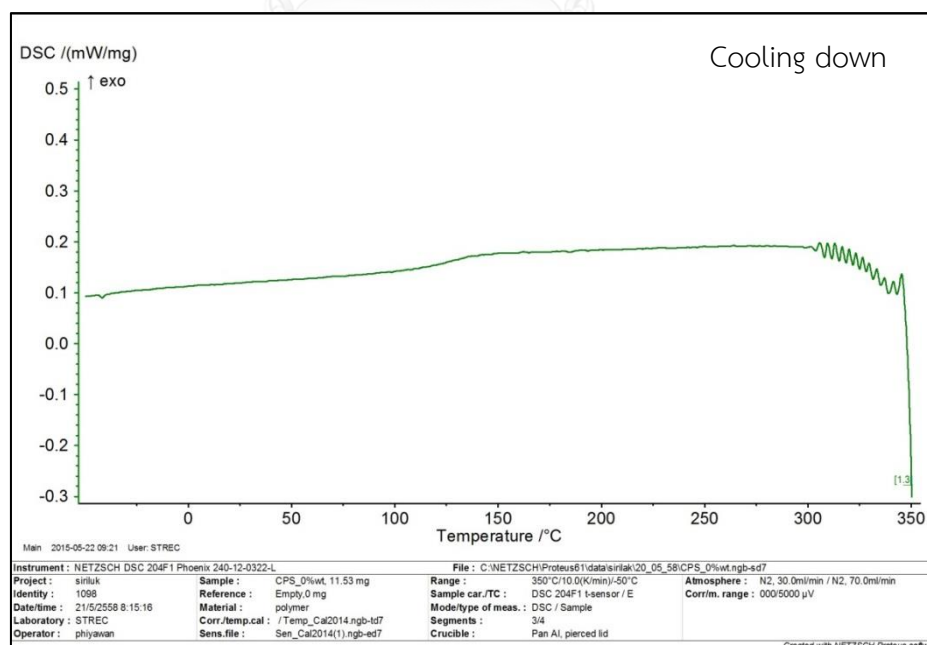
รูปที่ ฉ.1 DSC เทอร์โมแกรมของอนุกรมเปลี่ยนแปลงสภาพแก้ว และอนุกรมหลอมผลึกที่ทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) ปริมาณต่างๆ



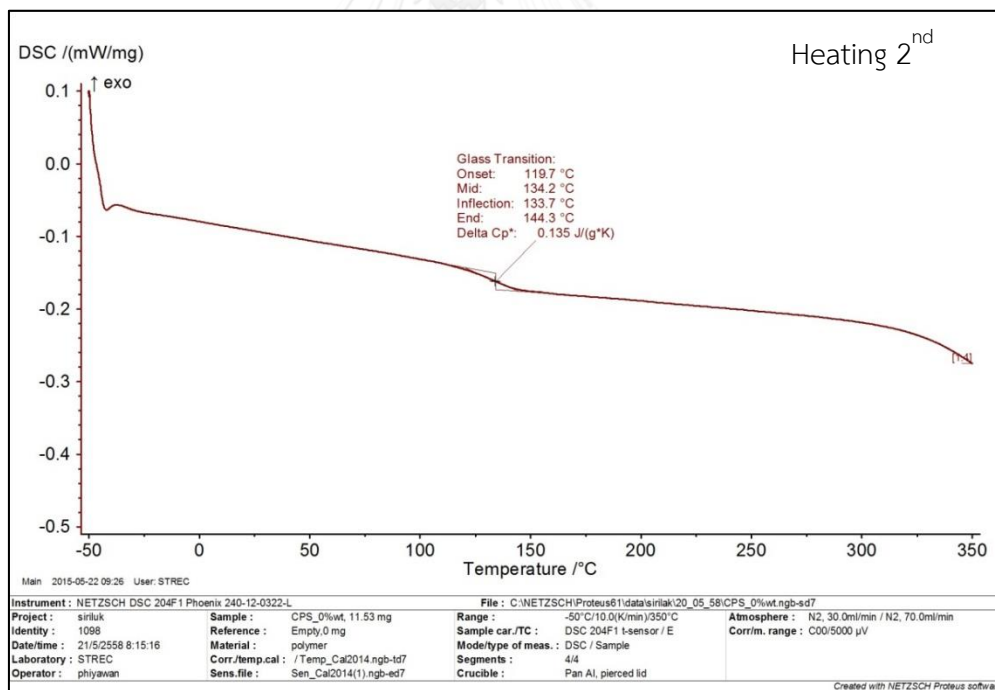
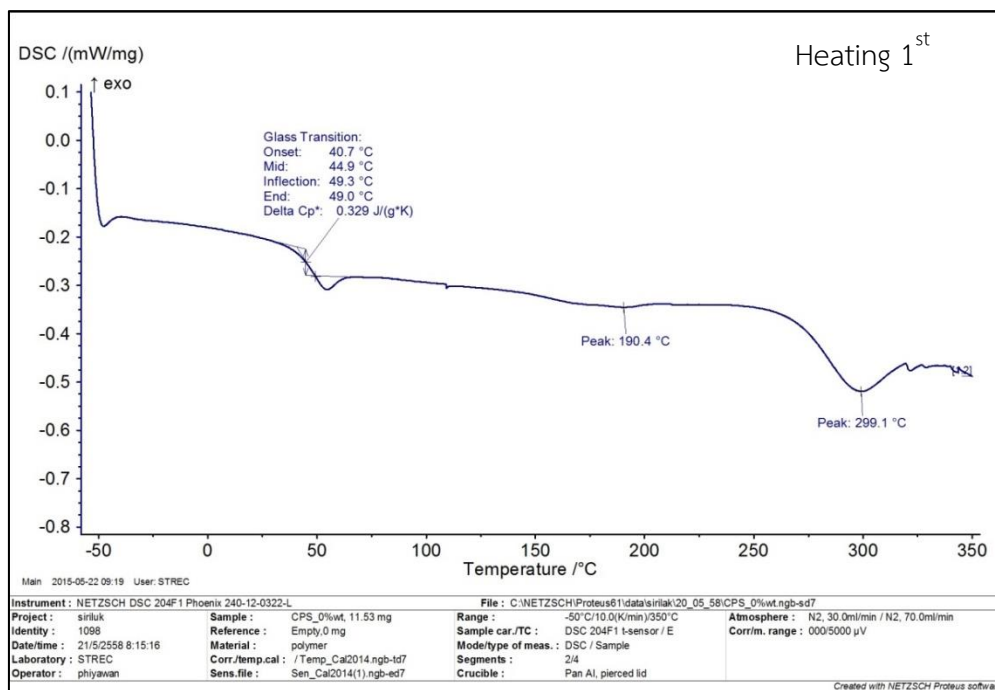
รูปที่ ๑.๒ DSC เทอร์โมแกรมของอนุกรมเปลี่ยนสภาพแก้ว และอนุกรมหกลอมผลึกที่ทำการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

ตารางที่ ฉ.1 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอุณหภูมิหลอมผลึกของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) และ GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณต่างๆ

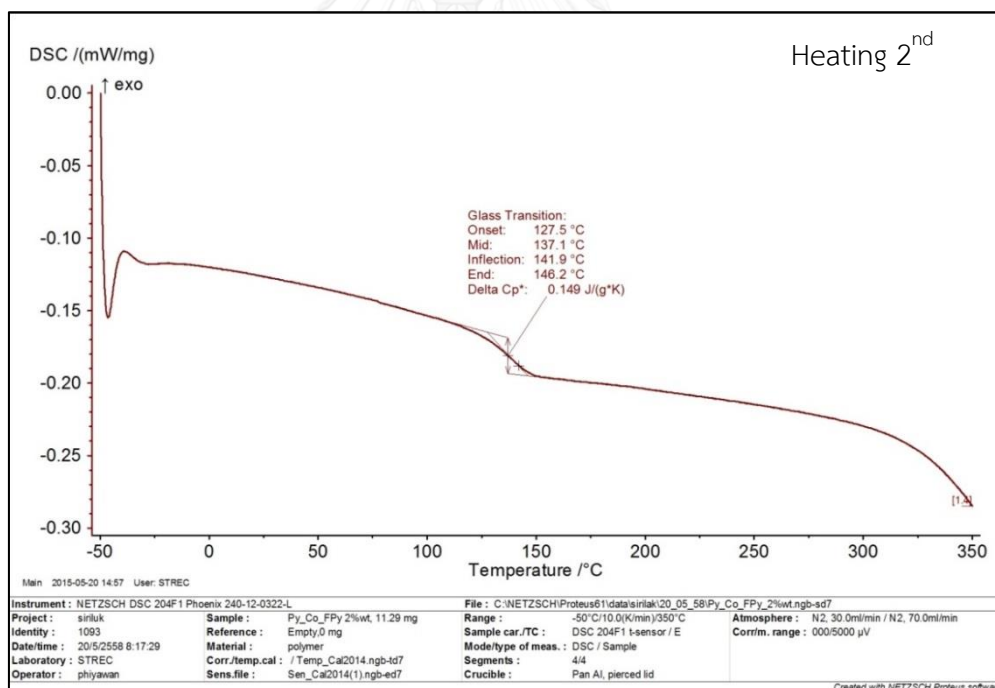
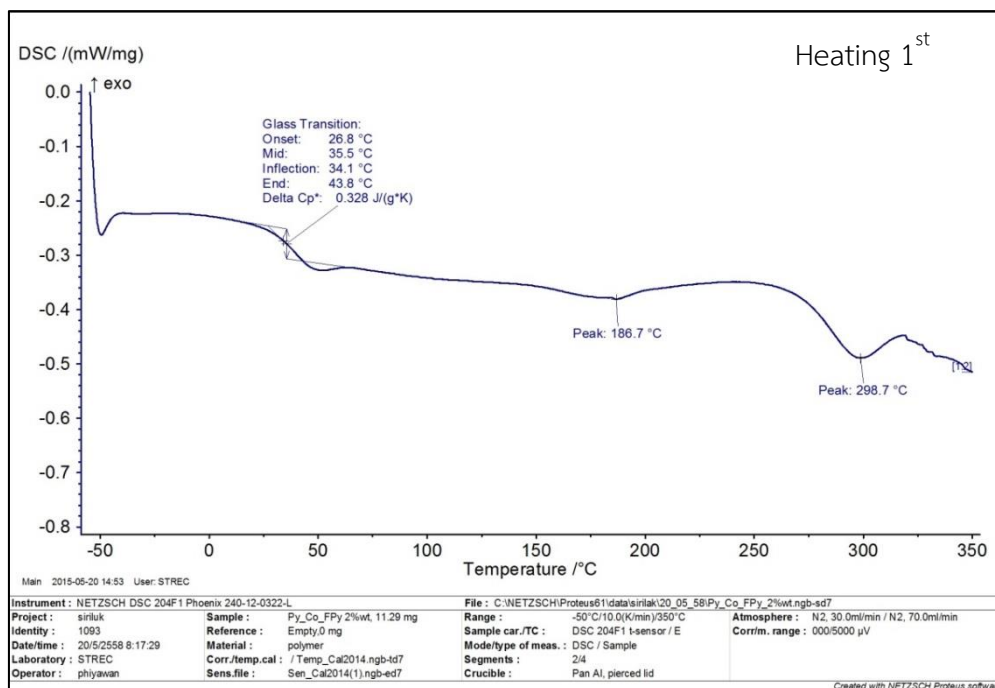
Sample	Glass transition temperature, T_g (°C)		Melting temperature, T_m (°C)			
			Peak 1		Peak 2	
	Heat 1 st	Heat 2 nd	Heat 1 st	Heat 2 nd	Heat 1 st	Heat 2 nd
PU	44.9	134.2	190.4	-	299.1	-
2Py/PU	35.5	137.1	186.7	-	298.7	-
4Py/PU	37.7	132.2	180.5	-	298	-
6Py/PU	36.1	133.9	179	-	297.3	-
8Py/PU	32.6	134.1	176.9	-	300	-
10Py/PU	34.7	135.7	179	-	298.2	-
2GP-Py/PU	47.8	138.3	186.4	-	299.8	-
4GP-Py/PU	41.2	134.8	180.6	-	297.6	-
6GP-Py/PU	43.9	135.9	-	-	298.7	-
8GP-Py/PU	39.8	136.2	181	-	297.9	-
10GP-Py/PU	37.1	134.2	175.8	-	297.6	-



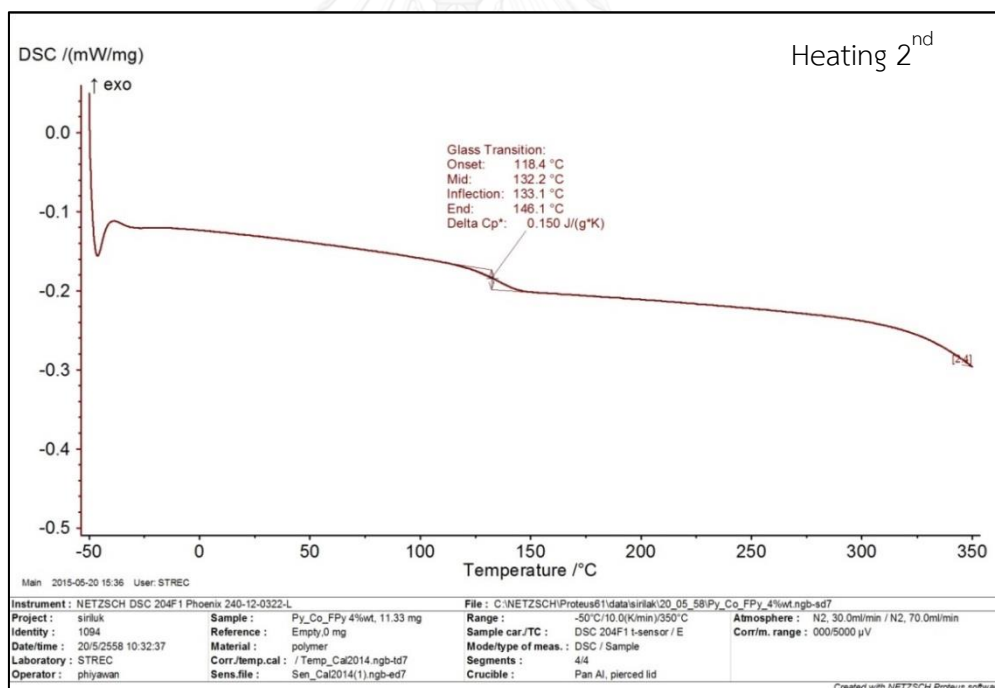
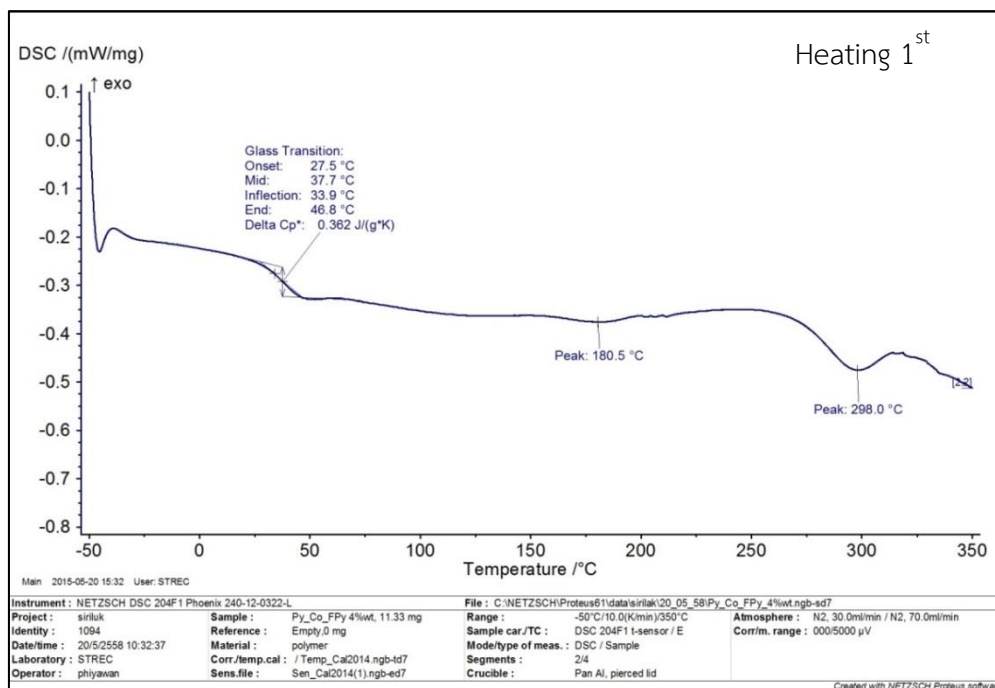
รูปที่ ฉ.3 DSC เทอร์โมแกรมของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทุกสภาวะเมื่อทำการลดอุณหภูมิ (Cooling)



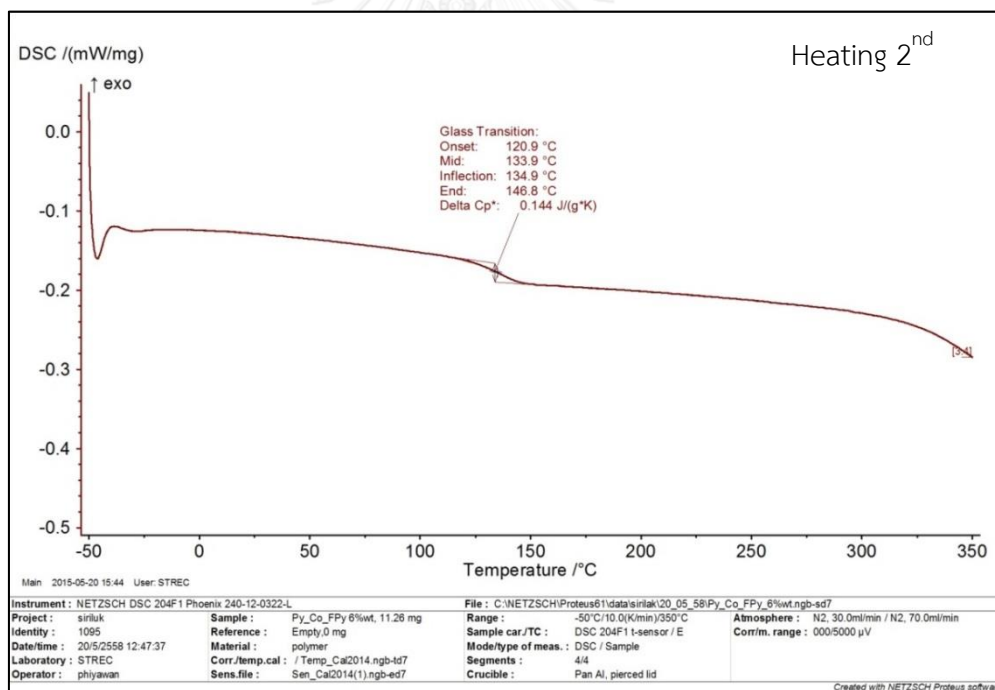
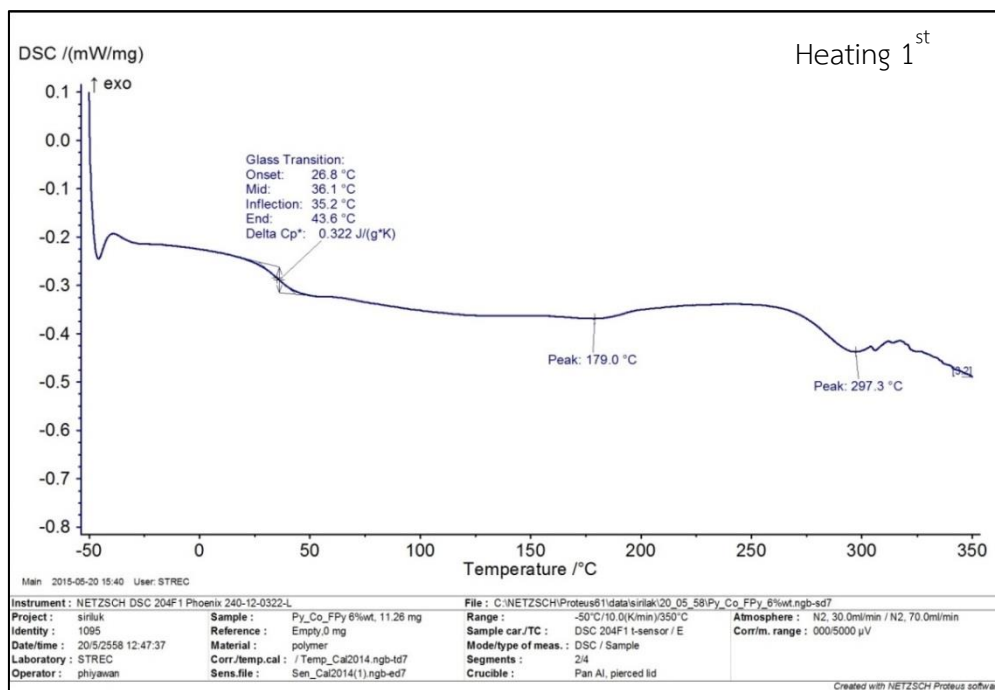
รูปที่ ๔.4 DSC เทอร์โมแกรมของอุณหภูมิละลายตัว และอุณหภูมิหลอมผลึกที่ทำให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน



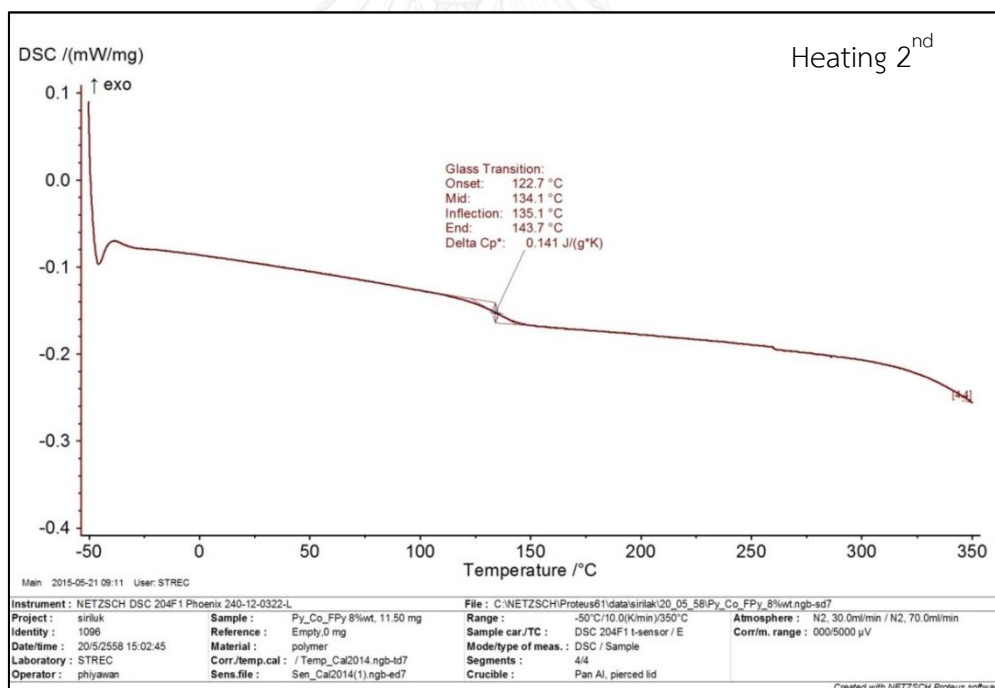
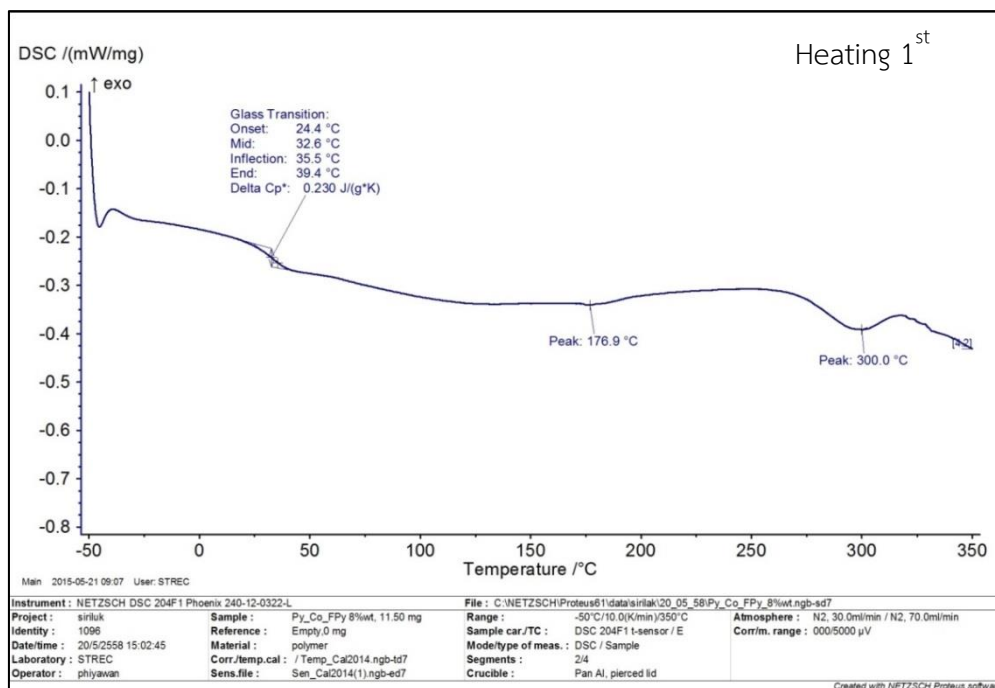
รูปที่ ฉ.5 DSC เทอร์โมแกรมของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอุณหภูมิหลอมผลึกที่ทำกรให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) ปริมาณ 2 %wt.



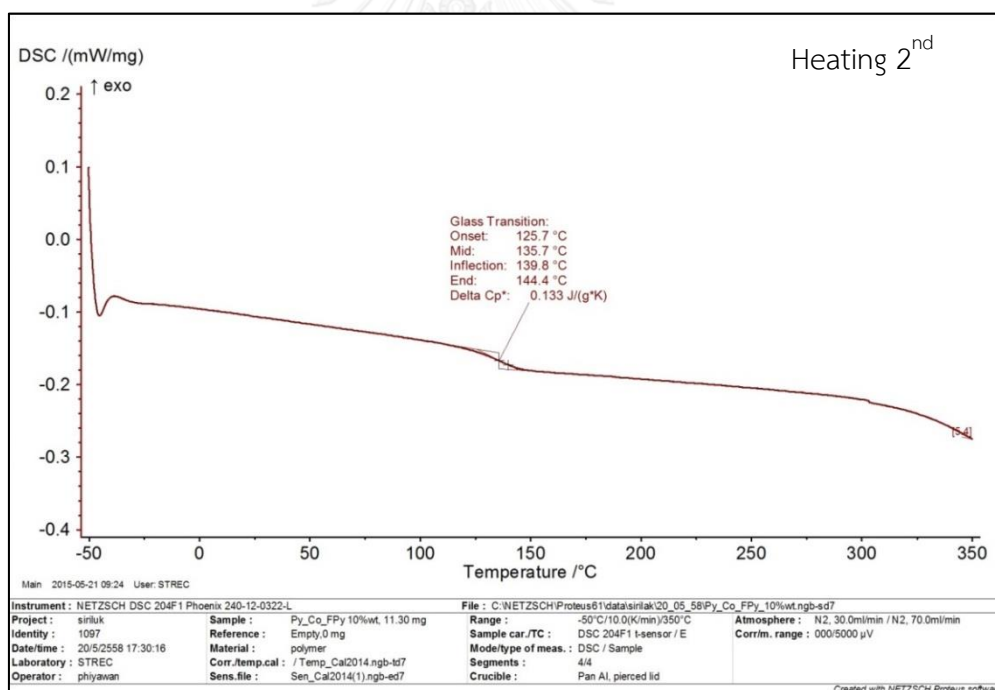
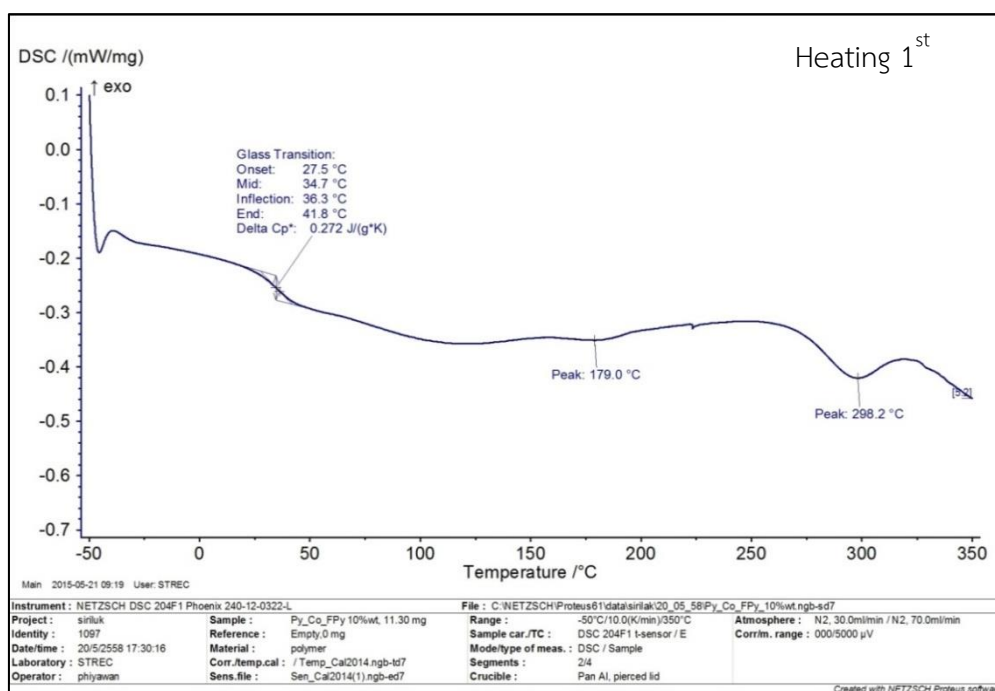
รูปที่ ฉ.6 DSC เทอร์โมแกรมของอูณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอูณหภูมิหลอมผลึกที่ทำกรให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) ปริมาณ 4 %wt.



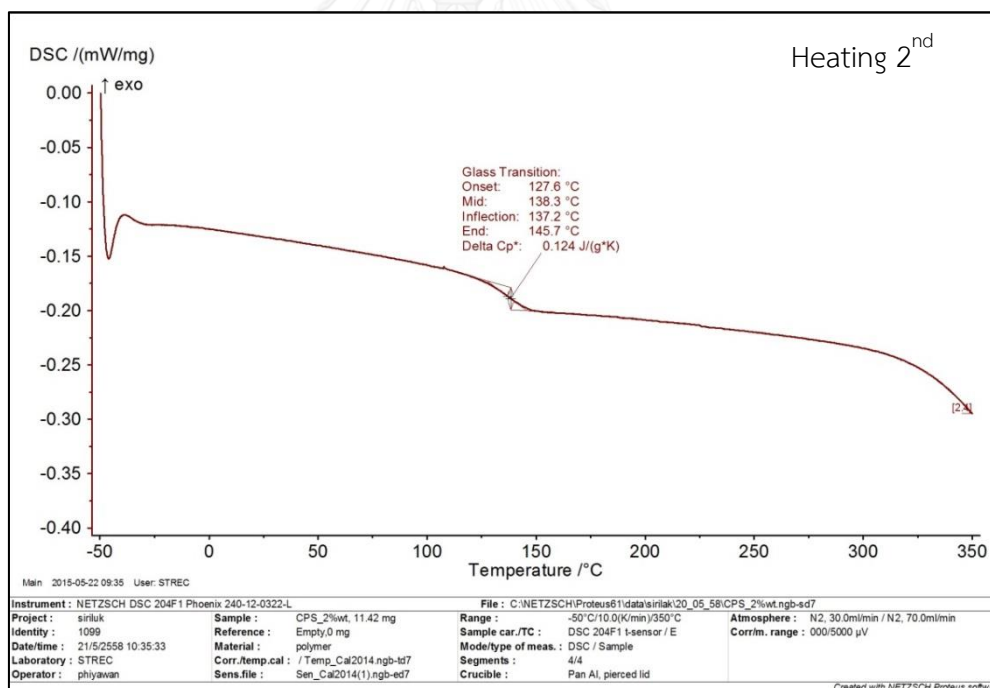
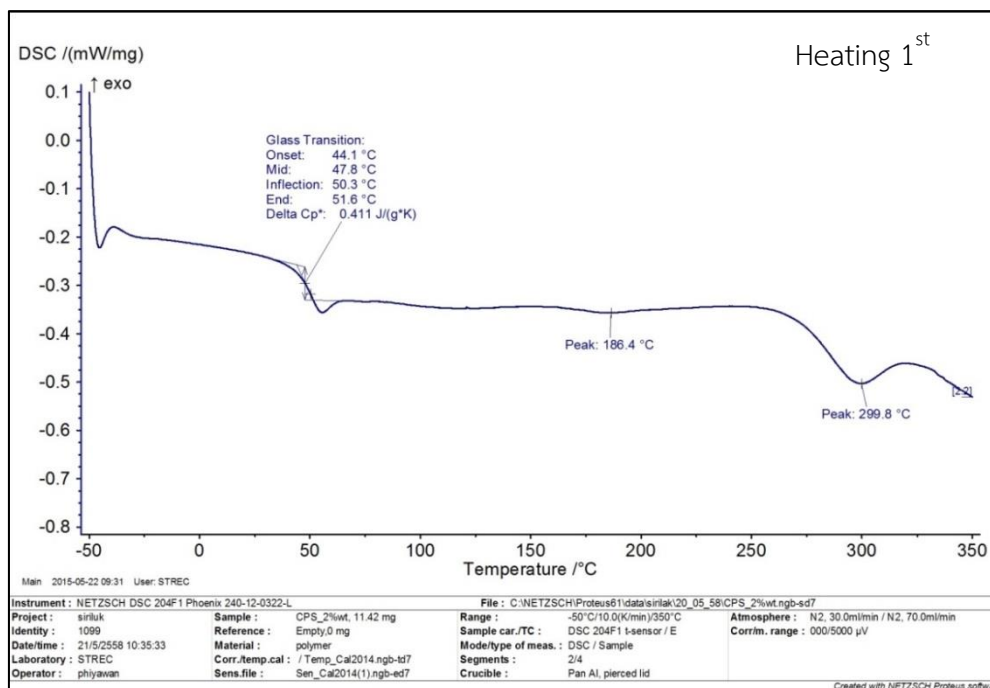
รูปที่ ฉ.7 DSC เทอร์โมแกรมของอนุหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอนุหภูมิหลอมผลึกที่ทำการให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) ปริมาณ 6 %wt.



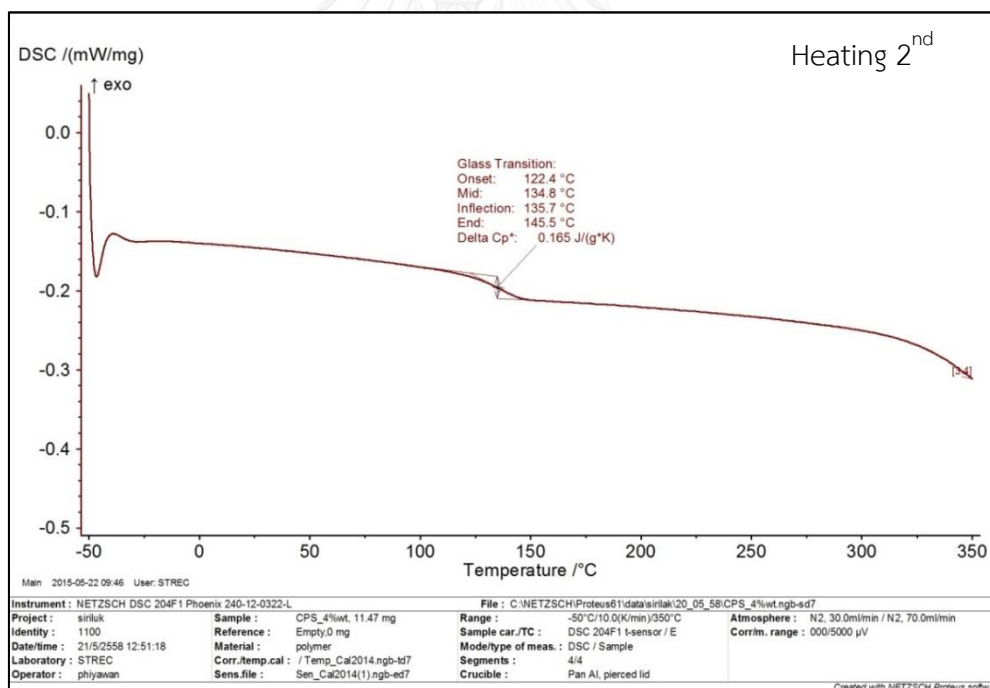
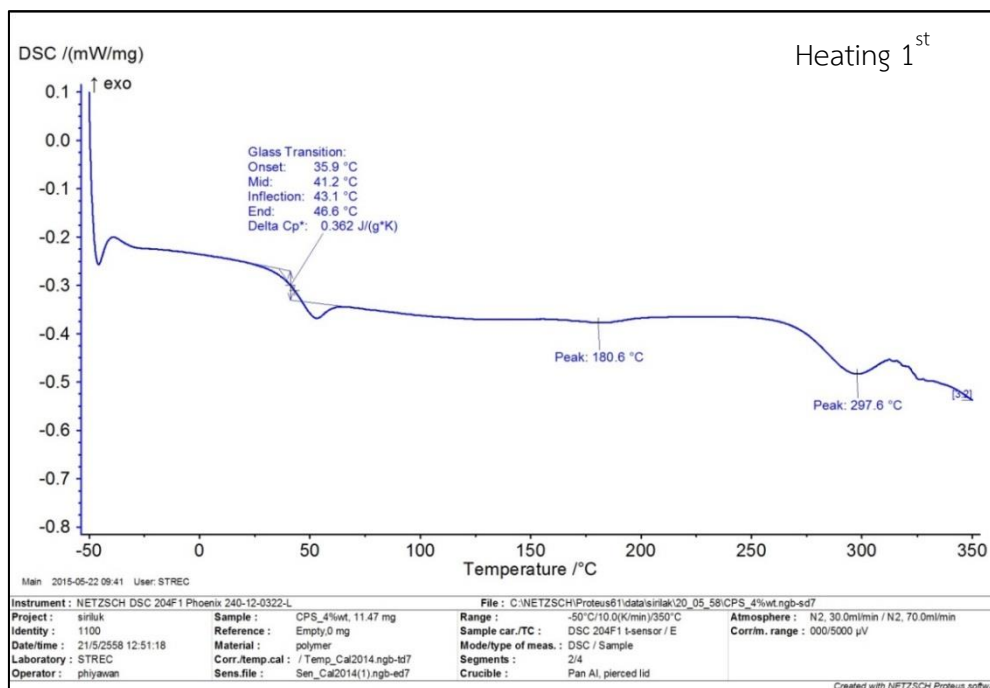
รูปที่ ฉ.8 DSC เทอร์โมแกรมของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอุณหภูมิหลอมผลึกที่ทำให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) ปริมาณ 8 %wt.



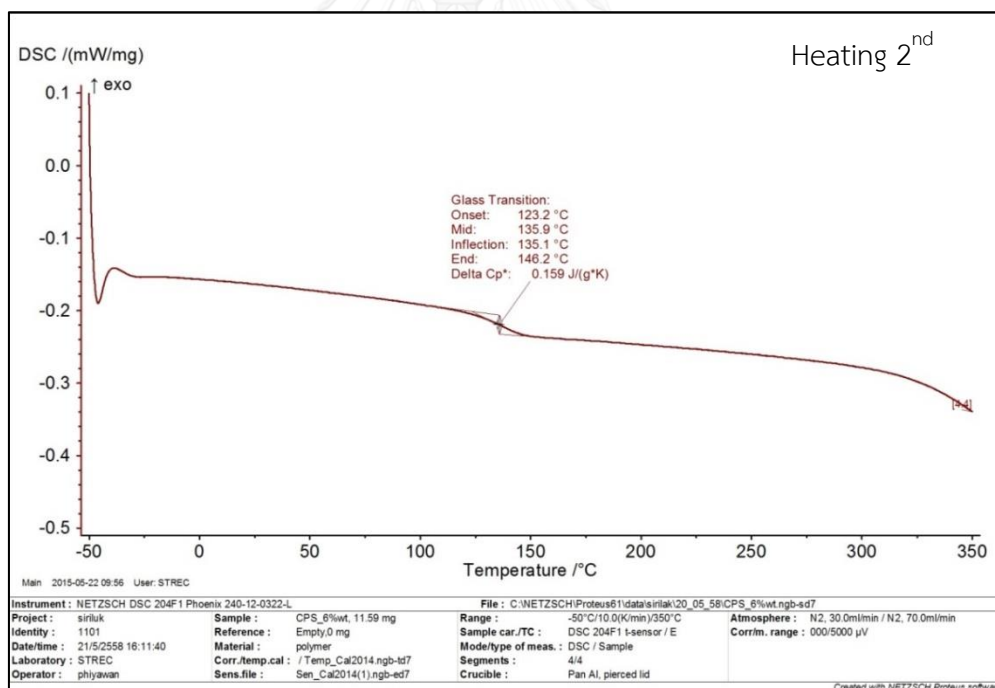
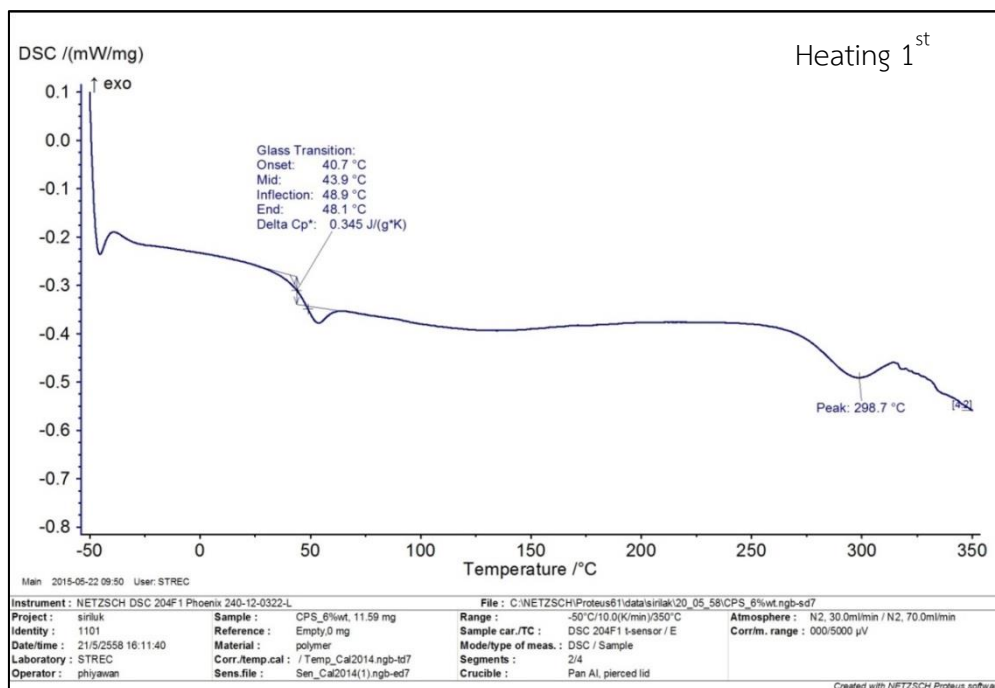
รูปที่ ๑.9 DSC เทอร์โมแกรมของอนุกรมเปลี่ยนแปลงสภาพแก้ว และอนุกรมหลอมผลึกที่ทำการให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค P(Py-co-FPy) ปริมาณ 10 %wt.



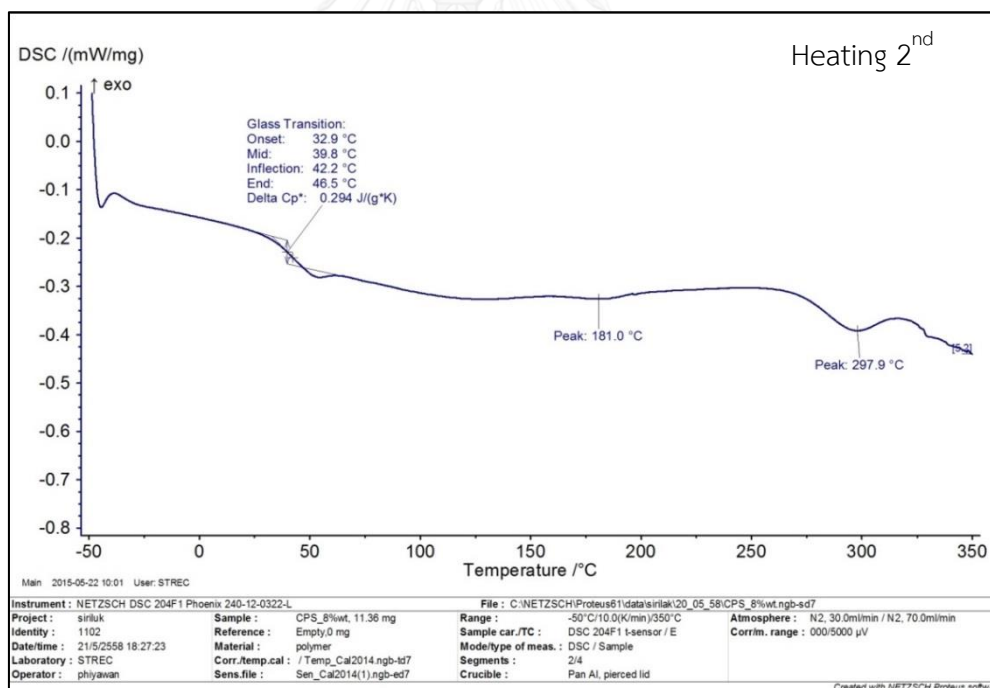
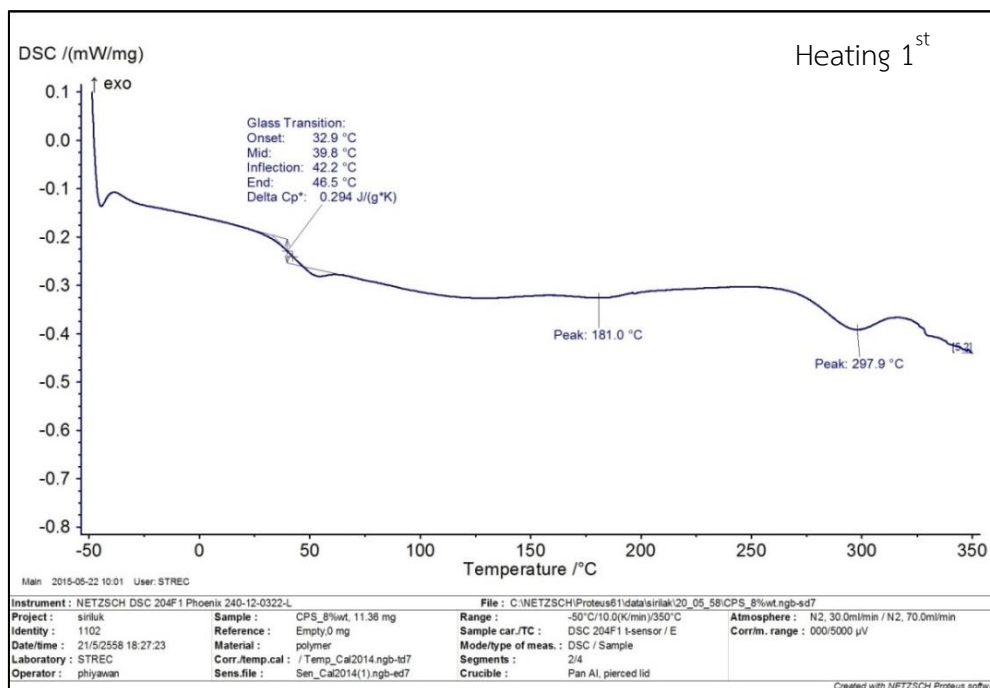
รูปที่ ๑.10 DSC เทอร์โมแกรมของอนุหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอนุหภูมิหลอมผลึกที่ทำการให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณ 2 %wt.



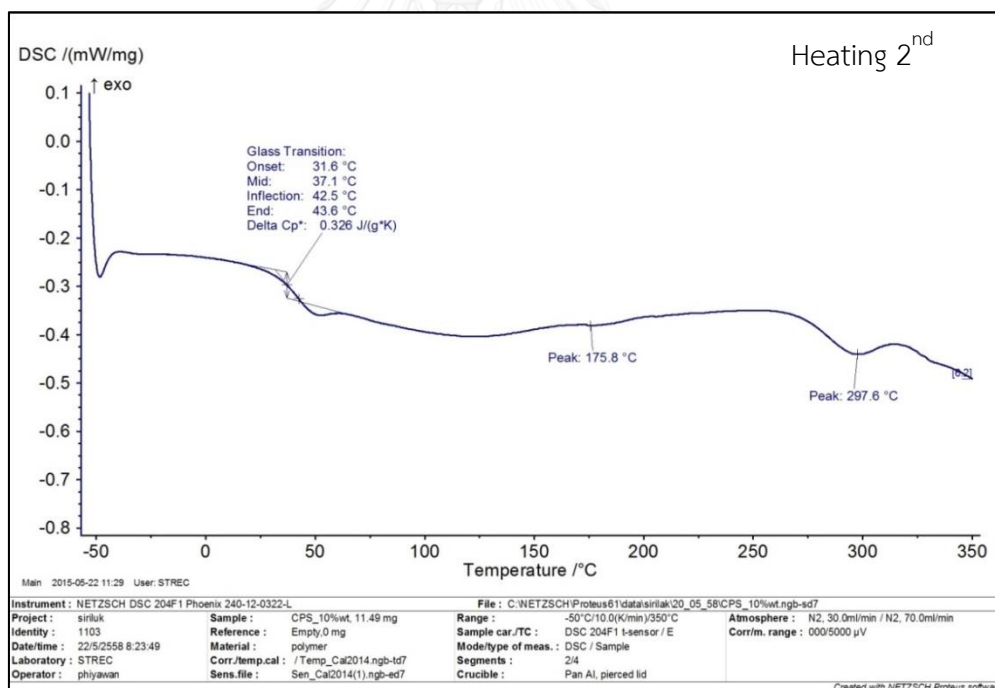
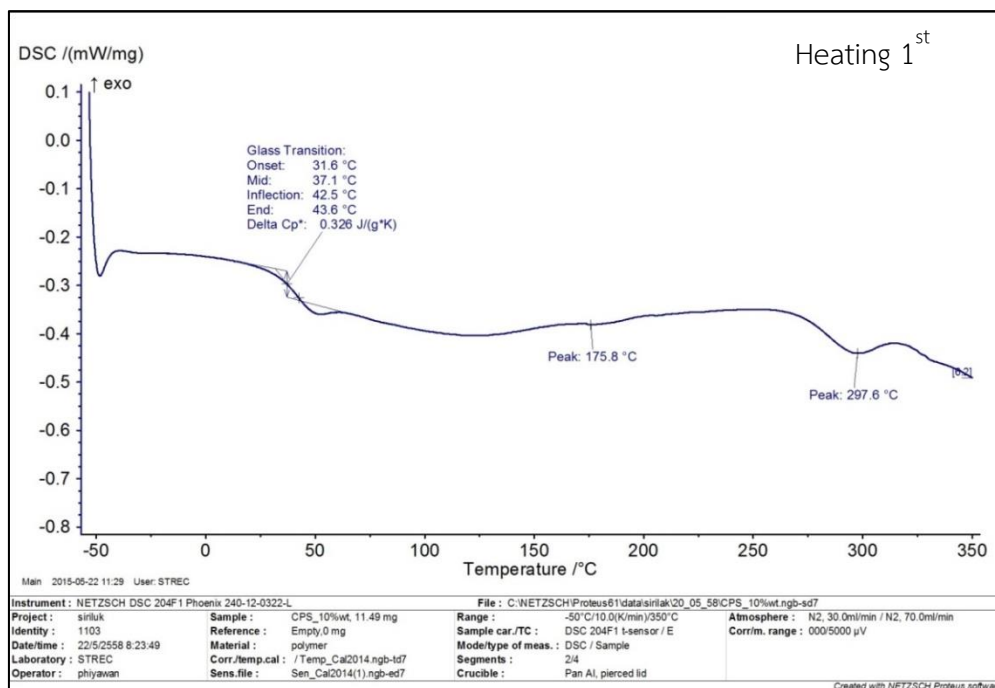
รูปที่ ฉ.11 DSC เทอร์โมแกรมของอนุหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอนุหภูมิหลอมผลึกที่ทำการให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณ 4 %wt.



รูปที่ ๑.12 DSC เทอร์โมแกรมของอนุกรมเปลี่ยนแปลงสภาพแก้ว และอนุกรมหลอมผลึกที่ทำการให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณ 6 %wt.



รูปที่ ๑.13 DSC เทอร์โมแกรมของอนุกรมเปลี่ยนแปลงสภาพแก้ว และอนุกรมหลอมผลึกที่ทำการให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณ 8 %wt.



รูปที่ ๑.14 DSC เทอร์โมแกรมของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และอุณหภูมิหลอมผลึกที่ทำการให้ความร้อน (Heating) ครั้งที่ 1 และ 2 ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ผสมอนุภาค GP/P(Py-co-FPy) composite ปริมาณ 10 %wt.

ภาคผนวก ข

เกรตกราฟีน (Graphene, GP) ที่ใช้ในงานวิจัย

กราฟีนที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น Graphene Nanoplatelets เกรต xGnP® M15 เป็นกราฟีนที่มีขนาด เล็กระดับนาโนที่ประกอบด้วยกลุ่มเล็กๆของแผ่นกราฟีนเรียงซ้อนกันเป็นชั้นๆ (Short stacks of graphene sheets) โดยเกรต M15 เป็นเกรตที่มีความหนาโดยเฉลี่ยประมาณ 6 ถึง 8 นาโนเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลาง ของอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 15 ไมครอน และมีพื้นที่ผิวเฉพาะตัวประมาณ 120 ถึง 150 m²/g

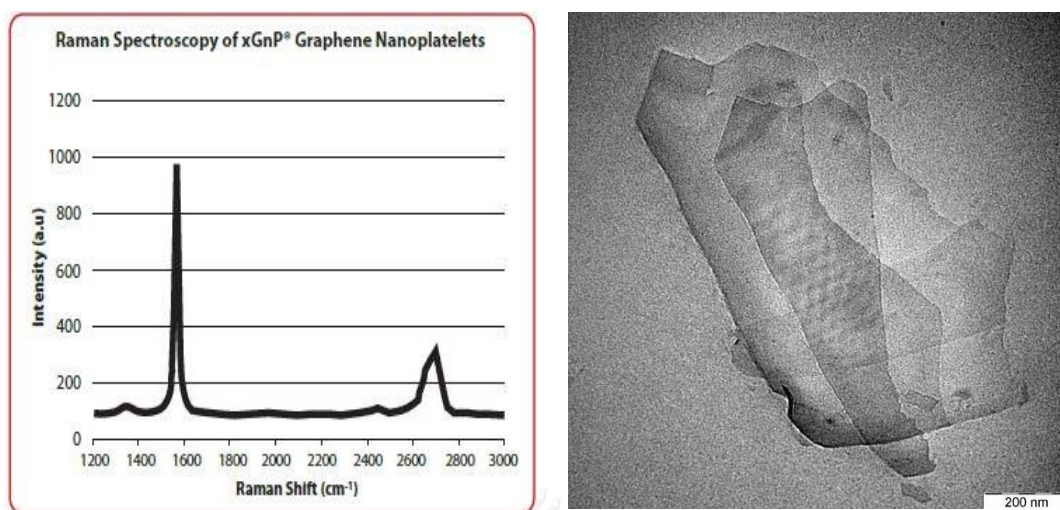
ตารางที่ ข.1 สมบัติพื้นฐานของกราฟีนเกรต XGnP® M15 จากบริษัท XG Sciences,USA [75]

Characteristics of bulk powder	
Properties	Typical value
Appearance	Black granules
Bulk Density	0.03 to 0.1 g/cc
Oxygen Content*	< 1 percent
Residual Acid Content*	< 0.5 wt.%

*Note: nanoplatelets have naturally occurring functional groups like ethers, carboxyls, or hydroxyls that can react with atmospheric humidity to form acids or other compounds.

ตารางที่ ข.2 สมบัติเฉพาะของกราฟีนเกรต XGnP® M15 จากบริษัท XG Sciences,USA [75]

Typical Properties of xGnP® Graphene Nanoplatelets			
Properties	Typical Value		Unit of Measure
	Parallel to Surface	Typical Value Perpendicular to Surface	
Density	2.2	2.2	g/cc
Carbon Content	>99.5	>99.5	%
Thermal Conductivity	3,000	6	W/m-K
Thermal Expansion (CTE)	4 -6 x 10 ⁻⁶	0.5 – 1.0 x 10 ⁻⁶	m/m/K
Tensile Modulus	1,000	na	GPa
Tensile Strength	5	na	GPa
Electrical Conductivity	107	102	S/m

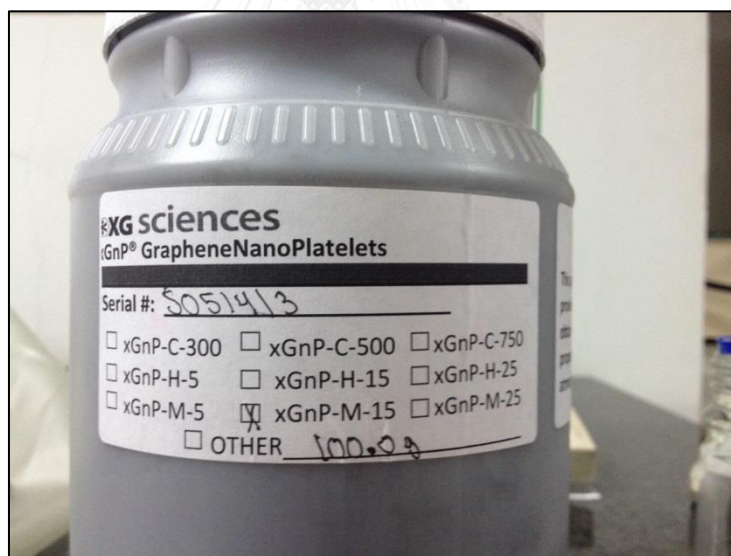


(A) Raman spectra [75]

(B) TEM micrograph [76]

รูปที่ ๑.1 (A) Raman spectra (B) TEM micrograph ของกราฟีน (Graphene nanoplatelets)

เกรด XGnP® M15



รูปที่ ๑.2 กราฟีน (Graphene nanoplatelets) เกรด XGnP® M15 จากบริษัท XG Sciences, USA

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศิริลักษณ์ อรุณสวัสดิ์ เกิดเมื่อวันที่ 9 มิถุนายน พ.ศ. 2531 ที่จังหวัดราชบุรี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2555 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายปีการศึกษา 2557 ได้เข้าร่วมงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ ชื่องาน The 2014 IUPAC World Polymer Congress or MACRO 2014 โดยนำเสนอผลงานวิจัยในรูปแบบโปสเตอร์ และได้รับการตีพิมพ์งานวิจัยลงในบทความวิจัยของงานประชุมวิชาการในครั้งนี้ด้วย

