



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

“การศึกษาการตอบสนองเชิงกลไฟฟ้าของร่างแหพอลิเมอร์
แบบแทรกสอดนำไฟฟ้าได้ของพอลิไทโอฟีน/ไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์”

โดย

ดร. ดรชนี พัทธวรากร

15 มิถุนายน 2555

สัญญาเลขที่ MRG5380100

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

“การศึกษาการตอบสนองเชิงกลไฟฟ้าของร่างแหพอลิเมอร์
แบบแทรกสอดนำไฟฟ้าได้ของพอลิไทโอฟีน/ไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์”

ดร. ดรรรชนี พัทธวรกร

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย “การศึกษาการตอบสนองเชิงกลไฟฟ้าของร่างแหพอลิเมอร์แบบแทรกสอดนำไฟฟ้าได้ของพอลิไทโอฟีน/ไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์ (The Study of Electromechanical Response of Conductive Interpenetrating Polymer Networks of Polythiophene/Dielectric Elastomers)” นี้ ได้รับการสนับสนุนงบประมาณในการทำวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ประเภททุนทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ผู้เขียนขอขอบคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ หน่วยปฏิบัติการวิจัยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและพอลิเมอร์ที่ตอบสนองต่อสนามไฟฟ้า (Conductive and Electroactive Polymers Research Unit) วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาเป็นที่ปรึกษาโครงการ รวมทั้งได้ให้การสนับสนุนด้านเครื่องมือทดสอบและให้คำปรึกษามาโดยตลอด

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงแรงดันสูง

ผู้เขียนหวังเป็นอย่างยิ่งว่าโครงการวิจัยนี้จะมีประโยชน์ต่อผู้อ่านต่อไปไม่มากนักน้อย และหากโครงการวิจัยหรือรายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการวิจัยนี้มีข้อผิดพลาดประการใด ผู้เขียนขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

ดร.ชนัน พัทธวรการ

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
สารบัญ	๗
สารบัญรูป	ค
สารบัญตาราง	จ
บทคัดย่อ	ฉ
ABSTRACT	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 หลักการ ทฤษฎี และเหตุผล	3
1.3 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	12
1.4 วัตถุประสงค์	15
บทที่ 2 การทดลอง	
2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	16
2.2 สารเคมีและวัสดุ	17
2.3 วิธีการทดลอง	17
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
3.1 ลักษณะของพอลิทีโอฟินและพอลิทีโอฟินที่โดปด้วยกรด	24
3.2 การวิเคราะห์สมบัติของพอลิทีโอฟินและพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดป	26
3.3 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิเมอร์	30
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	
4.1 สรุปผลการทดลอง	48
Output ของโครงการวิจัย	49
เอกสารอ้างอิง	50
ภาคผนวก	53

สารบัญรูป

	หน้า
รูป 1.1 โครงสร้างของพอลิอะเซทิลีน	4
รูป 1.2 ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีและชื่อย่อของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางชนิด	5
รูป 1.3 แถบพลังงาน (Band) ของสารตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน	6
รูป 1.4 โครงสร้างพอลิทีโอฟิน a) พอลิทีโอฟินที่มีการจัดเรียงตัวในระนาบเดียวกัน (Coplanar) และ b) พอลิทีโอฟินที่โมเลกุลเกิดการบิดเป็นเกลียว	9
รูป 1.5 การทดสอบกระแสวิทยายภายใต้กระแสไฟฟ้า	10
รูป 1.6 ชุดอุปกรณ์ในการทดสอบการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า	11
รูป 2.1 การสังเคราะห์พอลิทีโอฟิน	18
รูป 2.2 อุปกรณ์วัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ Two-point probe	22
รูป 3.1 พอลิทีโอฟินที่สังเคราะห์ได้	24
รูป 3.2 พอลิทีโอฟินโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่อัตราส่วนการโดป N_M/N_A เท่ากับ 1:2.5	25
รูป 3.3 พอลิทีโอฟินโดปด้วยกรดเปอร์คลอริกที่อัตราส่วนการโดป N_M/N_A เท่ากับ 1:2.5	25
รูป 3.4 FT-IR สเปกตรัมของพอลิทีโอฟิน	26
รูป 3.5 UV-Visible สเปกตรัมของพอลิทีโอฟิน	27
รูป 3.6 SEM ของพอลิทีโอฟินที่สังเคราะห์ได้	28
รูป 3.7 SEM ของพอลิทีโอฟินโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่อัตราส่วนการโดป 1:2.5	29
รูป 3.8 SEM ของพอลิทีโอฟินโดปด้วยกรดเปอร์คลอริกที่อัตราส่วนการโดป 1:2.5	29
รูป 3.9 ลักษณะ (a) ฟิล์มพอลิไธเมทิลไซลอกเซน และ (b) ฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไธเมทิลไซลอกเซน	30
รูป 3.10 (a) ฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์-ไคโตซาน และฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟิน (b) 5, (c) 10, (d) 15 และ (e) 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	31
รูป 3.11 ฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริก (a) 5, (b) 10, (c) 15 และ (d) 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	32
รูป 3.12 ฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดเปอร์คลอริก (a) 5, (b) 10, (c) 15 และ (d) 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	32
รูป 3.13 ลักษณะ (a) ฟิล์ม SIS และ (b) ฟิล์มคอมโพสิต PTH/SIS	34
รูป 3.14 SEM ฟิล์มคอมโพสิต PTH/PDMS ที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟิน (a) 5, (b) 10 และ (c) 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	34
รูป 3.15 SEM ฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์-ไคโตซาน	35

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูป 3.16 SEM พิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก (a) พอลิทีโอฟินโคปด้วยกรดไฮโดรคลอริกและ (b) โคปด้วยกรดเปอร์คลอริก	36
รูป 3.17 SEM พิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์-โคโตนาน 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (a) พอลิทีโอฟิน (b) โคปด้วยกรดไฮโดรคลอริก และ (c) โคปด้วยกรดเปอร์คลอริก	37
รูป 3.18 SEM พิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/SIS ที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟิน (a) 5, (b) 10 และ (c) 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	38
รูป 3.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta G'$ และความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS และ PTh/PVA	39
รูป 3.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta G'$ และความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS	40
รูป 3.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta G'$ และความแรงสนามไฟฟ้า สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS และ PTh/PVA	41
รูป 3.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta G'$ และความแรงสนามไฟฟ้า สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS	42
รูป 3.23 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมการโค้งงอและความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS และ PTh/PVA	43
รูป 3.24 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมการโค้งงอและความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS	44
รูป 3.25 การโค้งงอภายใต้สนามไฟฟ้าของฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS	45
รูป 3.26 การโค้งงอภายใต้สนามไฟฟ้าของฟิล์มคอมโพสิต PTh/PVA	45
รูป 3.27 การโค้งงอภายใต้สนามไฟฟ้าของฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS	46
รูป 3.28 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมการโค้งงอและความแรงสนามไฟฟ้า สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS และ PTh/PVA	46
รูป 3.29 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมการโค้งงอและความแรงสนามไฟฟ้า สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS	47

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	16
ตาราง 2.2 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง	17
ตาราง 3.1 ความยาวคลื่นช่วงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิทีโอฟิน	27

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5380100
ชื่อโครงการ : การศึกษาการตอบสนองเชิงกลไฟฟ้าของร่างแหพอลิเมอร์แบบแทรกสอด
นำไฟฟ้าได้ของพอลิไทโอฟีน/ไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์
ชื่อนักวิจัย : ดร.รชนี พัทธวรการ
E-mail Address : datchanee.p@cmu.ac.th, cdatchanee@hotmail.com
ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (15 มิถุนายน 2553 – 15 มิถุนายน 2555)

อุปกรณ์ไฟฟ้ากลหรือแอคชูเอเตอร์เป็นอุปกรณ์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าให้เป็นพลังงานกล ปัจจุบันแอคชูเอเตอร์ประเภทพอลิเมอร์ได้รับความสนใจมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งแอคชูเอเตอร์จากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเนื่องจากมีข้อดีหลายประการ แต่อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์นำไฟฟ้ายังคงมีข้อจำกัดบางประการ ได้แก่ ความยืดตัวต่ำ ซึ่งสามารถลดข้อจำกัดนี้ได้โดยการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยเติมพอลิเมอร์นำไฟฟ้าลงในยาง ซึ่งพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า ความเสถียรทางความร้อน และสมบัติเชิงกลให้แก่พอลิเมอร์ผสมได้อีกด้วย ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดพอลิไทโอฟีนและพอลิเมอร์หรือยางชนิดต่างๆ ได้แก่ พอลิไดเมทิลไซลอกเซน พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยได้ทำการสังเคราะห์พอลิไทโอฟีนด้วยเทคนิคออกซิเดทีฟพอลิเมไรเซชัน จากนั้นนำไปผสมกับพอลิเมอร์เมทริกซ์และทำการเชื่อมขวางพอลิเมอร์เมทริกซ์ด้วยสารเชื่อมขวางประเภทต่างๆ จากนั้นจึงทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสม ได้แก่ สมบัติทางเคมี สมบัติทางความร้อน สมบัติทางกายภาพ และสมบัติไฟฟ้ากล โดยทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นพอลิไทโอฟีน ความเข้มข้นและชนิดของสารโอบี ชนิดของพอลิเมอร์เมทริกซ์ และความแรงกระแสไฟฟ้าที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสม

คำหลัก: สมบัติเชิงไฟฟ้ากล, พอลิเมอร์นำไฟฟ้า, พอลิไทโอฟีน, พอลิเมอร์ผสม

ABSTRACT

Project Code : MRG5380100
Project Title : The Study of Electromechanical Response of Conductive Interpenetrating Polymer Networks of Polythiophene/Dielectric Elastomers
Investigator : Datchanee PATTAVARAKORN
E-mail Address : datchanee.p@cmu.ac.th, cdatchanee@hotmail.com
Project Period : 2 years (15 June 2010 – 15 June 2012)

The Electromechanical or actuator is a device, which promotes mechanical work under application of an external stimulus. The polymer-based actuators, especially conductive polymers, as active materials appear as the most attractive. The conductive polymers possess several advantages but also some drawbacks, i.e. low strain actuation. In order to overcome this limitation the insertion of a conductive polymer into a dielectric elastomer forming a blend has been interest recently. Conductive polymers can offer a variety of benefits to the host elastomer: variable conductivity, better thermal stability, and mechanical properties. In this research work, the preparation of conductive polythiophene and polymer or elastomer matrices; polydimethyl siloxane (PDMS), polyvinyl alcohol (PVA) and styrene-isoprene-styrene triblock copolymer (SIS) was studied. The conductive polythiophene was synthesized from oxidative polymerization and mixed with polymer matrix and then crosslinked by crosslinking agent. The chemical, physical, thermal, mechanical and electromechanical properties of the blends were examined. In which, the effects of polythiophene concentration, dopant concentration and type, polymer matrix type and electric field strength were investigated.

Keywords: Electromechanical properties, Conductive polymer, Polythiophene, Polymer blend

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเพื่อใช้เป็นวัสดุฉลาด (Smart material) ได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งหนึ่งในการประยุกต์ใช้ที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง คือ การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์ที่สามารถตอบสนองต่อไฟฟ้าได้ (Electroactive Polymer, EAPs) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าให้เป็นพลังงานกล โดยการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือขนาด หรือเกิดการเคลื่อนที่เคลื่อนไหวเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยกระแสไฟฟ้า เช่น แอ็กชูเอเตอร์ (Actuator) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่สามารถตอบสนองต่อสิ่งเร้าที่มากกระตุ้นได้ โดยการแสดงออกในรูปแบบของการทำงานด้วยการเคลื่อนไหว การปรับเปลี่ยนรูปร่าง ตำแหน่ง เมื่อมีการกระตุ้นด้วยสิ่งเร้าภายนอก เช่น การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ กระแสไฟฟ้า หรือสนามแม่เหล็ก เป็นต้น แอ็กชูเอเตอร์สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านการแพทย์ เช่น กล้ามเนื้อเทียม ด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น อุปกรณ์ควบคุมการทำงานของวาล์ว แขนหิ้วอ่านหรือเขียนฮาร์ดดิสก์ ด้านวิศวกรรม เช่น มือกลของหุ่นยนต์ และด้านวิศวกรรมยานอวกาศ เช่น ที่ปีดกระจกหน้าต่างของยานอวกาศ แอ็กชูเอเตอร์จัดได้ว่าเป็นส่วนประกอบหนึ่งที่สำคัญในเครื่องจักรและอุปกรณ์ต่างๆ มากมาย ซึ่งแอ็กชูเอเตอร์นี้ได้ถูกผลิตออกมาหลายขนาดหลายรูปแบบให้เหมาะสมกับลักษณะการใช้งานต่างๆ กันออกไป รวมถึงวัสดุที่ใช้ทำแอ็กชูเอเตอร์ก็มีอยู่หลายชนิดด้วยกัน เช่น โลหะผสมจำรูป (Shape memory alloys, SMA) วัสดุเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก (Piezoelectric ceramics materials) แต่วัสดุเหล่านี้มีข้อจำกัดทั้งในเรื่องของน้ำหนักที่ค่อนข้างมากและความสามารถในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือการเกิดการเคลื่อนไหวที่จำกัด ในปัจจุบันการใช้พอลิเมอร์โดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเมอร์นำไฟฟ้าจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับใช้งานด้านแอ็กชูเอเตอร์ ทั้งนี้เนื่องจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีหลายปัจจัยที่เอื้ออำนวยให้มีความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เชิงไฟฟ้ากล เช่น น้ำหนักเบา มีความแข็งแรง และสามารถตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าได้ดีแม้ที่ระดับกระแสไฟฟ้าต่ำๆ เป็นต้น [1]

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยโครงสร้างโมเลกุลของตัวเอง (Intrinsic conductive polymer) เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลมีระบบพายอิเล็กตรอนคอนจูเกต (π -electron conjugation) คือ มีพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่อย่างต่อเนื่องตลอดความยาวสายโซ่ จึงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ตลอดความยาวสายโซ่ (Intrachain delocalization) และยังสามารถเคลื่อนที่ข้ามระหว่างสายโซ่ (Interchain delocalization) ได้อย่างสะดวก [2] พอลิไทโอฟีนเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย มีความเสถียรสูง มีค่าการนำไฟฟ้าค่อนข้างสูง สามารถปรับเปลี่ยนค่าการนำไฟฟ้าได้ และยังสามารถนำไปผสมกับวัสดุอื่นๆ ได้ง่าย จึงทำให้พอลิไทโอฟีนได้รับความสนใจที่จะนำมาพัฒนาให้สามารถประยุกต์ใช้เป็นวัสดุฉลาดมากยิ่งขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจการศึกษาการพัฒนาพอลิไทโอฟีนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นแอ็กชูเอเตอร์ที่

สามารถตอบสนองเชิงไฟฟ้าได้ดี และจากงานวิจัยต่างๆ พบว่า การนำพอลิเมอร์นำไฟฟ้า เช่น พอลิไพโรล, พอลิอะนิลีน และพอลิไพร์โรล มาประยุกต์ใช้เป็นแอคชูเอเตอร์นั้น พอลิเมอร์นำไฟฟ้าจะสามารถตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าได้ดีและให้การตอบสนองที่ดีเมื่อเตรียมเป็นแอคชูเอเตอร์ในรูปของสารแขวนลอย (Suspension state) หรือในรูปของแข็ง (Solid state) ที่ใช้งานในสภาวะที่มีสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งทำให้การใช้งานแอคชูเอเตอร์ในลักษณะดังกล่าวมีความยุ่งยากและมักพบปัญหาเกี่ยวกับการระเหยของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในขณะใช้งาน แต่หากเตรียมพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นแอคชูเอเตอร์ในรูปของแข็งที่สามารถใช้งานในสภาวะอากาศก็มักพบข้อจำกัด เช่น ต้องเตรียมในลักษณะซ้อนทับกันหลายๆ ชั้น (Multilayer) ซึ่งมักให้การยึดตัวที่ต่ำ (Low strain) และมักพบปัญหาการหลุดร่อนของชั้นต่างๆ (Delamination) ส่งผลให้อายุการใช้งานของแอคชูเอเตอร์ประเภทนี้ค่อนข้างสั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมวัสดุแอคชูเอเตอร์จากพอลิไพโรลเพื่อใช้งานในรูปของแข็งและสามารถใช้งานในสภาวะอากาศ โดยเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไพโรลและไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์ ซึ่งไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์นี้มีสมบัติสำคัญ คือ น้ำหนักเบา มีความยืดหยุ่นสูง สามารถยึดตัวได้เมื่อได้รับแรงหรือความเค้นมากระทำและสามารถกลับคืนรูปร่างได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังมีสมบัติที่แตกต่างจากยาง คือ ไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์จัดเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วยกระแสไฟฟ้าได้ (Electroactive polymer, EAP) โดยสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือขนาดได้มาก สามารถตอบสนองได้เร็ว และสามารถใช้งานในสภาวะอากาศได้ [3-5] ตัวอย่างของไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์ ได้แก่ ซิลิโคนอีลาสโตเมอร์ [6,7] และอะคริลิกอีลาสโตเมอร์ [8,9] เป็นต้น

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาพอลิไพโรลแอคชูเอเตอร์ในสภาวะของแข็งที่มีความยืดหยุ่นสูง มีความแข็งแรง และสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือขนาดได้มาก (High actuation strains) โดยคาดว่าพอลิไพโรลแอคชูเอเตอร์นี้จะสามารถตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าได้ดีแม้อยู่ในสภาวะอากาศ ซึ่งจะทำให้สามารถลดข้อจำกัดหรือความยุ่งยากในการประยุกต์ใช้งานได้และสามารถนำไปใช้งานด้านต่างๆ ได้กว้างขวางขึ้น เช่น กล้ามเนื้อเทียม (Artificial muscle) และอุปกรณ์เลียนแบบธรรมชาติ (Biomimetic devices) เป็นต้น โดยเตรียมในรูปของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดพอลิไพโรลและไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้ากล (Electromechanical properties) ได้แก่ สมบัติกระแสไฟฟ้าภายใต้กระแสไฟฟ้า (Electrorheological properties) และการโค้งงอของพอลิเมอร์ผสมภายใต้กระแสไฟฟ้า (Dielectrophoretic behavior หรือ Bending response) ของพอลิเมอร์ผสมนี้ เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในการอธิบายลักษณะการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าในเชิงเคมีและเชิงฟิสิกส์ ซึ่งจะเป็นองค์ความรู้ใหม่ที่น่าไปสู่การพัฒนาอุปกรณ์แอคชูเอเตอร์ที่สามารถนำไปใช้งานได้จริงต่อไป

1.2 หลักการ ทฤษฎี และเหตุผล

1.2.1 อิเล็กโทรแอคทีฟพอลิเมอร์ (Electroactive Polymer, EAP) [10-12]

อิเล็กโทรแอคทีฟพอลิเมอร์ (Electroactive Polymer) หรือที่เรียกอย่างย่อว่า EAP เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าให้เป็นพลังงานกล โดยการปรับเปลี่ยนรูปร่างหรือขนาดหรือเกิดการเคลื่อนที่เคลื่อนไหวได้เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยกระแสไฟฟ้า โดยส่วนใหญ่จะประยุกต์ใช้งานทางด้านแอคชูเอเตอร์ (Actuators) เนื่องจากสามารถให้ความเครียด (Strain) และความยืดหยุ่นสูง น้ำหนักเบา และสามารถตอบสนองได้อย่างรวดเร็วเมื่อได้รับกระแสไฟฟ้าเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุจำพวกโลหะจำรูป (Shape memory alloys, SMA) และวัสดุเพียโซอิเล็กทริก เซรามิก (Piezoelectric ceramics materials) แต่ก็มีข้อจำกัดในเรื่องของความแข็งแรงทนทานเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุดังกล่าว ในปัจจุบันจึงทำให้ได้รับความสนใจมาจากวิศวกรและนักวิทยาศาสตร์จากหลากหลายสาขา โดยเฉพาะอย่างยิ่งนักวิจัยในด้านการศึกษากลไกหุ่นยนต์ที่อยู่บนพื้นฐานของแบบจำลองทางชีวภาพ (Biomimetics) พบว่าวัสดุประเภทนี้อาจถูกนำมาใช้เพื่อเลียนแบบการเคลื่อนไหวของสัตว์แมลงและส่วนต่างๆ ของร่างกายมนุษย์ได้ อย่างไรก็ตามในปัจจุบันได้มีการนำมาทำเป็นวัสดุอุปกรณ์ทางการค้าต่างๆ มากมาย เช่น ชิ้นส่วนต่างๆ ของหุ่นยนต์ที่ปิดฝุ่นและน้ำฝน เป็นต้น อิเล็กโทรแอคทีฟพอลิเมอร์สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ

- ไดอิเล็กทริกอิเล็กโทรแอคทีฟพอลิเมอร์ (Dielectric EAP)

เป็นอิเล็กโทรแอคทีฟพอลิเมอร์ที่สามารถปรับเปลี่ยนรูปร่างหรือเกิดการเคลื่อนที่เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยกระแสไฟฟ้า ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเกิดจากแรงไฟฟ้าสถิตระหว่างสองขั้วไฟฟ้าทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวภายในเมทริกซ์เหนี่ยวนำให้วัสดุเกิดเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างวัสดุประเภทนี้ ได้แก่ ไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์ (Dielectric elastomer) เป็นวัสดุจำพวกยางอีลาสโตเมอร์ (Elastomers) หรือยางเทอร์มอพลาสติก (Thermoplastic elastomers) เป็นวัสดุที่สามารถตอบสนองต่อสิ่งเร้าภายนอก เช่น กระแสไฟฟ้า และอุณหภูมิ ประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีขั้วหรือมีโครงสร้างพันธะไม่อิ่มตัวบนกิ่งของสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งเป็นตัวเหนี่ยวนำให้เกิดไดโพลโมเมนต์วัสดุประเภทนี้ยังสามารถเกิดความเครียด (Strain) ได้สูง มีน้ำหนักเบาและตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าได้อย่างรวดเร็ว

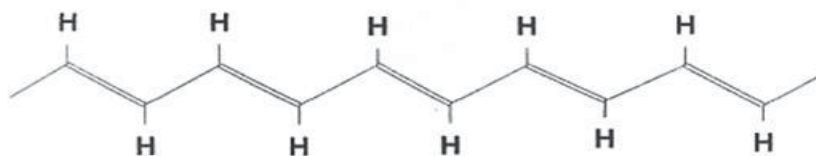
- อีออนิกอิเล็กโทรแอคทีฟพอลิเมอร์ (Ionic EAP)

การเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือขนาด หรือการเคลื่อนไหวของวัสดุที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์กลุ่มนี้เกิดจากการเคลื่อนที่ของไอออน (Ions) ภายในวัสดุเมื่อได้รับกระแสไฟฟ้า เช่น พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conductive polymers) และท่อคาร์บอนขนาดนาโน (Carbon nanotubes) เป็นต้น

1.2.2 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conductive polymer, CP) [13,14]

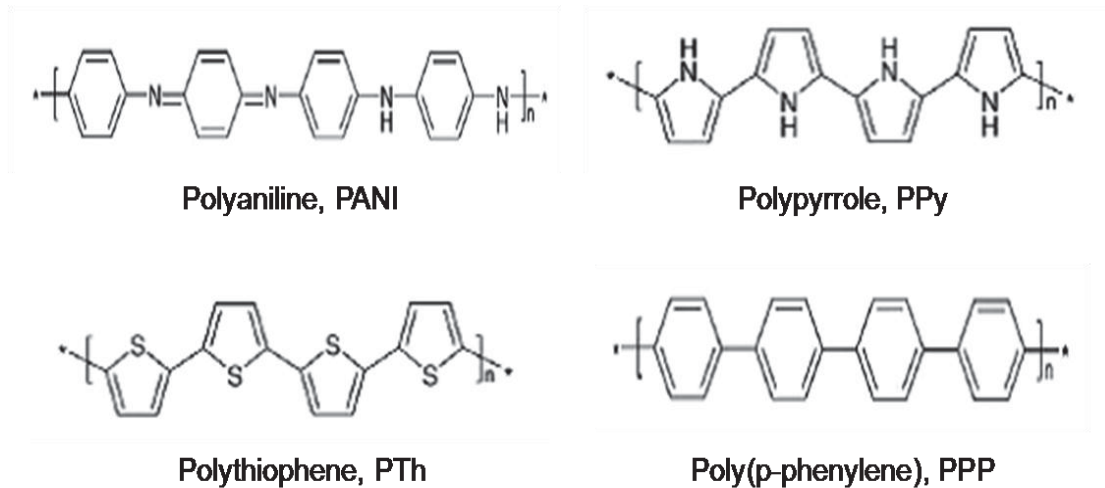
พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยโครงสร้างโมเลกุล (Intrinsic conductive polymer) เนื่องจากมีโครงสร้างของพายอิเล็กตรอนคอนจูเกต (π -electron conjugation) คือ มีอะตอมของคาร์บอนต่อกันอยู่ด้วยพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่อย่างต่อเนื่อง หรือ มีวงแหวนอะโรมาติก หรือมีอะตอมของกำมะถันและไนโตรเจนอยู่ในวงแหวน จึงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ตลอดสายโซ่ (Intrachain delocalization) และกระโดดข้ามระหว่างสายโซ่ (Interchain delocalization) ได้อย่างสะดวก พอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยโครงสร้างโมเลกุลเป็นพอลิเมอร์ที่มีความน่าสนใจมากเพราะเป็นสารอินทรีย์ที่มีสมบัตินำไฟฟ้าและมีสมบัติการแปลงแสงเหมือนโลหะหรือสารกึ่งตัวนำ แต่ยังคงสามารถขึ้นรูปได้ง่ายเหมือนพอลิเมอร์ทั่วไป

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าถูกค้นพบเมื่อปี ค.ศ. 1977 โดย ศาสตราจารย์ อัลัน เจ ฮีเกอร์ (Alan J. Heeger) ศาสตราจารย์ อัลัน จี แมคไดอาร์มิด (Alan G. MacDiarmid) และ ศาสตราจารย์ ฮิเดกิ ชิรากาวา (Hideki Shirakawa) โดยท่านทั้งสามได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมี เมื่อ ค.ศ. 2000 โดยได้ค้นพบพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดแรก คือ พอลิอะเซทีลีน (Polyacetylene) ซึ่งเป็นโครงสร้างต้นแบบของระบบพายอิเล็กตรอนคอนจูเกต แสดงดังรูป 1.1



รูป 1.1 โครงสร้างของพอลิอะเซทีลีน [15]

ซึ่งพอลิอะเซทีลีนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะแตกต่างจากพลาสติกหรือพอลิเมอร์อื่นๆ ในเรื่องความสามารถในการนำไฟฟ้า แต่ขณะเดียวกันก็มีสมบัติเด่นๆ หลายอย่างเช่นเดียวกับพลาสติกชนิดอื่น เช่น น้ำหนักเบาและขึ้นรูปง่าย เป็นต้น ปัจจุบันพบว่านอกจากพอลิอะเซทีลีนแล้วยังมีพอลิเมอร์อีกหลายชนิดที่สามารถนำไฟฟ้าได้ เช่น พอลิพาราฟีนิลีน (Polyparaphenylene, PPP) และ พอลิไพร์รอล (Polypyrrole, PPY) เป็นต้น ดังแสดงในรูป 1.2



รูป 1.2 ตัวอย่างโครงสร้างทางเคมีและชื่อย่อของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบางชนิด [13]

1.2.3 กลไกการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า [16]

การนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนย้ายประจุจากจุดหนึ่งไปยังอีกจุดหนึ่ง โดยตัวพาประจุ (Charge carriers) ซึ่งค่าการนำไฟฟ้า (σ) สามารถคำนวณได้จากสมการ (1.1)

$$\sigma = |q| \cdot n \cdot \mu \quad [\text{S/cm}] \quad (1.1)$$

โดย q คือ ความแรงประจุ เท่ากับ 6.24×10^{18} (A.s หรือ C)

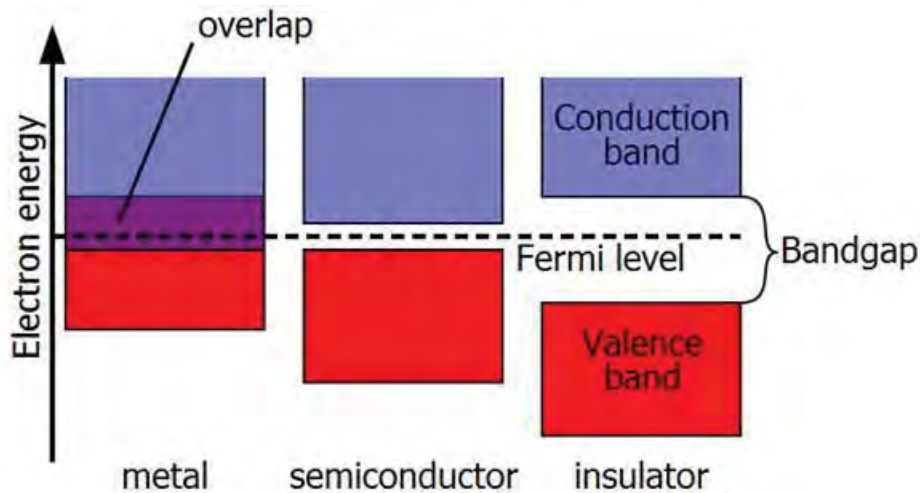
n คือ จำนวนของตัวพาประจุ (cm^{-3})

μ คือ ความสามารถในการเคลื่อนที่ของประจุ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Band theory [16]

สมบัติการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าเกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนทั่วทั้งโมเลกุลของคอนจูเกตพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นของแข็ง โดยพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างทางไฟฟ้าที่แตกต่างกันจะมีสมบัติทางไฟฟ้าที่แตกต่างกัน การเกิดสารประกอบนั้นจะประกอบด้วยพลังงาน Bonding และ Antibonding โดยถ้าโมเลกุลประกอบด้วยจำนวนอะตอมมากขึ้น จะทำให้มีจำนวนของระดับพลังงานใน Bonding และ Antibonding มากขึ้นด้วย โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีขนาดใหญ่ (ประกอบด้วย 1,000 ถึง 1,000,000 อะตอม) จะมีระดับพลังงานจำนวนมาก โดยระดับพลังงานจะอัดแน่นจนไม่มีช่องว่างระหว่างระดับพลังงาน (Closely spaced) ทำให้เกิดแถบ (Band) ของพลังงานคือ Bonding band (Valence band) และ Antibonding band (Conduction band) โดยภายในแถบพลังงานนั้นจะมีระดับพลังงานใกล้กันมากซึ่งค่าของพลังงานจะค่อยๆ เพิ่มขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ภายในแถบพลังงานนั้นได้อย่างสะดวก โดย Bonding band และ Antibonding band จะแยกออกจากกันด้วยช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Energy gap หรือ Band

gap) ซึ่งความกว้างของ Band gap และจำนวนอิเล็กตรอนที่เติมใน Valence band จะเป็นตัวกำหนดว่าวัสดุนั้นจะมีสมบัติเป็นฉนวน กึ่งตัวนำ หรือโลหะ ดังแสดงในรูป 1.3



รูป 1.3 แถบพลังงาน (Band) ของสารตัวนำ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน [17]

สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

พอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำจะเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนทั่วทั้งโครงสร้าง พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบเรโซแนนซ์ คือ มีพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวตลอดสายโซ่ โดยพอลิเมอร์กึ่งตัวนำมี Band gap แคบ แสดงดังรูป 2.3 และนำไฟฟ้าได้เล็กน้อย พอลิเมอร์กึ่งตัวนำจะมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่อ

1. ได้รับอุณหภูมิหรือความเข้มแสงเพิ่มขึ้น โดยเมื่อให้ความร้อนหรือแสงแก่พอลิเมอร์จะเป็นการเพิ่มพลังงานให้แก่อิเล็กตรอนของพอลิเมอร์ ทำให้อิเล็กตรอนสามารถกระโดดจากระดับพลังงานสูงสุดของ Valence band ไปยังระดับพลังงานต่ำสุดของ Conduction band โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ใน Conduction band ได้อย่างอิสระ และทำให้เกิดการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์และเนื่องจากอิเล็กตรอนเกิดการเคลื่อนที่ได้มากขึ้นทั่วสายโซ่พอลิเมอร์ ดังนั้นพอลิเมอร์กึ่งตัวนำจึงมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น

2. มีการเพิ่มเข้าหรือดึงออกของอิเล็กตรอนจากสายโซ่พอลิเมอร์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำโดยโมเลกุลที่เป็นตัวให้อิเล็กตรอน (Electron donor) เช่น Radical anions และ Sodium Naphthalenide หรือโมเลกุลที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Electron acceptors) เช่น AsF_5 , SbF_5 และ Iodine หรือเกิด Electrochemical oxidation ซึ่งเป็นการโด๊ป (Doping) ของพอลิเมอร์ โดยจะทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนตลอดสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้น รวมทั้งลด Band gap ถ้าอิเล็กตรอนที่เพิ่มเข้าไปนั้นมีระดับพลังงานใหม่ใน Band gap

3. พอลิเมอร์กึ่งตัวนำต่างจากพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นฉนวนและตัวนำคือ พอลิเมอร์ที่เป็นฉนวนมี Band gap กว้างทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จาก Valence band ไปยัง Conduction band ยากโดยอิเล็กตรอนของสารที่เป็นฉนวนต้องการพลังงานมากกว่าของสารกึ่งตัวนำ จึงจะทำให้

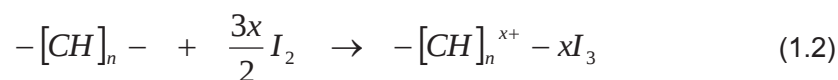
อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ข้าม Band gap ได้ กรณีตัวนำจะไม่มี การเติมอิเล็กตรอนใน Conduction band แต่ Valence band ยังว่างสามารถรับอิเล็กตรอนเข้าไปได้อีก เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจะข้ามไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าภายใน Valence band โดยอิเล็กตรอนจะไม่ข้าม Band gap ไปยัง Conduction band

1.2.4 กระบวนการโดป (Doping process) [18]

โดยทั่วไปค่าการนำไฟฟ้าของพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีค่าไม่สูงมากนัก จึงจำเป็นต้องนำพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามาผ่านกระบวนการหนึ่ง เพื่อให้ค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นก่อนที่จะนำไปใช้งาน เรียกกระบวนการดังกล่าวว่า “การโดป” (Doping) โดยพอลิเมอร์ที่จะผ่านกระบวนการโดปอาจอยู่ในรูปฟิล์มบางหรือผง สารโดปที่ใช้จะอยู่ในสถานะก๊าซหรือของเหลวก็ได้ สารออกซิไดซ์ที่นิยมใช้ เช่น AsF_5 , I_2 และ Br_2 ส่วนสารรีดิวซ์จะเป็นพวกโลหะอัลคาไล เช่น Li, Na, K, และ Na-naphthalide โดยปกติการโดปทำได้โดยวิธีทางเคมี ซึ่งเป็นการทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของประจุภายในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ในก๊าซหรือสารละลาย และวิธีกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical doping) ซึ่งโดยทั่วไปเป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยารีดักชัน กล่าวคือ

- ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

เป็นการให้อิเล็กตรอนแก่สายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีอิเล็กตรอนเกิน เช่น การโดปพอลิอะเซทิลีนด้วยก๊าซไอโอดีน ดังสมการ (1.2)



- ปฏิกิริยารีดักชัน

เป็นการดึงอิเล็กตรอนออกจากสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ขาดอิเล็กตรอน เช่น การโดปพอลิอะเซทิลีนด้วยโลหะโซเดียม ดังสมการ (1.3)



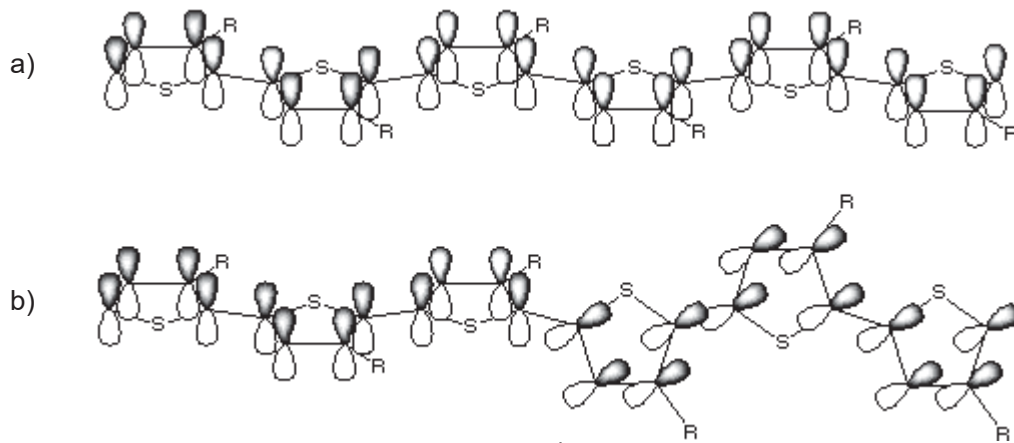
เทคนิคที่ใช้ในการโดปพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามีหลากหลายวิธี เช่น การโดปด้วยก๊าซ การโดปด้วยสารละลาย การโดปด้วยไฟฟ้าเคมี การโดปด้วยตัวเอง การโดปด้วยการเหนี่ยวนำคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า และการโดปด้วยการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งจากทั้งหมดนี้การโดปด้วยก๊าซและการโดปด้วยไฟฟ้าเคมีเป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางเพราะมีความสะดวกและมีราคาถูก

สารโดป (Dopant) [19]

สารโดปเป็นสารรีดิวซ์หรือสารออกซิไดซ์ที่รุนแรง อาจไม่มีสี ไม่มีกลิ่น และเป็นสารประกอบหรือเกลืออนินทรีย์ ซึ่งสามารถทำให้เป็นไอออนได้ นอกจากนี้สารโดปอาจเป็นสารอินทรีย์หรือพอลิเมอร์ก็ได้เช่นกัน สารโดปมีหน้าที่สำคัญในการสร้างความเสถียรให้กับพอลิเมอร์ไฟฟ้า เช่น การโดปพอลิอะเซทีลีนด้วยกรดเปอร์คลอริกที่ไม่มีความไวต่อน้ำและออกซิเจน ในทางเดียวกันการโดปด้วยกระบวนการทางไฟฟ้าของพอลิอะเซทีลีนด้วยสารละลายโซเดียมฟลูออไรด์ทำให้ความสามารถในการต้านทานออกซิเจนเพิ่มสูงขึ้นได้ เป็นต้น

1.2.5 พอลิไทโอฟีน (Polythiophene) [20]

พอลิไทโอฟีนเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่ง สูตรโมเลกุล คือ $[C_4H_2S]_n$ โดยมีโครงสร้างเคมีเป็นพันธะคู่และพันธะเดี่ยวสลับกันตลอดสายโซ่ พอลิไทโอฟีนมีโครงสร้างง่าย ไม่ซับซ้อน โดยถ้าโมเลกุลของพอลิไทโอฟีนมีการจัดเรียงตัวในระนาบเดียวกัน จะทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่บนสายโซ่โมเลกุลได้ตลอดทั้งโมเลกุล แต่หากสายโซ่โมเลกุลของพอลิไทโอฟีนเกิดการบิดเป็นเกลียว จะเป็นการขัดขวางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนบนสายโซ่พอลิไทโอฟีน ลักษณะการจัดเรียงตัวของสายโซ่ โมเลกุลของพอลิไทโอฟีน แสดงดังรูป 1.4 โดยอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้เฉพาะส่วนที่เป็นระนาบเท่านั้น ทำให้ความสามารถในการนำไฟฟ้าของพอลิไทโอฟีนลดลง โดยเรียกระยะทางที่สายโซ่โมเลกุลอยู่ในระนาบเดียวกันและไม่บิดเป็นเกลียวว่าระยะคอนจูเกต (Conjugation length) ซึ่งมีหลายปัจจัยที่เป็นสาเหตุให้เกิดการบิดเป็นเกลียวของสายโซ่พอลิไทโอฟีน เช่น ชนิดของตัวทำละลาย อุณหภูมิ และไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายพอลิไทโอฟีน เป็นต้น การศึกษาการดูดกลืนแสงช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสามารถบอกความยาวของระยะคอนจูเกตของพอลิไทโอฟีน โดยโมเลกุลของพอลิไทโอฟีนที่ไม่เกิดการบิดเป็นเกลียวจะมีระยะห่างของระดับพลังงานที่อยู่ติดกันมีค่าต่ำ เกิดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเพิ่มมากขึ้น (Red shift) แต่โมเลกุลของพอลิไทโอฟีนที่เกิดการบิดเป็นเกลียวจะมีความยาวของระยะคอนจูเกตลดลง และระดับพลังงานมีจำนวนลดลง ทำให้ระยะห่างระหว่างระดับพลังงานที่อยู่ติดกันมีค่าเพิ่มขึ้น จึงเกิดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า (Blue shift)



รูป 1.4 โครงสร้างพอลิไทโอฟีน a) พอลิไทโอฟีนที่มีการจัดเรียงตัวในระนาบเดียวกัน (Coplanar) และ b) พอลิไทโอฟีนที่โมเลกุลเกิดการบิดเป็นเกลียว [20]

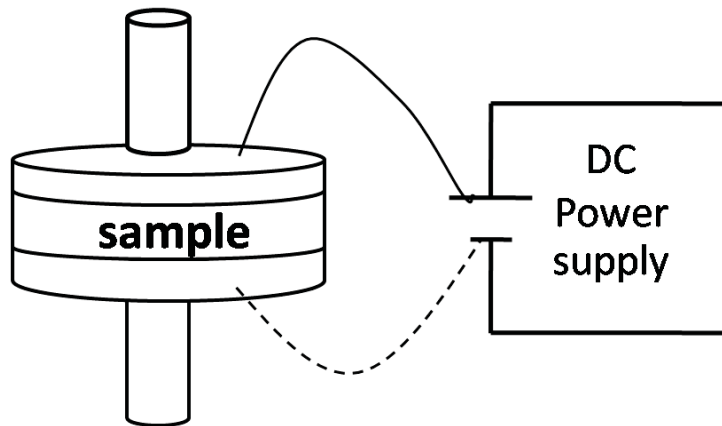
พอลิไทโอฟีนมีความเสถียรต่อสิ่งแวดล้อม ทนความร้อนได้สูง ไม่มีจุดหลอมเหลว และไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) โดยพอลิไทโอฟีนสามารถละลายได้ในตัวทำละลายบางชนิดเท่านั้น เช่น สารละลายของ Arsenic trifluoride และ Arsenic pentafluoride เป็นต้น พอลิไทโอฟีนเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) สังเคราะห์ได้จากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical polymerization) และกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันทางเคมี (Chemical polymerization)

1.2.6 การทดสอบสมบัติเชิงไฟฟ้ากล (Electromechanical properties test)

สมบัติเชิงไฟฟ้ากลของวัสดุ เป็นสมบัติที่บ่งบอกถึงความสามารถในการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าภายนอกที่มากระทำต่อวัสดุ โดยวัสดุจะให้การตอบสนองในลักษณะของการเปลี่ยนแปลงทางกล เช่น การเปลี่ยนแปลงรูปร่าง การเปลี่ยนแปลงขนาด (หดหรือยืด) และการโค้งงอ เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงไฟฟ้ากลของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์โดยวิธีการทดสอบกระแสวิทยาภายใต้กระแสไฟฟ้า (Electrorheology) และโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า (Bending response) สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้ากลใน 2 ลักษณะ ได้แก่

- การทดสอบกระแสวิทยาภายใต้กระแสไฟฟ้า (Electrorheology) [21]

การทดสอบกระแสวิทยาภายใต้กระแสไฟฟ้าเป็นการประยุกต์ใช้เครื่องรีโอมิเตอร์ (Rheometer) โดยตัวเครื่องจะประกอบด้วยแผ่นทองแดงเคลือบที่ได้น้ำมันและล่างซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply) แสดงดังรูป 1.5



รูป 1.5 การทดสอบกระแสไฟฟ้าภายใต้กระแสไฟฟ้า

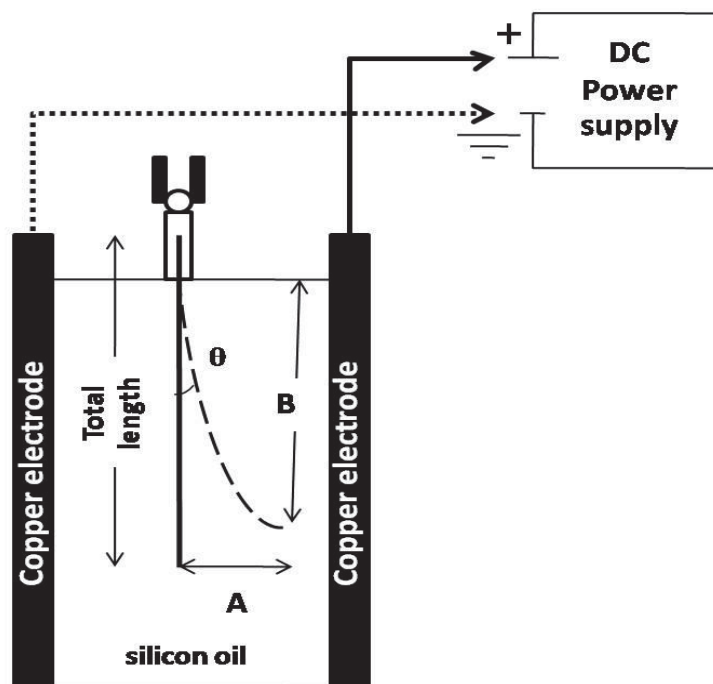
เครื่องทดสอบยังสามารถตั้งโปรแกรมเพื่อปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ ในระหว่างการทดสอบได้ เช่น ปรับเปลี่ยนมุมของการแกว่งเพื่อศึกษาผลของความเครียด (Strain sweep test) หรือปรับเปลี่ยนความถี่ของการทดสอบเพื่อศึกษาผลของความถี่ต่อสมบัติของวัสดุ (Frequency sweep test) เป็นต้น เมื่อเครื่องเริ่มทำการทดสอบแผ่นทองแดงจะแกว่งไป-มาเป็นมุมแคบๆ จากนั้นเครื่องก็จะทำการเริ่มบันทึกค่าที่ได้จากการทดสอบแสดงในรูปของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus, G') ซึ่งแสดงองค์ประกอบส่วนที่เป็นของแข็งยืดหยุ่น (Elastic component) และค่ามอดูลัสสูญเสีย (loss modulus, G'') แสดงองค์ประกอบส่วนที่เป็นของเหลวหนืด (Viscous component) ของวัสดุ โดยงานวิจัยสนใจที่จะศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้ากลของพอลิเมอร์เบลนด์โดยการศึกษาค่าความแตกต่างของค่ามอดูลัสสะสมภายใต้กระแสไฟฟ้าและไม่มีกระแสไฟฟ้า หรือการตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ (1.4)

$$\Delta G' = G_E' - G_0' \quad (1.4)$$

- เมื่อ $\Delta G'$ คือ การตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Pa)
 G_E' คือ ค่ามอดูลัสสะสมภายใต้กระแสไฟฟ้า (Pa)
 G_0' คือ ค่ามอดูลัสสะสม ณ สภาวะบรรยากาศ (Pa)

- การทดสอบการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า (Bending response) [22]

การโค้งงอของวัสดุภายใต้กระแสไฟฟ้าเป็นการทดสอบสมบัติเชิงไฟฟ้ากลอีกวิธีหนึ่ง เป็นการศึกษาถึงความยืดหยุ่น (Elastic) ของวัสดุเมื่อถูกกระตุ้นหรือเหนี่ยวนำด้วยกระแสไฟฟ้า โดยเครื่องทดสอบนั้นจะใช้เซลล์ไฟฟ้าที่ประกอบขึ้นจากแผ่นอะคริลิก ภายในเซลล์ประกอบด้วยแผ่นทองแดง 2 แผ่นเป็นขั้วไฟฟ้าซึ่งเรียกว่า อิเล็กโทรด (electrode) ขนาดความกว้าง 30 มิลลิเมตร และความยาว 30 มิลลิเมตร และมีระยะห่างระหว่างแผ่นทองแดงทั้งสอง 30 มิลลิเมตร ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องจ่ายกระแสไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply) โดยขั้วทองแดงทั้งสองจะจุ่มในน้ำมันซิลิโคน (Silicone oil) ที่มีความหนืด 100 เซนติสโตรก (cSt) แสดงดังรูป 1.6



รูป 1.6 ชุดอุปกรณ์ในการทดสอบการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า

โดยวัสดุที่นำมาทดสอบจะถูกยึดให้อยู่กึ่งกลางของแผ่นอิเล็กโทรดทั้งสอง ในระหว่างการทดสอบนั้นจะเริ่มให้กระแสไฟฟ้าพร้อมกับบันทึกการเปลี่ยนแปลงของวัสดุด้วยกล้องวิดีโอ แล้ววัดมุมการโค้งงอของวัสดุโดยใช้โปรแกรม Engauge digitizer โดยมุมการโค้งงอสามารถคำนวณได้จากสมการ (1.5)

$$\theta = \arctan (A/B) \quad (1.5)$$

เมื่อ θ = มุมการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า (องศา)
 A = ระยะการเบี่ยงเบนในแนวตั้ง (มิลลิเมตร)
 B = ระยะการเบี่ยงเบนในแนวนอน (มิลลิเมตร)

1.3 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature reviews)

Thongsak และคณะ [23] ศึกษาการเตรียมฟิล์มไตรบล็อคโคพอลิเมอร์ของสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน (SIS) ด้วยเทคนิคการหล่อสารละลายพอลิเมอร์ (Solution Casting) จากนั้นทำการศึกษสมบัติเชิงไฟฟ้ากลของฟิล์มพอลิเมอร์ โดยการให้แรงเฉือนภายใต้ความแรงของกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร โดยศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและชนิดของฟิล์ม SIS (D1114P, D1164P และ D1162P) จากการศึกษพบว่า ค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus, G') เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นถึง 330 องศาเซลเซียส ที่ไม่มีกระแสไฟฟ้า และค่าการตอบสนองของมอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความแรงกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นถึง 1 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร และจากการศึกษาการตอบสนองต่อไฟฟ้าโดยการทดสอบการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า (Bending response) พบว่าฟิล์ม SIS ชนิด D1114P และ D1164P มีมุมโค้งงอเพิ่มขึ้นเมื่อความแรงของกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น ขณะที่ฟิล์ม SIS ชนิด D1162P ไม่มีการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้า

Haimtup และคณะ [24] ได้ศึกษาสมบัติกระแสวิทยายภายใต้กระแสไฟฟ้าของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไดเมทิลไซลอคเซนและพอลิอะนิลีน โดยการให้แรงเฉือนภายใต้ความแรงกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร โดยศึกษาอิทธิพลของความแรงกระแสไฟฟ้า ความเข้มข้นของอนุภาคพอลิอะนิลีน และอุณหภูมิ จากการศึกษพบว่า เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิอะนิลีนและความแรงกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นมีผลทำให้การตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) มีค่าเพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีการตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสมมากที่สุด นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการโค้งงอของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมนี้ภายใต้กระแสไฟฟ้าพบว่า พอลิเมอร์ผสมสามารถเกิดการโค้งงอเข้าหาขั้วอิเล็กโทรดได้มากขึ้นเมื่อเพิ่มความแรงกระแสไฟฟ้า

Thipdech และคณะ [25] ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก กระแสวิทยายภายใต้กระแสไฟฟ้า (Electrorheology) และการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า (Bending response) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างอนุพันธ์ของพอลิไทโอฟินและยางไนไตรล์ (P3TAA/NBR blend) โดยศึกษาอิทธิพลของปริมาณอะครีโลไนไตรล์ในยาง ความเข้มข้นของอนุภาคพอลิไทโอฟิน และความแรงกระแสไฟฟ้าต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสม จากการศึกษพบว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณอะครีโลไนไตรล์ในยางทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของยางไนไตรล์เพิ่มขึ้น และเมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิไทโอฟินและความแรงกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น มีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและการตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้น สำหรับการทดสอบการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้านั้นพบว่า เมื่อความแรงของกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น พอลิเมอร์ผสมมีมุมการโค้งงอมากขึ้นและให้การตอบสนองที่ดีกว่ายางไนไตรล์

Puvanattvattana และคณะ [26] ได้ศึกษาสมบัติกระแสวิทยายภายใต้กระแสไฟฟ้าของฟิล์มพอลิไอโซพรีนและฟิล์มพอลิเมอร์ผสมพอลิไทโอฟิน/พอลิไอโซพรีน โดยการให้แรงเฉือนภายใต้ความแรงกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตรโดยศึกษาอิทธิพลของอัตราการเชื่อมขวางในฟิล์ม

พอลิไอโซพรีนและความแรงกระแสไฟฟ้า จากการศึกษาพบว่า ในสภาวะที่ไม่มีสนามไฟฟ้าเมื่อเพิ่มอัตราการเชื่อมขวางในฟิล์มพอลิไอโซพรีน มีผลทำให้ค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus, G') มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่ามอดูลัสสูญเสีย (Loss modulus, G'') กลับมีค่าลดลง และเมื่อเพิ่มความแรงกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตรพบว่า ฟิล์มพอลิไอโซพรีนที่มีอัตราการเชื่อมขวางเท่ากับร้อยละ 2, 3, 5, และ 7 มีค่ามอดูลัสสะสมเพิ่มขึ้นร้อยละ 10, 60, 25, และ 30 ตามลำดับ สำหรับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมพอลิทีโอฟิน/พอลิไอโซพรีนที่มีความเข้มข้นของอนุภาคพอลิทีโอฟินเท่ากับร้อยละ 5, 10, 20 และ 30 โดยปริมาตร พบว่ามีค่ามอดูลัสสะสม และมอดูลัสสูญเสียสูงกว่าของฟิล์มพอลิไอโซพรีน โดยเมื่อความแรงกระแสไฟฟ้าเท่ากับ 2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่ามอดูลัสสะสมเพิ่มขึ้นร้อยละ 50, 35, 100 และ 45 ตามลำดับ

Gaoyi และ Gaoquan [27] ได้ศึกษาการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้า เพื่อทดสอบหาระยะการเคลื่อนที่ของฟิล์มพอลิไพรรอลในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ลิเทียมเปอร์คลอเรต โดยเตรียมฟิล์มพอลิไพรรอลแบบชั้นเดียว (Single-layer) ด้วยวิธีการเพิ่มพูนด้วยกระแสไฟฟ้า แล้วทำการโอบด้วย Sodium 1,4-bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate จากการศึกษาพบว่า ฟิล์มพอลิไพรรอลแบบชั้นเดียวนี้สามารถเคลื่อนที่ท่ามุมกับแนวตั้งฉากได้มากกว่า 90° โดยมีอัตราเร็วในการตอบสนองที่มาก คือ ประมาณ 60° ต่อวินาที และมีอายุการใช้งานที่นาน คือ สามารถโค้งงอได้มากกว่า 20,000 ครั้ง ซึ่งการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์นำไฟฟ้าแบบชั้นเดียวนี้อาจช่วยลดปัญหาเรื่องการแยกชั้นฟิล์มที่มักพบในฟิล์มแบบหลายชั้นได้อีกด้วย

Wichiansee และ Sirivat [28] ได้ศึกษาสมบัติกระแสไฟฟ้าภายใต้กระแสไฟฟ้าของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไดเมทิลไซลอกเซน และพอลิ(3,4-เอทิลีนไดออกซีทีโอฟิน/พอลิสไตรีนซัลโฟนิคเอซิด/เอทิลีนไกลคอล) (PDMS_PEDOT/PSS/EG) โดยการให้แรงเฉือนภายใต้กระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร โดยศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน PEDOT/PSS ที่โอบด้วยเอทิลีนไกลคอล ความเข้มข้นของอนุภาค PEDOT/PSS/EG และความแรงของกระแสไฟฟ้าต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม จากการศึกษาพบว่าเมื่อความเข้มข้นของอนุภาค PEDOT/PSS/EG และความแรงของกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น มีผลทำให้ค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus, G') และค่าการตอบสนองของมอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) มีค่าเพิ่มขึ้น และพบว่าอนุภาค PEDOT/PSS ที่ผ่านการโอบด้วยเอทิลีนไกลคอลมีค่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น

Kunanuruksapong และ Sirivat [29] ได้ศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้ากลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิพาราฟีนิลีนและอะคริลิกอิลาสโตเมอร์ เพื่อประยุกต์ใช้งานทางด้านอุปกรณ์ที่สามารถตอบสนองต่อไฟฟ้าได้ โดยการให้แรงเฉือนภายใต้กระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร จากการศึกษาพบว่าค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus, G') และค่ามอดูลัสสูญเสีย (Loss modulus, G'') ของอะคริลิก อิลาสโตเมอร์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและความแรงกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น สำหรับพอลิเมอร์ผสมพบว่ามีค่ามอดูลัสสะสมและมอดูลัสสูญเสียเพิ่มสูงขึ้นกว่าอะคริลิกอิลาสโตเมอร์ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความไวต่อการตอบสนองของมอดูลัสสะสม (Storage modulus sensitivity) เพิ่มขึ้นเมื่อความแรงของกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น

Lin และคณะ [30] ได้ศึกษาการตอบสนองต่อไฟฟ้าของร่างแหพอลิเมอร์แบบแทรกสอดนำไฟฟ้าได้ของพอลิอะคริเลตกับพอลิอะนิลีน (Polyacrylate/Polyaniline, PAA/PANI) และพอลิ(2-อะคริลาไมโด-2-เมทิลโพรไพซัลโฟนิคแอซิด-อะคริลิกแอซิดกับพอลิอะนิลีน) (Poly(2-acrylamido-2-methyl propylsulfonic acid-acrylic acid)/polyaniline, P(AMPS-AA)/PANI) จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าสัณฐานวิทยาของร่างแหพอลิเมอร์แบบแทรกสอดนำไฟฟ้าได้ทั้งสองเป็นรูพรุนและประกอบด้วยพอลิอะนิลีนนาโนไฟเบอร์อยู่ในโครงสร้าง และจากการศึกษาการตอบสนองต่อไฟฟ้าโดยการทดสอบการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า (Bending response) พบว่าเมื่อให้กระแสไฟฟ้าวางร่างแหพอลิเมอร์แบบแทรกสอดทั้งสองจะโค้งงอเข้าสู่ขั้วแอโนด และสามารถกลับคืนสู่ตำแหน่งเดิมได้เมื่อหยุดให้กระแสไฟฟ้า

Ludeelerd และคณะ [31] ได้ศึกษาสมบัติกระแสไฟฟ้าภายใต้กระแสไฟฟ้าของพอลิเมอร์ระหว่างไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์:พอลิอะคริลิกโคพอลิเมอร์ (AR70, AR71, AR72 และ SIS) พอลิไดเมทิลซิลอกเซน (PDMS) พอลิสไตรีนบิวทาไดอิน (SBR) และพอลิสไตรีนไอโซพรีน (SIS) และพอลิไพรรอล โดยการให้แรงเฉือนภายใต้ความแรงของกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร โดยศึกษาอิทธิพลของชนิดไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์ ความเข้มข้นอนุภาคพอลิไพรรอล และความแรงกระแสไฟฟ้าต่อสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์ผสม จากการศึกษาพบว่า ค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus, G') ของไดอิเล็กทริกอีลาสโตเมอร์เพิ่มขึ้นเมื่อความแรงกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้น และค่าความไวต่อการตอบสนองของมอดูลัสสะสม (Storage modulus sensitivity) ภายใต้กระแสไฟฟ้าของ AR70 มีค่ามากที่สุด นอกจากนี้เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิไพรรอลเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่าการตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

Puvanattvattana และคณะ [32] ได้ศึกษาสมบัติกระแสไฟฟ้าภายใต้กระแสไฟฟ้าของสารแขวนลอยระหว่างพอลิทีโอฟินและพอลิไอโซพรีน โดยการให้แรงเฉือนภายใต้ความแรงกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร โดยศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟินและความแรงของกระแสไฟฟ้า จากการศึกษาพบว่า เมื่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus, G') มีค่าเพิ่มขึ้นและสารแขวนลอยเปลี่ยนจากพฤติกรรมคล้ายของเหลวไปเป็นของแข็ง และที่ความเข้มข้นของอนุภาคพอลิทีโอฟินสูงๆ พบว่ามีโครงสร้างเส้นใยบาง (Fibrillar) เกิดขึ้น นอกจากนี้สารแขวนลอยมีพฤติกรรมคล้ายเจล (Gel) ที่ความแรงของกระแสไฟฟ้าต่ำๆ

Hiamtup และคณะ [33] ได้ศึกษาสมบัติกระแสไฟฟ้าภายใต้กระแสไฟฟ้าของสารแขวนลอยระหว่างพอลิอะนิลีนและน้ำมันซิลิโคน โดยการให้แรงเฉือนภายใต้กระแสไฟฟ้า เพื่อศึกษาอิทธิพลของความแรงกระแสไฟฟ้าและความเข้มข้นของอนุภาคพอลิอะนิลีน จากการศึกษาพบว่า สารแขวนลอยพอลิอะนิลีนมีพฤติกรรมแบบของเหลวยืดหยุ่น (Viscoelastic liquid) ภายใต้ช่วงกระแสไฟฟ้าวิกฤต 50-200 โวลต์ต่อมิลลิเมตร (Critical electric field strength, E_c) และเมื่อความเข้มข้นอนุภาคพอลิอะนิลีนเพิ่มขึ้นทำให้ความเป็นของเหลวยืดหยุ่นลดลง นอกจากนี้ค่ามอดูลัสสะสม

(Storage modulus, G') และค่ามอดุลัสสูญเสีย (Loss modulus, G'') เพิ่มขึ้นเมื่อความแรงกระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นถึง 2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร

1.4 วัตถุประสงค์

- 1.4.1 เพื่อศึกษาการเตรียมร่างแหพอลิเมอร์แบบแทรกสอดนำไฟฟ้าได้ของพอลิธีโอฟิน/ไดอิลิกทริกอีลาสโตเมอร์
- 1.4.2 เพื่อศึกษาการตอบสนองเชิงกลไฟฟ้าของร่างแหพอลิเมอร์แบบแทรกสอดนำไฟฟ้าได้
- 1.4.3 เพื่อศึกษากลไกการตอบสนองเชิงกลไฟฟ้าของร่างแหพอลิเมอร์แบบแทรกสอดนำไฟฟ้าได้

บทที่ 2
การทดลอง

2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

ตาราง 2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทที่ผลิต	รุ่น
เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spaectrometer, FTIR)	Perkin Elmer Co. Ltd	RX59943
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)	JEOL	JSM-5910LV
อุปกรณ์วัดการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า (Bending response test)	CUSTOM-BUILT	-
เครื่องรีโอมิเตอร์ (Melt rheometer)	Rheometric Scientific, Inc	ARES
เครื่องจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (DC power supply)	Hipotronic	SERIES HIPOT TESTER
เครื่องวัดขนาดอนุภาค (Particle size analyzer)	Malvern Instruments Ltd.	Mastersizer S
เครื่องอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy)		
เครื่องวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเนื่องจากความร้อน (Thermogravimetric analyser, TGA)	Rigaku	TG 8120
อุปกรณ์วัดค่าการนำไฟฟ้า (Two-point probe meter)	CUSTOM-BUILT	-
เครื่องวัดความหนาแบบดิจิตอล (Digital thickness gage)	MITUTOYO	547-400
ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum oven)	YAMATO	DP22
ตะแกรงร่อนมาตรฐาน	-	-

2.2 สารเคมีและวัสดุ

ตาราง 2.2 สารเคมีและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง

ชื่อสารเคมีและวัสดุ	สูตรเคมี	เกรด	บริษัท
ทีโอฟินมอนอเมอร์ (Thiophene monomer)	C_2H_2S	AR	Fluka
เฟอริกคลอไรด์ (Ferric III chloride)	$FeCl_3$	AR	Carlo Erba
คลอโรฟอร์ม (Chloroform)	$CHCl_3$	AR	Analar Normapus
โทลูอีน (Toluene)	$C_6H_5CH_3$	AR	
เมทานอล (Methanol)	CH_3OH	AR	Lab-Scan
เตตระออร์โทซิลิเกต (Tetraorthosilicate)	$Si(OC_2H_5)_4$	AR	Carlo Erba
ไดบิวทิลไดรูเลต (Dibutyl diluarate)	$C_{32}H_{64}O_4Sn$	AR	Aldrich
พอลิไดเมทิลซิลอกเซน (Polydimethyl siloxane, PDMS), hydroxyl terminated	C_2H_6OSi	AR	Aldrich
สไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (Styrene-isoprene-styrene triblockcopolymer, SIS), 14 %wt. styrene	-	AR	Aldrich
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA)		Comm.	Shin-Etsu Chemical
กลูตาราลดีไฮด์ (Glutaraldehyde, GA)		Tech.	Fluka

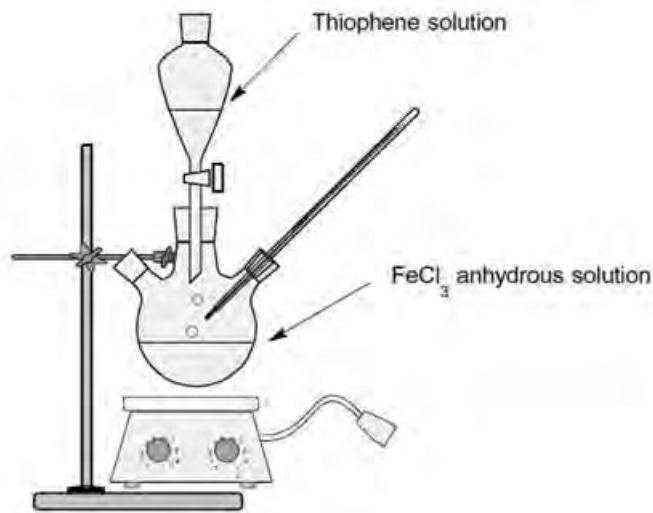
2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์พอลิทีโอฟิน

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์พอลิทีโอฟินด้วยวิธี Chemical oxidative polymerization ที่สภาวะการสังเคราะห์ คือ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสภายใต้การกวนเป็นเวลา 9.5 ชั่วโมง โดยมีวิธีสังเคราะห์ดังนี้

เตรียมสารละลาย Iron(III) chloride anhydrous, $FeCl_3$ 0.9 โมล (145.99 กรัม) ในคลอโรฟอร์ม 800 มิลลิลิตร ในขวดก้นกลมชนิดสามคอ และควบคุมอุณหภูมิสารละลาย Iron(III) chloride anhydrous ที่ 40 องศาเซลเซียส โดยใช้อ่างซิลิโคน จากนั้นเตรียมสารละลายมอนอเมอร์ทีโอฟิน 0.3 โมล (24.60 กรัม) ในคลอโรฟอร์ม 100 มิลลิลิตร ในกรวยแยกขนาด 500 ลูกบาศก์เซนติเมตร จากนั้นทำการหยดสารละลายมอนอเมอร์ทีโอฟินลงในสารละลาย Iron(III) chloride anhydrous แบบหยดต่อหยด ดังแสดงในรูป 2.1 โดยใช้เวลานาน 3 ชั่วโมง พร้อมกวนสารผสม

ตลอดเวลา เมื่อครบ 3 ชั่วโมงหลังการหยดสารละลายมอนอเมอร์ทีโอฟิน ทำการกวนสารผสมต่อเป็นเวลา 9.5 ชั่วโมง และควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่ 40 องศาเซลเซียส เมื่อครบ 9.5 ชั่วโมง ทำการปรับอุณหภูมิสารผสมให้เท่ากับอุณหภูมิห้อง แล้วเติมเมทานอล 800 มิลลิลิตรลงในสารผสมเพื่อหยุดปฏิกิริยา พร้อมกวนสารผสมต่อนาน 1.5 ชั่วโมง กรองสารด้วย Buchner suction funnel แล้วนำตะกอนไปอบในเตาอบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการบดและคัดขนาดด้วยตะแกรงร่อน ก่อนนำไปเตรียมฟิล์มฟิล์มคอมโพสิต



รูป 2.1 การสังเคราะห์พอลิทีโอฟิน

2.3.2 การโด๊ปพอลิทีโอฟิน

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการโด๊ปพอลิทีโอฟินด้วยสารโด๊ปประเภทกรดชนิดไฮโดรคลอริกและเปอร์คลอริก โดยมีขั้นตอนการโด๊ป ดังนี้

ซึ่งพอลิทีโอฟินที่สังเคราะห์ได้ 1 กรัม (จำนวนโมลทีโอฟิน ประมาณ 0.0119 โมล) แล้วเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.119 M สำหรับการโด๊ปที่มีอัตราส่วนการโด๊ป (Degree of doping) ซึ่งกำหนดเป็นอัตราส่วนระหว่างจำนวนโมลของมอนอเมอร์ต่อจำนวนโมลของกรด (N_M/N_A) เท่ากับ 1:2.5 จากนั้นแช่ผงพอลิทีโอฟินในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นดังกล่าว เป็นเวลา 12 ชั่วโมงและกวนสารผสมทุกๆ 6 ชั่วโมง จากนั้นกรองพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโด๊ปแล้วด้วย Buchner suction funnel และนำผงพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโด๊ปด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นต่างๆ ไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง สำหรับการโด๊ปด้วยกรดเปอร์คลอริกสามารถเตรียมได้ตามวิธีดังกล่าว จากนั้นทำการบดและคัดขนาดด้วยตะแกรงร่อน ก่อนนำไปเตรียมฟิล์มคอมโพสิต

2.3.3 การเตรียมฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิเมอร์

- ฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไดเมทิลไซลอกเซน (PTh/PDMS composite)

การเตรียมฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไดเมทิลไซลอกเซนทำได้โดยการเตรียมสารละลายผสมเตตระเอทิลอโทซิลิเกตและพอลิไดเมทิลไซลอกเซน โดยให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเตตระเอทิลอโทซิลิเกตและพอลิไดเมทิลไซลอกเซน เท่ากับ 0.053 (เตตระเอทิลอโทซิลิเกต 0.17 กรัม และพอลิไดเมทิลไซลอกเซน 1.40 กรัม) ในจานเพาะเชื้อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 เซนติเมตร แล้วผสมผงพอลิทีโอฟินลงในสารละลายผสมเตตระเอทิลอโทซิลิเกตและพอลิไดเมทิลไซลอกเซน โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของพอลิทีโอฟินในช่วง 0-30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จากนั้นจึงหยดตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินไดออกไซด์ 1 หยด แล้วกวนสารละลายผสมในจานเพาะเชื้อให้เข้ากัน แล้วนำจานเพาะเชื้อไปอบในเตาอบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- ฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PTh/PVA composite)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ตามวิธีของ Costa-Júnior และคณะ ซึ่งได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับไคโตซาน โดยมีวิธีการเตรียม ดังนี้

การเตรียมฟิล์มคอมโพสิตระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และพอลิทีโอฟิน ทำได้โดยการละลายไคโตซานในน้ำปราศจากอ็อกโซน โดยกำหนดอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไคโตซานและน้ำปราศจากอ็อกโซนเท่ากับ 0.01 (ไคโตซาน 2.5 กรัม และน้ำปราศจากอ็อกโซน 250.0 กรัม) และเติมกรดอะซิติก โดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างกรดอะซิติกและน้ำปราศจากอ็อกโซนเท่ากับ 0.02 (กรดอะซิติก 5 มิลลิลิตรและน้ำปราศจากอ็อกโซน 250.0 มิลลิลิตร) ทำการกวนสารละลายตลอดเวลาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในน้ำปราศจากอ็อกโซน โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างผงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และน้ำปราศจากอ็อกโซนเท่ากับ 0.1 (ผงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 10.0 กรัม และน้ำปราศจากอ็อกโซน 100.0 กรัม) และควบคุมอุณหภูมิสารละลายที่ 75 องศาเซลเซียส พร้อมกวนสารละลายตลอดเวลาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นผสมสารละลายไคโตซานและสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และเติมผงพอลิทีโอฟินลงในสารละลายผสมที่เตรียมได้ โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของพอลิทีโอฟินทั้งที่ไม่ผ่านการโดปและผ่านการโดปด้วยสารโดปกรด เท่ากับ 5, 10, 15 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ จากนั้นเติมกลูตาโรลดีไฮด์จำนวน 3 หยด คนผสมให้เข้ากัน แล้วเทสารละลายผสมที่เตรียมได้ลงในจานเพาะเชื้อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 เซนติเมตร แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

- ฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟีน/สไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน (PTh/SIS composite)

การเตรียมฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟีน/สไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ มีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

ละลายพอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ในตัวทำละลายโทลูอีน โดยใช้อัตราส่วนระหว่างโทลูอีนและพอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากับ 30 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ที่อุณหภูมิห้อง แล้วกวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำผงพอลิไทโอฟีนที่ผ่านการคัดขนาดแล้วมาเติมลงในสารละลาย SIS โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของพอลิไทโอฟีน เท่ากับ 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แล้วกวนผสมอีกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเทสารละลายผสมลงในจานเพราะเชื้อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8.5 เซนติเมตร แล้วนำไปอบในเตาอบสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.3.4 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของพอลิไทโอฟีน

- ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (Fourier transform spectroscopy, FTIR)

เพื่อเป็นการยืนยันความถูกต้องของการสังเคราะห์พอลิไทโอฟีน จึงทำการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของพอลิไทโอฟีนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี ซึ่งทำให้สามารถทราบหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ในพอลิไทโอฟีนที่สังเคราะห์ได้และพอลิไทโอฟีนที่ผ่านการโดปด้วยกรดทั้งสองชนิด โดยการวิเคราะห์สามารถทำได้ดังนี้

เตรียมผงพอลิไทโอฟีน 1-2 มิลลิกรัมที่บดละเอียดและอบไล่ความชื้นแล้ว ผสมกับโปแตสเซียมโบรไมด์ (KBr) 100-200 มิลลิกรัมในโกร่งแล้วบดผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นบรรจุผงพอลิไทโอฟีนและ KBr ลงในแม่พิมพ์ (Mold) ของเครื่องอัดแท่งโดยใช้แรงอัดที่ความดัน 12 ตัน แล้วคงค่าแรงอัดนี้ไว้ 3-4 นาที จากนั้นใส่แผ่นตัวอย่างที่อัดได้ลงในช่องใส่สารตัวอย่าง (Disc holder) แล้วนำไปบันทึก IR spectrum สำหรับพอลิไทโอฟีนที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดเปอร์คลอริก ก็สามารถทำการวิเคราะห์ได้เช่นเดียวกัน โดยการเตรียมสารตัวอย่างด้วยวิธีดังกล่าว

- อัลตราไวโอเลต-วิชิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy)

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของพอลิไทโอฟีน โดยใช้เทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิชิเบิล สเปกโทรสโกปี ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้วิเคราะห์และศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลของสาร ซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันในสาร โดยใช้หลักการการดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิชิเบิล สารนั้นจะดูดกลืนแสงทำให้เกิดมีการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (Electronic transition) ณ ความยาวคลื่นต่างๆ โดยมีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้

ละลายพอลิไทโอฟีนในตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (Dimethylformamide, DMF) จากนั้นบรรจุสารละลายในเซลล์บรรจุสารตัวอย่างประมาณ 3 มิลลิเมตร ทำการตั้งสภาวะการทดสอบของเครื่องทดสอบ โดยเลือกช่วงค่าการดูดกลืนแสงและใช้หลอดทั้งสแตนเป็นตัวกำเนิดแสง

- สัณฐานวิทยา (Morphology test)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของพอลิไอพีนที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) โดยการทดสอบทำได้โดยนำอนุภาคพอลิไอพีนติดลงบน Stub จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทอง โดยทำการบรรจุ Stub ในช่องใส่ชิ้นทดสอบ เปิดปั๊มสุญญากาศ และตั้งระยะเวลาเคลือบที่ 150 วินาที จากนั้นหาตำแหน่งของอนุภาคพอลิไอพีนที่ต้องการถ่ายภาพ ปรับความชัดเจน ความละเอียด และความสว่าง เมื่อได้ตำแหน่งที่ต้องการและภาพที่เหมาะสมแล้วจึงทำการถ่ายภาพ เพื่อนำภาพถ่ายที่ได้มาวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและการกระจายตัวของพอลิไอพีน

- การวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Particle size analysis)

การวิเคราะห์หาขนาดอนุภาค ทำโดยการทดสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์หาขนาดอนุภาค (Particle size analyzer) ซึ่งอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์ที่ตกกระทบบนอนุภาค หากอนุภาคมีขนาดใหญ่มุมการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์จะแคบ และถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กมุมการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์จะกว้าง การเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์ดังกล่าวจะถูกวัดด้วยหัวตรวจวัดของเครื่องวิเคราะห์หาขนาดอนุภาค ซึ่งการวัดขนาดอนุภาคจะใช้ไอโซโฟพานอลเป็นตัวกลางในการกระจายตัวของวัสดุ โดยมีขั้นตอนในการวิเคราะห์ ดังนี้

นำพอลิไอพีนที่สังเคราะห์ได้ไปบดด้วยครกบดสารแบบอะเกตแล้วร่อนผ่านตะแกรงขนาด 120 เมช จากนั้นนำพอลิไอพีนที่บดเป็นผงละเอียดมาร่อนผ่านตะแกรงร่อนขนาด 270 เมช อีกครั้ง แล้วนำพอลิไอพีนที่ผ่านตะแกรงร่อน 270 เมช ไปทำการวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง Particle size analyzer

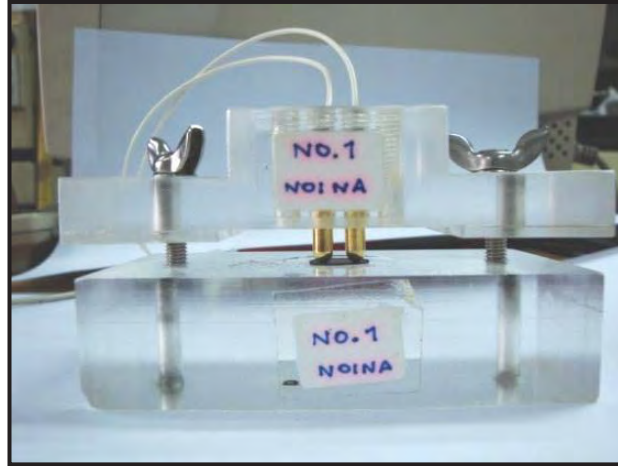
- การทดสอบสมบัติทางความร้อน

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิไอพีน ทำโดยการทดสอบด้วยเครื่องมือทดสอบการเปลี่ยนแปลงมวลเนื่องจากความร้อน (Thermogravimetric Analyser, TGA) ซึ่งการเตรียมตัวอย่างมีขั้นตอนดังนี้

ชั่งน้ำหนักพอลิไอพีนประมาณ 5-10 มิลลิกรัมใส่ลงในภาตแพลตตินัม แล้วนำภาตไปแขวนไว้ที่เครื่อง TGA เครื่องจะทำการชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างและบันทึกค่า หลังจากนั้นก็เริ่มให้ความร้อนกับสารตัวอย่างที่อุณหภูมิเริ่มต้น 30 องศาเซลเซียส จนกระทั่งถึงอุณหภูมิสุดท้าย 800 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เครื่องจะทำการบันทึกน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจนออกมาเป็นเทอร์มोगราม แล้ววิเคราะห์หาอุณหภูมิที่สารตัวอย่างเริ่มสลายตัว และอุณหภูมิที่สารตัวอย่างสลายตัวหมด

- การทดสอบค่าการนำไฟฟ้า

งานวิจัยนี้ได้ทำการหาค่าการนำไฟฟ้าของพอลิไทโอฟีน โดยใช้อุปกรณ์วัดค่าการนำไฟฟ้า (Two-point probe meter) แสดงดังรูป 2.2 ซึ่งการเตรียมตัวอย่างและการทดสอบมีขั้นตอนดังนี้



รูป 2.2 อุปกรณ์วัดค่าการนำไฟฟ้าแบบ Two-point probe

บดพอลิไทโอฟีนประมาณ 0.50 กรัมให้เป็นผงละเอียด แล้วนำผงพอลิไทโอฟีนไปอัดขึ้นรูปให้เป็นแผ่น (Disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $\frac{1}{2}$ นิ้ว ด้วยเครื่องกดอัดแบบไฮดรอลิก (Hydraulic press) โดยใช้แรงอัด 5 ตัน เป็นเวลา 4 นาที นำแผ่นขึ้นทดสอบวางบนแท่นวางขึ้นทดสอบของเครื่องวัดความหนา (Thickness gauge) แล้วใช้เข็มของเครื่องวัดสัมผัสบริเวณต่างๆ ของชั้นทดสอบประมาณ 3 ตำแหน่ง บันทึกผล และคำนวณหาค่าเฉลี่ยของความหนาของชั้นทดสอบ จากนั้นนำแผ่นขึ้นทดสอบวางบนแท่นวางขึ้นทดสอบของเครื่อง Two-point probe ณ สภาวะบรรยากาศ หาช่วง Linear regime (ความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์เป็นเส้นตรงตามกฎของโอห์ม) ของชั้นทดสอบ โดยให้ความต่างศักย์แก่ชั้นทดสอบแล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าด้วยเครื่อง Multimeter จากนั้นให้ความต่างศักย์ในช่วง Linear regime แก่ชั้นทดสอบแล้ววัดค่ากระแสไฟฟ้าแล้วคำนวณค่าการนำไฟฟ้าของชั้นทดสอบจากสมการ (2.1)

$$\sigma = \frac{L}{K \times V \times t} \quad (2.1)$$

เมื่อ σ = ค่าการนำไฟฟ้าจำเพาะ (S/cm)

I = ค่ากระแสไฟฟ้า (A)

K = ค่าคงที่ของ probe

V = ความต่างศักย์ (V)

t = ความหนาของชั้นทดสอบ (cm)

2.3.5 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิเมอร์

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมโพสิตที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด การทดสอบทำได้โดยนำฟิล์มคอมโพสิตติดลงบน Stub จากนั้นนำไปเคลือบด้วยทอง โดยทำการบรรจุ Stub ในช่องใส่ชิ้นทดสอบ เปิดปั๊มสุญญากาศ และตั้งระยะเวลาเคลือบที่ 150 วินาที จากนั้นหาตำแหน่งของฟิล์มคอมโพสิตที่ต้องการถ่ายภาพ ปรับความชัดเจน ความละเอียด และความสว่าง เมื่อได้ตำแหน่งที่ต้องการและภาพที่เหมาะสมแล้วจึงทำการถ่ายภาพ เพื่อนำภาพถ่ายที่ได้มาวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มคอมโพสิต

- การทดสอบสมบัติเชิงไฟฟ้ากล (Electromechanical properties test)

สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงไฟฟ้ากลของฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิเมอร์ได้ทำการศึกษาใน 2 ลักษณะ ได้แก่ การศึกษากระแสวิทยาภายใต้สนามไฟฟ้า (Electrorheological properties) และพฤติกรรมไดอิเล็กโตรโฟรีติก (Dielectrophoretic behavior) หรือการโค้งงอของฟิล์มคอมโพสิต โดยการศึกษากระแสวิทยาภายใต้สนามไฟฟ้า (Electrorheology) โดยการศึกษาสามารถทำได้โดยการเตรียมชิ้นทดสอบที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร หนา 0.5-1.0 มิลลิเมตร แล้วนำชิ้นทดสอบไปวางระหว่างแผ่นอิเล็กโทรดที่ยึดติดบนแท่นวางชิ้นทดสอบแบบ Plate and plate ของเครื่องรีโอมิเตอร์ ซึ่งเชื่อมต่อกับแหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าแบบกระแสตรง (DC power supply) แล้วเคลื่อนแผ่นอิเล็กโทรดทั้งสองให้ประกบกับชิ้นทดสอบ จากนั้นทำการตั้งสภาวะของเครื่องรีโอมิเตอร์ โดยกำหนดความถี่ในการทดสอบ เท่ากับ 0.1-100 รอบต่อวินาที และอุณหภูมิในการทดสอบ เท่ากับ 25 องศาเซลเซียส โดยทำการปรับเปลี่ยนความแรงสนามไฟฟ้าในช่วง 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร ซึ่งค่าที่ได้จากการทดสอบจะแสดงในรูปของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus, G') ซึ่งแสดงสภาพความเป็นของแข็ง และค่ามอดูลัสการสูญเสีย (Loss modulus, G'') แสดงสภาพการเป็นของเหลวของวัสดุ โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้ากลของพอลิเมอร์ผสม โดยการศึกษาการตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ (1.4)

สำหรับการทดสอบการโค้งงอของฟิล์มคอมโพสิตภายใต้สนามไฟฟ้า ทำให้สามารถทราบถึงความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ผสม โดยการศึกษาสามารถทำได้โดยการเตรียมชิ้นทดสอบขนาดกว้าง ประมาณ 2.0-2.2 มิลลิเมตร ยาวประมาณ 15-20 มิลลิเมตร หนา 0.3-0.7 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นทดสอบมายึดด้วยแท่นจับยึดของอุปกรณ์ทดสอบการโค้งงอภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วยขั้วทองแดง 2 แผ่นที่ต่อกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรง โดยขั้วทองแดงทั้งสองจะจุ่มในน้ำมันซิลิโคนที่มีความหนืด 100 เซนติสโตรก (cSt) จากนั้นจึงทำการให้สนามไฟฟ้าที่มีความแรงในช่วง 0-700 โวลต์ต่อมิลลิเมตร พร้อมกับบันทึกการเปลี่ยนแปลงของชิ้นทดสอบด้วยกล้องวิดีโอ แล้ววัดมุมการโค้งงอของชิ้นทดสอบโดยใช้โปรแกรม Scion image ซึ่งมุมการโค้งงอสามารถคำนวณได้จากสมการ (1.5)

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มคอมโพสิตนำไฟฟ้าระหว่างพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดพอลิทีโอฟินและพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ พอลิไดเมทิลไซลอกเซน พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยทำการสังเคราะห์พอลิทีโอฟินด้วยวิธี Chemical oxidative polymerization โดยใช้ Iron (III) chloride เป็นตัวออกซิไดซ์ จากนั้นทำการโอบพอลิทีโอฟินด้วยสารโอบประเภทกรดที่อัตราส่วนการโอบ (อัตราส่วนจำนวนโมลของมอนอเมอร์ต่อจำนวนโมลของกรด, N_M/N_A) เท่ากับ 1:2.5 และได้ศึกษาสมบัติทางเคมีและลักษณะเฉพาะของพอลิทีโอฟินที่สังเคราะห์ได้และพอลิทีโอฟินผ่านการโอบ แล้วจึงเตรียมฟิล์มคอมโพสิตและศึกษาสมบัติเชิงกายภาพ สัณฐานวิทยา และสมบัติเชิงไฟฟ้ากลของฟิล์มคอมโพสิต ซึ่งผลการทดลองเป็นดังนี้

3.1 ลักษณะของพอลิทีโอฟินและพอลิทีโอฟินที่โอบด้วยกรด

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์พอลิทีโอฟินด้วยวิธี Chemical oxidative polymerization ในสารละลายคลอโรฟอร์ม โดยใช้ Iron (III) chloride เป็นตัวออกซิไดซ์ ควบคุมสภาวะการสังเคราะห์ดังนี้ อุณหภูมิขณะทำการสังเคราะห์ เท่ากับ 40 องศาเซลเซียสและทำการกวนสารผสมตลอดเวลาเป็นเวลา 9.5 ชั่วโมง จากนั้นทำการโอบพอลิทีโอฟินที่สังเคราะห์ได้ด้วยสารโอบประเภทกรดชนิดไฮโดรคลอริกและเปอร์คลอริกเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยกวนสารผสมทุกๆ 6 ชั่วโมง และทำการอบพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโอบแล้วที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ลักษณะพอลิทีโอฟินและพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโอบด้วยกรดแสดงดังรูป 3.1-3.3

3.1.1 พอลิทีโอฟิน

พอลิทีโอฟินที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีน้ำตาลเข้ม-ดำ อนุภาคมีขนาดเล็ก และมีลักษณะฟูเล็กน้อย ดังรูป 3.1



รูป 3.1 พอลิทีโอฟินที่สังเคราะห์ได้

3.1.2 พอลิทีโอฟินที่โดปด้วยกรด

ลักษณะของพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดเปอร์คลอริกแสดงดังรูป 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ โดยพบว่าพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดทั้งสองชนิดมีลักษณะเป็นผงละเอียด มีสีดำ อนุภาคมีขนาดเล็ก และมีลักษณะฟู โดยพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดเปอร์คลอริกจะมีความฟูเพิ่มขึ้นมากกว่าพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริก



รูป 3.2 พอลิทีโอฟินโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่อัตราส่วนการโดป N_M/N_A เท่ากับ 1:2.5



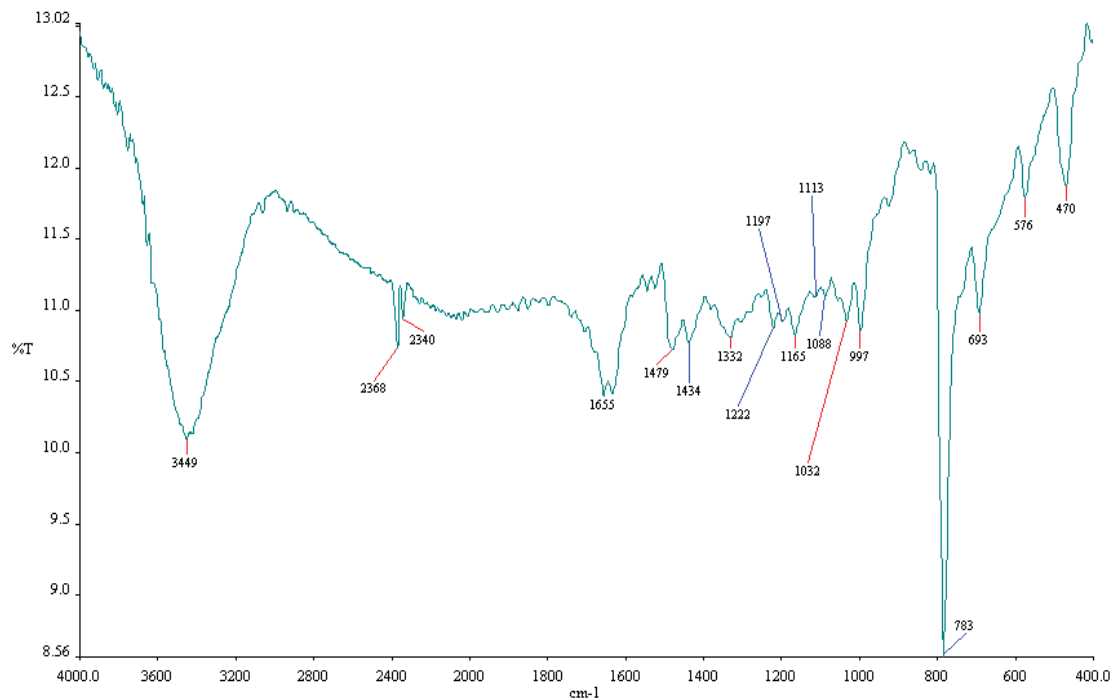
รูป 3.3 พอลิทีโอฟินโดปด้วยกรดเปอร์คลอริกที่อัตราส่วนการโดป N_M/N_A เท่ากับ 1:2.5

3.2 การวิเคราะห์สมบัติของพอลิทีโอฟินและพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดป

หลังการสังเคราะห์และการโดปพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดพอลิทีโอฟิน ได้นำพอลิทีโอฟินและพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดไปทำการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพ ซึ่งผลการทดลองเป็นดังนี้

3.2.1 ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FTIR Spectroscopy) [16]

การวิเคราะห์ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทรสโกปีของพอลิทีโอฟินและพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดเปอร์คลอริก ใช้เทคนิค KBr disc ในการเตรียมสารตัวอย่าง และทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น 4000 - 400 นาโนเมตร อินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิทีโอฟินแสดงดังรูป 3.4 โดยความยาวคลื่นช่วงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิทีโอฟินแสดงดังตาราง 3.1



รูป 3.4 FT-IR สเปกตรัมของพอลิทีโอฟิน

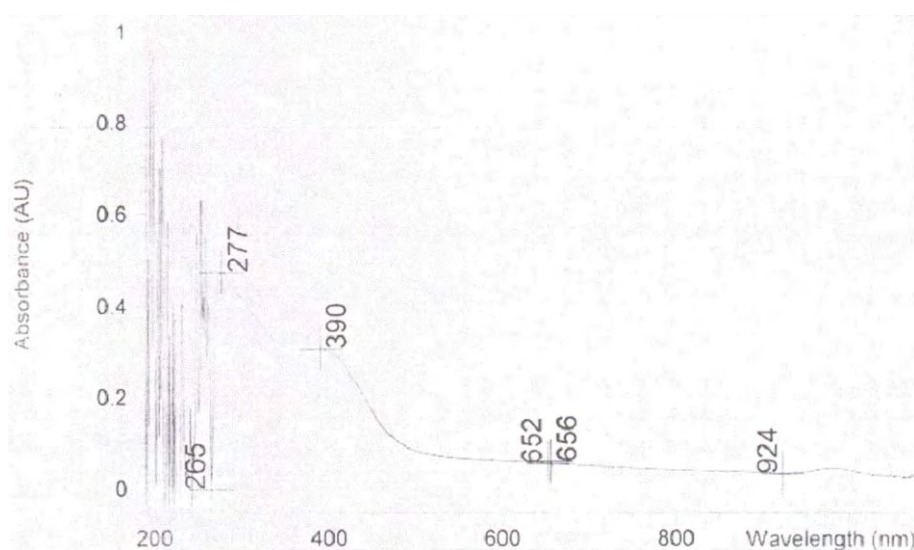
ตาราง 3.1 ความยาวคลื่นช่วงการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพอลิทีโอฟิน

การเปลี่ยนแปลง	ความยาวคลื่น (cm^{-1})		
	PTh	HCl-PTh	HClO ₄ -PTh
C-C bending vibration	787	785	792
C-C stretching vibration ของ α -coupled ของพอลิทีโอฟิน	1219	1220	1218
C-H stretching vibration	1367	1367	1367
C=C stretching vibration ของวงแหวนทีโอฟิน	1739	1739	1739

จากตาราง 3.1 พบว่า สเปกตรัมช่วงอินฟราเรดของพอลิทีโอฟิน เกิดพีคของ C-C Bending vibration ในช่วง 787 cm^{-1} , C-C Stretching vibration ของ α -coupled ของพอลิทีโอฟินในช่วง 1219 cm^{-1} , C-H stretching vibration ที่ 1367 cm^{-1} , C=C stretching vibration ของวงแหวนทีโอฟินในช่วง 1739 cm^{-1} สำหรับพอลิทีโอฟินโดยดัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดเปอร์คลอริกก็เกิดพีคในช่วงใกล้เคียงกับพอลิทีโอฟิน

3.2.2 อัลตราไวโอเลต-วิชิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy)

การศึกษาสมบัติทางเคมีของพอลิทีโอฟินที่สังเคราะห์ได้โดยการศึกษาจากการดูดกลืนคลื่นแสง ณ ความยาวคลื่นต่างๆ ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลต-วิชิเบิล สเปกโทรสโกปี (UV-Visible spectroscopy) ผลการทดสอบแสดงดังรูป 3.5

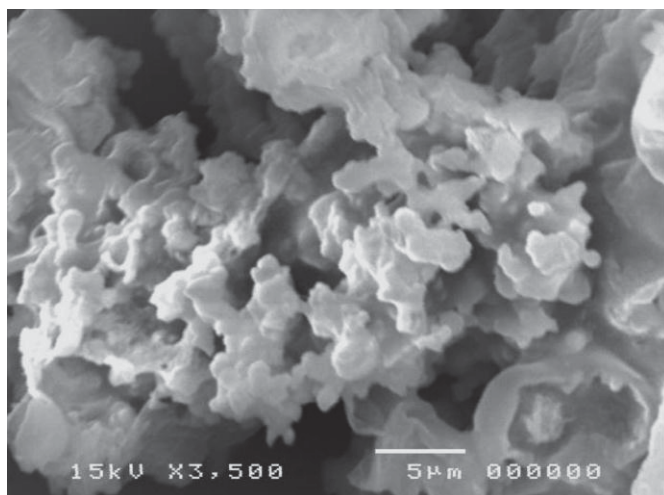


รูป 3.5 UV-Visible สเปกตรัมของพอลิทีโอฟิน

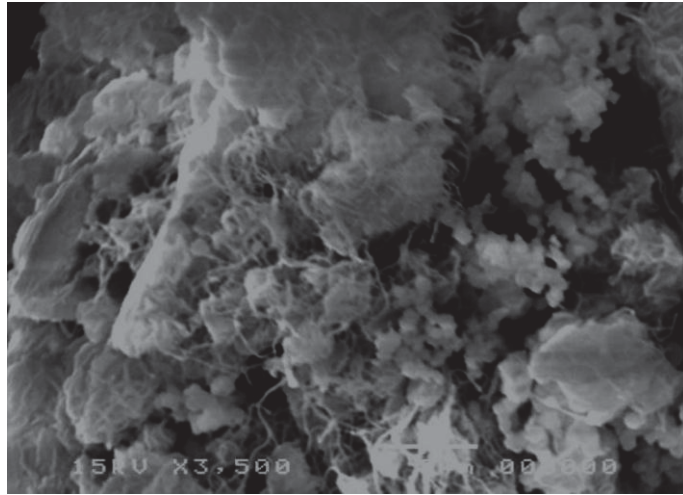
โดยทั่วไปพอลิไทโอฟีนเมื่อถูกคลื่นแสงช่วงยูวี-วิสิเบิล จะสามารถพบการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานสองแบบคือ แบบ $n-\pi^*$ และแบบ $\pi-\pi^*$ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจาก $n-\pi^*$ ใช้พลังงานต่ำกว่าการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานแบบ $\pi-\pi^*$ ทำให้ความยาวคลื่นของการเปลี่ยนแปลง $n-\pi^*$ มีความยาวคลื่นสูงกว่าการเปลี่ยนแปลงแบบ $\pi-\pi^*$ จากรูป 3.5 พบว่าสเปกตรัมช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลของพอลิไทโอฟีนเกิดพีคอยู่ในช่วง 277 nm และ 390 nm ซึ่งตรงกับ การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานแบบ $\pi-\pi^*$ ของไบไทโอฟีน (Bithiophene unit) และสายโซ่หลักพอลิเมอร์

3.2.3 สัณฐานวิทยาของพอลิไทโอฟีน [16]

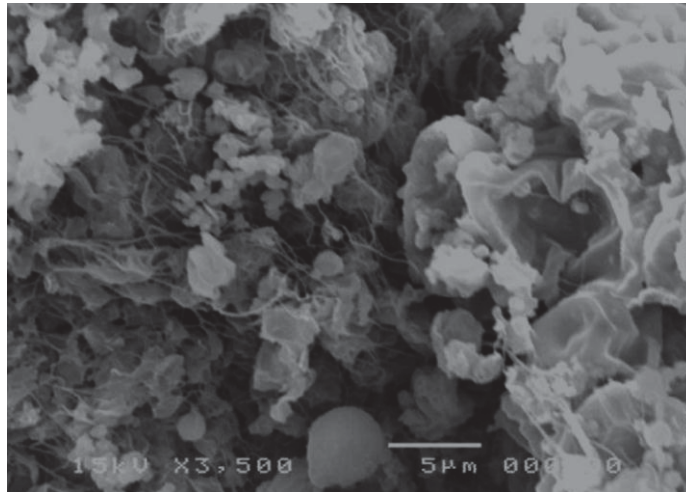
การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาและลักษณะทางกายภาพของพอลิไทโอฟีนสังเคราะห์ที่ 40 องศาเซลเซียส และพอลิไทโอฟีนที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดเปอร์คลอริกที่อัตราส่วนจำนวนโมลของมอนอเมอร์ไทโอฟีนต่อจำนวนโมลของกรด เท่ากับ 1:2.5 โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงดังรูป 3.6 ถึง 3.8



รูป 3.6 SEM ของพอลิไทโอฟีนที่สังเคราะห์ได้



รูป 3.7 SEM ของพอลิไธโอฟีนโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่อัตราส่วนการโดป 1:2.5



รูป 3.8 SEM ของพอลิไธโอฟีนโดปด้วยกรดเปอร์คลอริกที่อัตราส่วนการโดป 1:2.5

จากรูป 3.6 พบว่าอนุภาคพอลิไธโอฟีนมีรูปร่างไม่แน่นอน มีการกระจายขนาดของอนุภาค โดยอนุภาคมีขนาดไม่สม่ำเสมอ มีการเกาะกลุ่มของอนุภาค สำหรับพอลิไธโอฟีนที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกและกรดเปอร์คลอริก จากรูป 3.7 และ 3.8 พบว่าอนุภาคพอลิไธโอฟีนที่ผ่านการโดปด้วยกรดทั้งสองชนิดมีขนาดและรูปร่างไม่แน่นอน มีการกระจายของอนุภาคเหมือนกับอนุภาคพอลิไธโอฟีนที่ไม่ผ่านการโดป แต่พอลิไธโอฟีนที่ผ่านการโดปด้วยกรดทั้งสองชนิดจะพบเส้นใยเล็กๆ (Fibrils) เชื่อมต่อระหว่างอนุภาคของพอลิไธโอฟีน

3.2.4 ค่าการนำไฟฟ้า

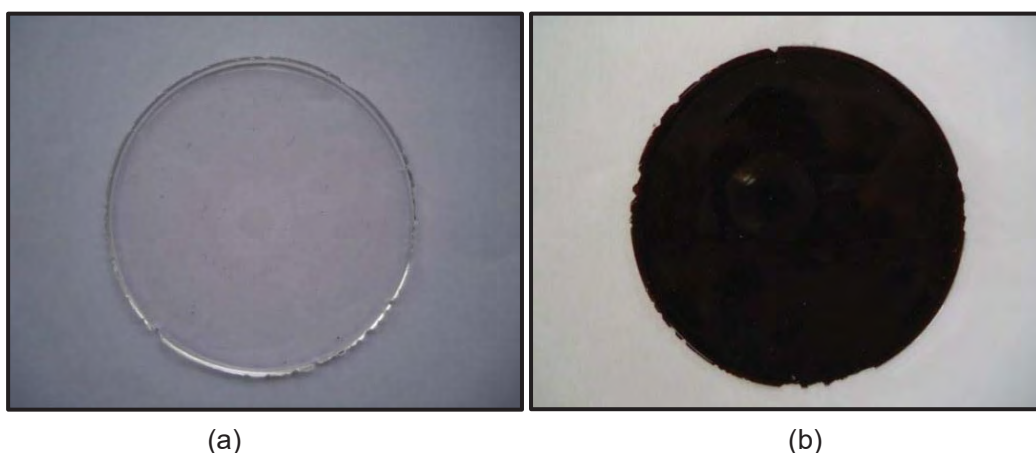
การวัดค่าการนำไฟฟ้า ณ สภาวะบรรยากาศของพอลิไทโอฟีนทำได้โดยการให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าในช่วง Linear regime และวัดค่ากระแสไฟฟ้าแล้วคำนวณหาค่าการนำไฟฟ้าของชั้นทดสอบจากสมการ 2.1 โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และค่าคงที่ของอุปกรณ์ (K) เท่ากับ และค่าคงที่ของอุปกรณ์ (K) เท่ากับ 5.768×10^{-5} ซึ่งพอลิไทโอฟีนที่สังเคราะห์ได้มีค่าการนำไฟฟ้า เท่ากับ 8.97×10^{-5} ซีเมนต่อเซนติเมตร

3.3 การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟีน/พอลิเมอร์

3.3.1 ลักษณะของฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟีน/พอลิเมอร์

- ฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟีน/พอลิไดเมทิลไซลอกเซน (PTh/PDMS)

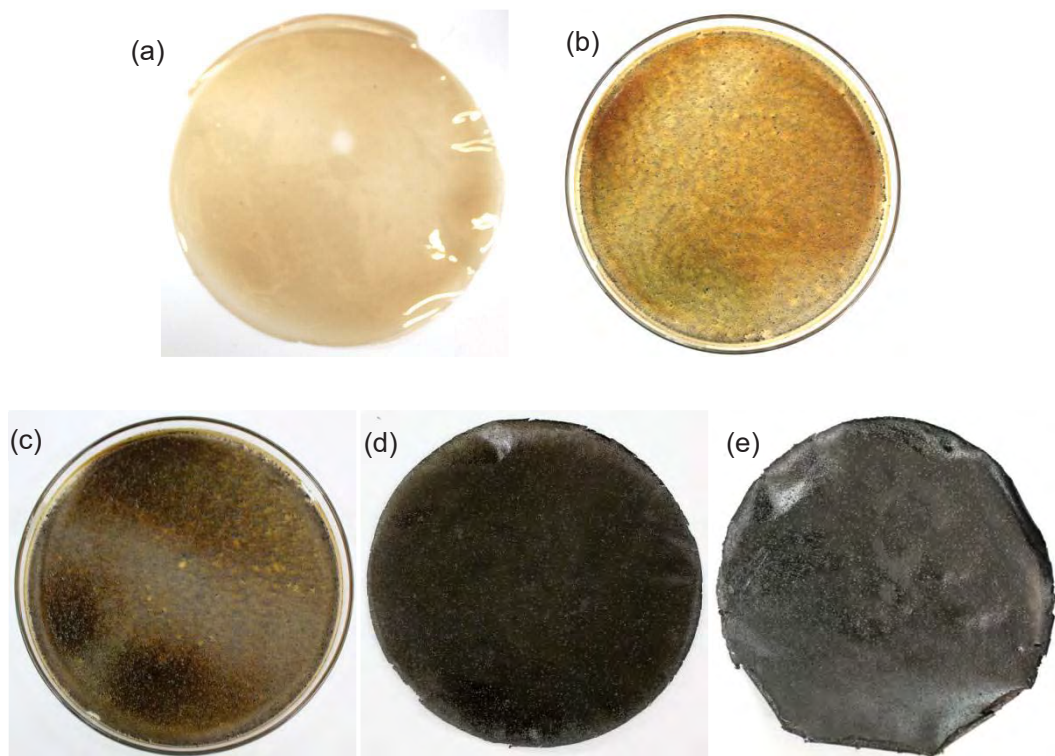
งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟีน/พอลิไดเมทิลไซลอกเซน โดยใช้เตตระเอทิลออลโทซิลิเกตเป็นตัวทำให้เกิดการเชื่อมขวางและไดบิวทิลทินไดลอเรทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเตตระเอทิลออลโทซิลิเกตและพอลิไดเมทิลไซลอกเซน เท่ากับ 0.053 และในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมนี้ได้ทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของอนุภาคพอลิไทโอฟีนทั้งพอลิไทโอฟีนที่ไม่ผ่านการโด๊ปและพอลิไทโอฟีนที่โด๊ปด้วยกรดในช่วง 0-30 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตร จากการเตรียมฟิล์มคอมโพสิตพบว่าฟิล์มคอมโพสิตที่มีความเข้มข้นของอนุภาคพอลิไทโอฟีนในช่วง 0-10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรนั้นสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้ แต่เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิไทโอฟีนเพิ่มขึ้นเป็น 15-30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร พบว่าไม่สามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของแผ่นฟิล์มได้ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณของอนุภาคพอลิไทโอฟีนเพิ่มมากขึ้น ทำให้สัดส่วนของพอลิไดเมทิลไซลอกเซนเมทริกซ์ลดลง จึงทำให้พอลิไดเมทิลไซลอกเซนไม่สามารถยึดเหนี่ยวกันไว้ได้ นอกจากนี้อนุภาคพอลิไทโอฟีนอาจไปขัดขวางการขวางของเตตระเอทิลออลโทซิลิเกตอีกด้วย ลักษณะฟิล์มพอลิไดเมทิลไซลอกเซนและฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟีน/พอลิไดเมทิลไซลอกเซน แสดงดังรูป 3.9



รูป 3.9 ลักษณะ (a) ฟิล์มพอลิไดเมทิลไซลอกเซน และ (b) ฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟีน/พอลิไดเมทิลไซลอกเซน

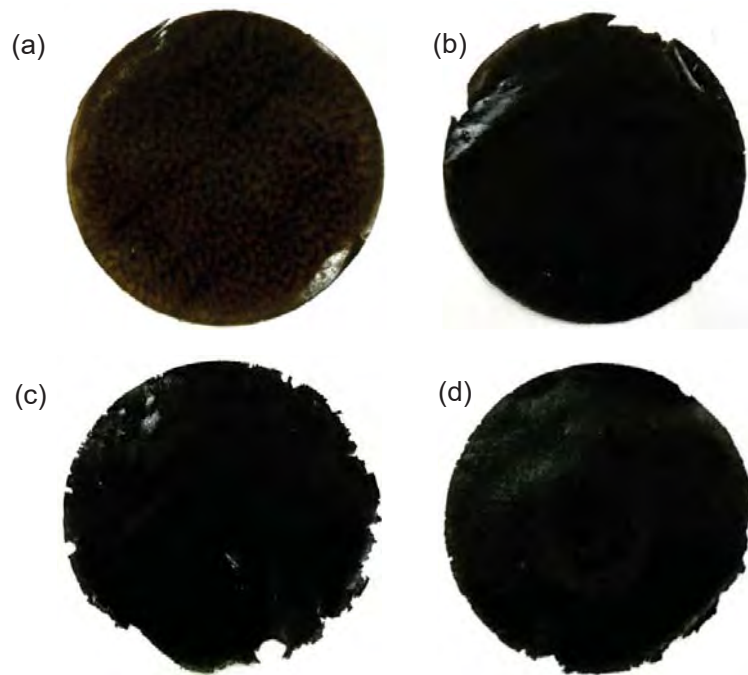
- ฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PTh/PVA)

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และทำการเติมไคโตซานเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นของฟิล์มคอมโพสิต โดยกำหนดให้อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และไคโตซาน เท่ากับ 75:25 และใช้กลูตารอลดีไฮด์เป็นตัวทำให้เกิดการเชื่อมขวาง โดยได้ทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของอนุภาคพอลิทีโอฟิน ในช่วง 5-30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการเตรียมฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พบว่าสามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของแผ่นฟิล์มได้ ดังแสดงในรูป 3.10 โดยฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์มีลักษณะผิวเรียบ เป็นมัน โปร่งใส มีสีเขียวอ่อน เหนียว ไม่เปราะ สามารถแกะออกจากแม่แบบได้ง่าย และฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ได้มีลักษณะไม่เรียบ เนื่องจากอนุภาคของพอลิทีโอฟินที่เติมลงไปแล้วเกิดการเกาะกลุ่มกันทำให้เกิดเป็นรอยนูนที่ผิว และเมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิทีโอฟินเพิ่มสูงขึ้น สีของฟิล์มคอมโพสิตจะมีสีเข้มขึ้นจนกลายเป็นสีดำและความมันวาวจะลดลง นอกจากนี้ฟิล์มคอมโพสิตยังมีความเปราะ และฉีกขาดง่ายมากขึ้นทำให้แกะออกจากแม่แบบได้ยากขึ้น

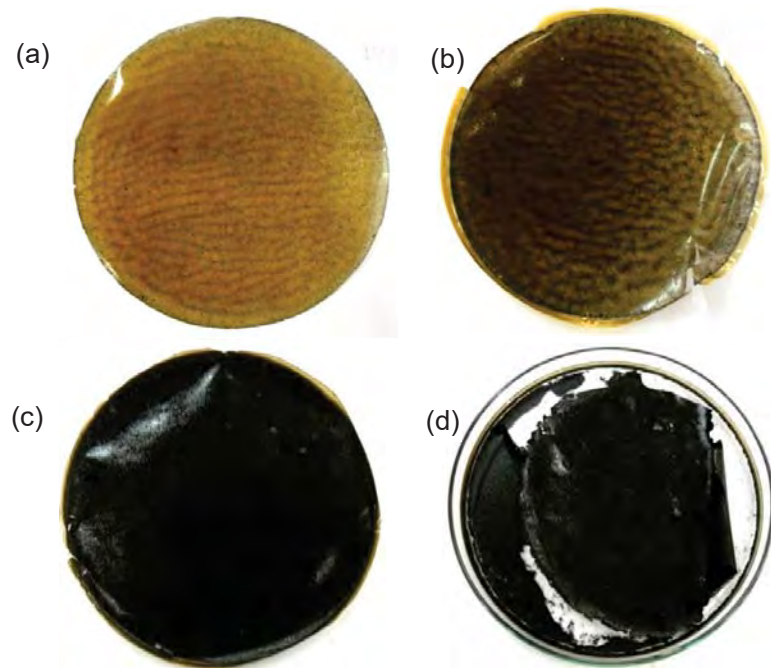


รูป 3.10 (a) ฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์-ไคโตซาน และฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟิน (b) 5, (c) 10, (d) 15 และ (e) 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

สำหรับลักษณะฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยสารโดปประเภทกรดชนิดไฮโดรคลอริกและเปอร์คลอริกแสดงดังรูป 3.11 และ 3.12 ตามลำดับ



รูป 3.11 ฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริก
(a) 5, (b) 10, (c) 15 และ (d) 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

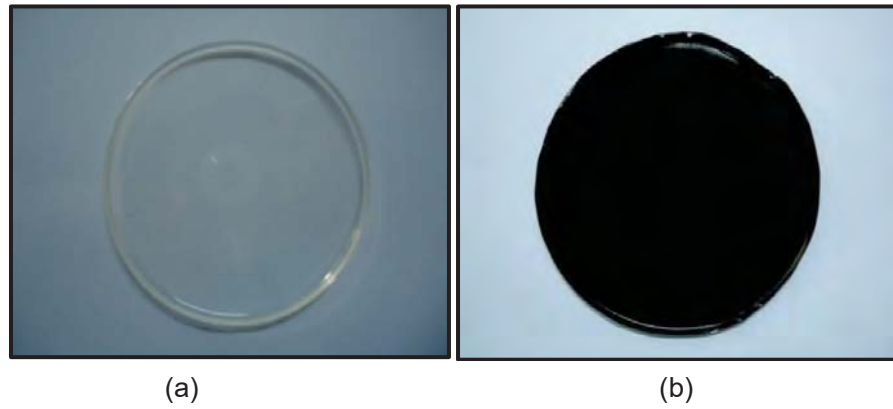


รูป 3.12 ฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดเปอร์คลอริก
(a) 5, (b) 10, (c) 15 และ (d) 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากรูป 3.11 และ 3.12 พบว่าฟิล์มคอมโพสิตพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่เติมพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดมีลักษณะ ผิวไม่เรียบ เนื่องจากอนุภาคของพอลิทีโอฟินที่เติมลงไปแล้วเกิดการเกาะกลุ่มกันทำให้เกิดเป็นรอยนูนที่ผิว ที่ความเข้มข้นต่ำๆ (5-10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) จะสามารถมองเห็นการกระจายตัวของอนุภาคในฟิล์มได้ชัดเจนแต่เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคมากขึ้น อนุภาคจะกระจายทั่วทั้งแผ่นฟิล์มคอมโพสิตจะมองเห็นเป็นเนื้อเดียวกันและเมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิทีโอฟินเพิ่มสูงขึ้นสีของฟิล์มคอมโพสิตจะมีสีเข้มขึ้นจนกลายเป็นสีดำและความมันวาวจะลดลง มีความเปราะ และนิยาดง่ายมากขึ้นทำให้แกะออกจากแม่แบบได้ยากขึ้น โดยฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกจะมีสีเข้มกว่าและมีความเหนียวมากกว่าที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดเปอร์คลอริก นอกจากนี้เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอนุภาค พอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดเปอร์คลอริกเป็น 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะแข็งเปราะ จนไม่สามารถลอกฟิล์มคอมโพสิตได้ ดังแสดงในรูป 3.12 (d) ทั้งนี้อาจเนื่องจากเมื่อปริมาณของอนุภาคพอลิทีโอฟินเพิ่มมากขึ้น ทำให้สัดส่วนของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เมทริกซ์ลดลง จึงทำให้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ไม่สามารถยึดเหนี่ยวกันไว้ได้ ประกอบกับอนุภาคพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดเปอร์คลอริกมีลักษณะฟูมากขึ้นและมีสภาพแข็งเกร็ง (Rigidity) เพิ่มขึ้นมากกว่าฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟินที่ผ่านการโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกทำให้ฟิล์มคอมโพสิตมีสมบัติที่แข็งเปราะมาก นอกจากนี้อนุภาคพอลิทีโอฟินอาจไปขัดขวางการเชื่อมขวางของกลูตาโรลดีไฮด์อีกด้วย

- ฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน (PTH/SIS)

การเตรียมฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ทำได้โดยละลายพอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ในตัวทำละลายโทลูอีนโดยใช้อัตราส่วนระหว่างโทลูอีนและพอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์เท่ากับ 30 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ที่อุณหภูมิห้อง แล้วกวนผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำผงพอลิทีโอฟินที่ผ่านการคัดขนาดแล้วมาเติมลงในสารละลายพอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน โดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของพอลิทีโอฟิน เท่ากับ 5, 10 และ 15 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร แล้วกวนผสมอีกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเทสารละลายผสมลงในจานเพราะเชื้อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8.5 เซนติเมตร แล้วนำไปอบในเตาอบสูญญากาศที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ลักษณะฟิล์มพอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีนและฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีนแสดงดังรูป 3.13

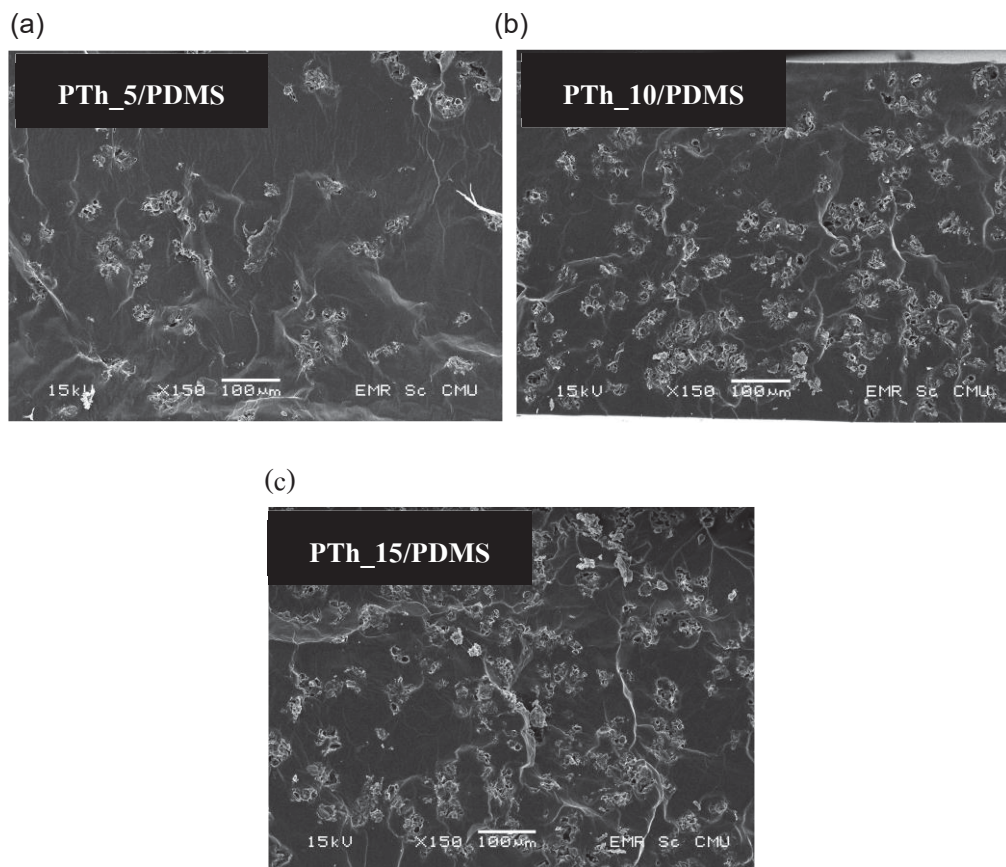


รูป 3.13 ลักษณะ (a) फिल्म SIS และ (b) फिल्मคอมโพสิต PTh/SIS

3.3.2 สัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟิน/พอลิเมอร์

- ฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟิน/พอลิไดเมทิลไซลอกเซน (PTh/PDMS)

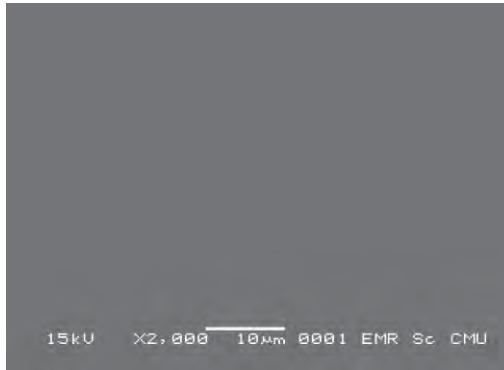
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยภาพถ่าย SEM ของฟิล์มคอมโพสิตแสดงดังรูป 3.14



รูป 3.14 SEM ฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS ที่เติมอนุภาคพอลิไทโอฟิน (a) 5, (b) 10 และ (c) 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

- ฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PTh/PVA)

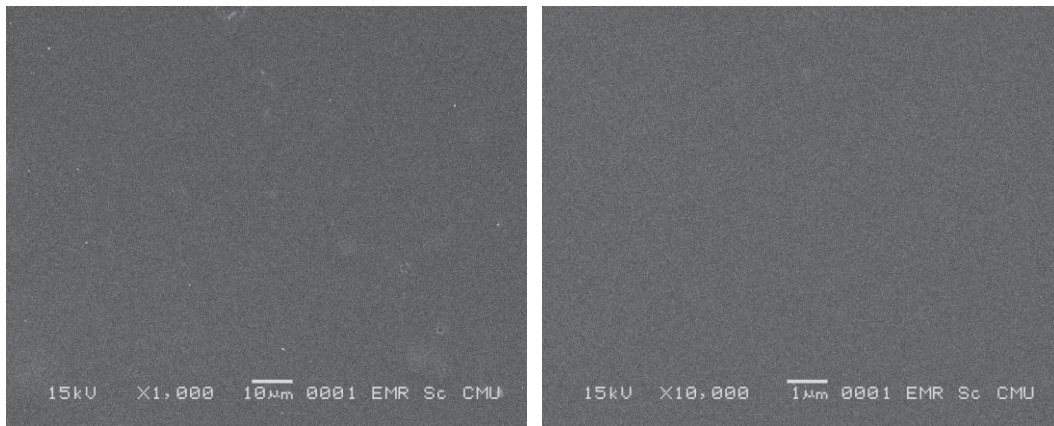
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมโพสิต PTh/PVA ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคล่องจูลทรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยภาพถ่าย SEM ของฟิล์มคอมโพสิตแสดงดังรูป 3.15-3.17



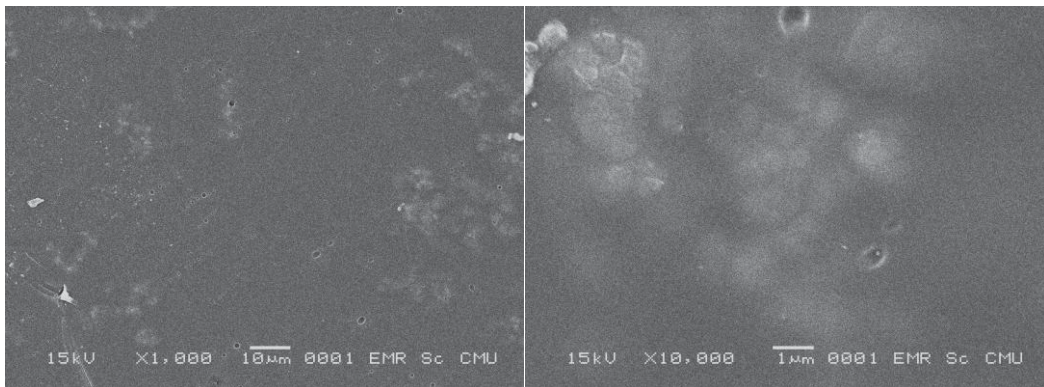
รูป 3.15 SEM ฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์-ไคโตซาน

จากรูป 3.15 พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์-ไคโตซานมีลักษณะที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) ทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีพื้นผิวที่มีความเรียบ สำหรับสัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมโพสิตพอลิไวนิลแอลกอฮอล์-ไคโตซานที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟินแสดงดังรูป 3.16 และ 3.17

(a)

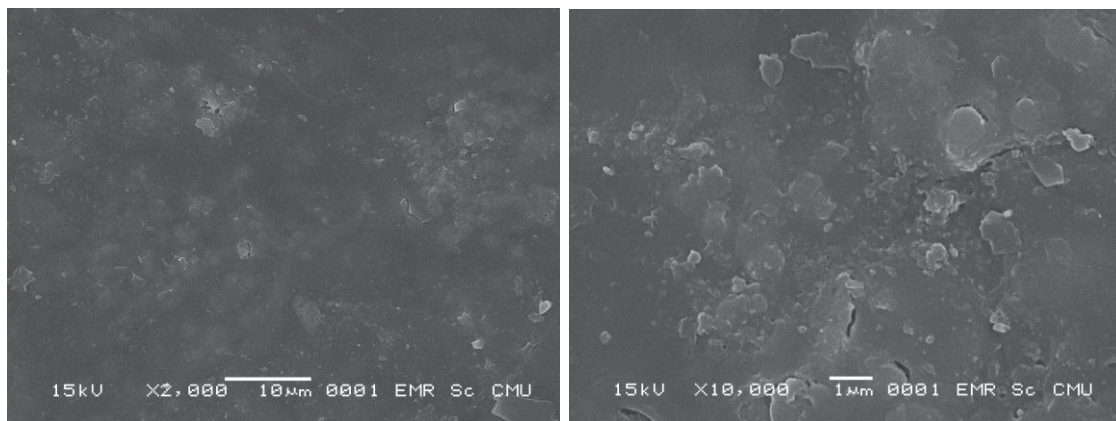


(b)

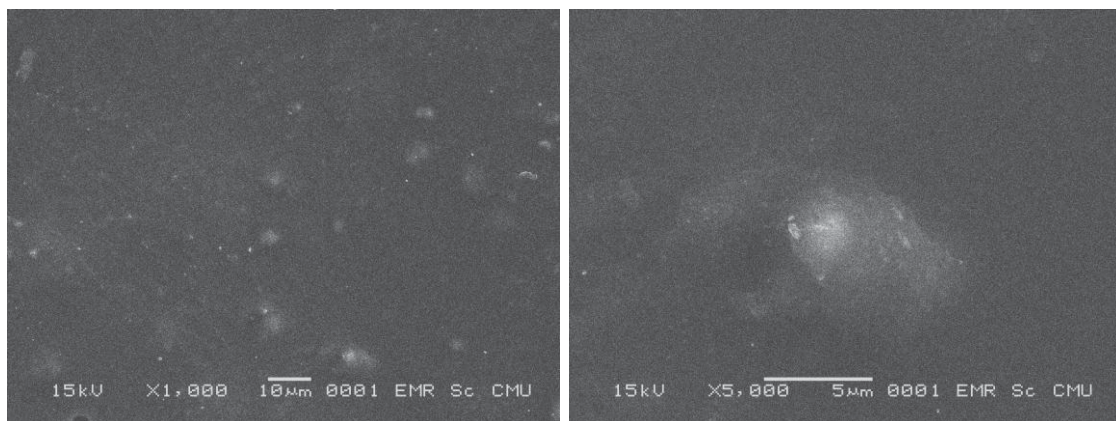


รูป 3.16 SEM फिल्मคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
(a) พอลิทีโอฟินโดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกและ (b) โดปด้วยกรดเปอร์คลอริก

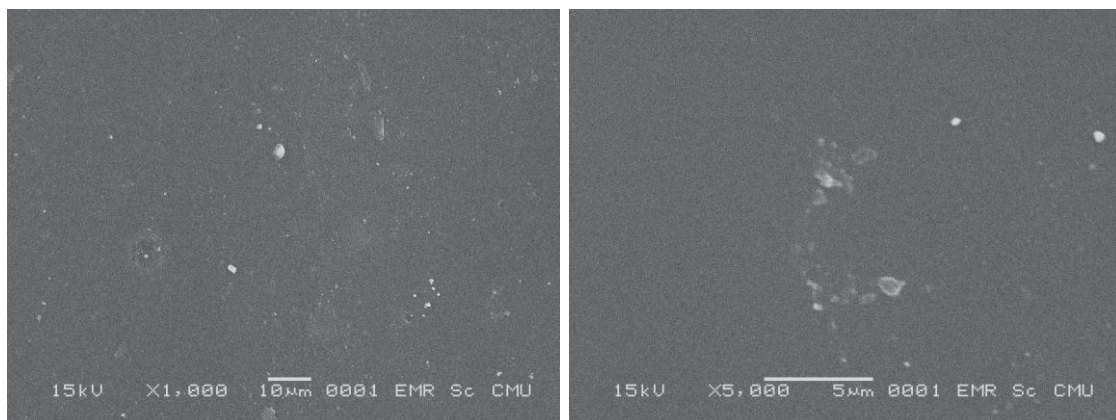
(a)



(b)



(c)



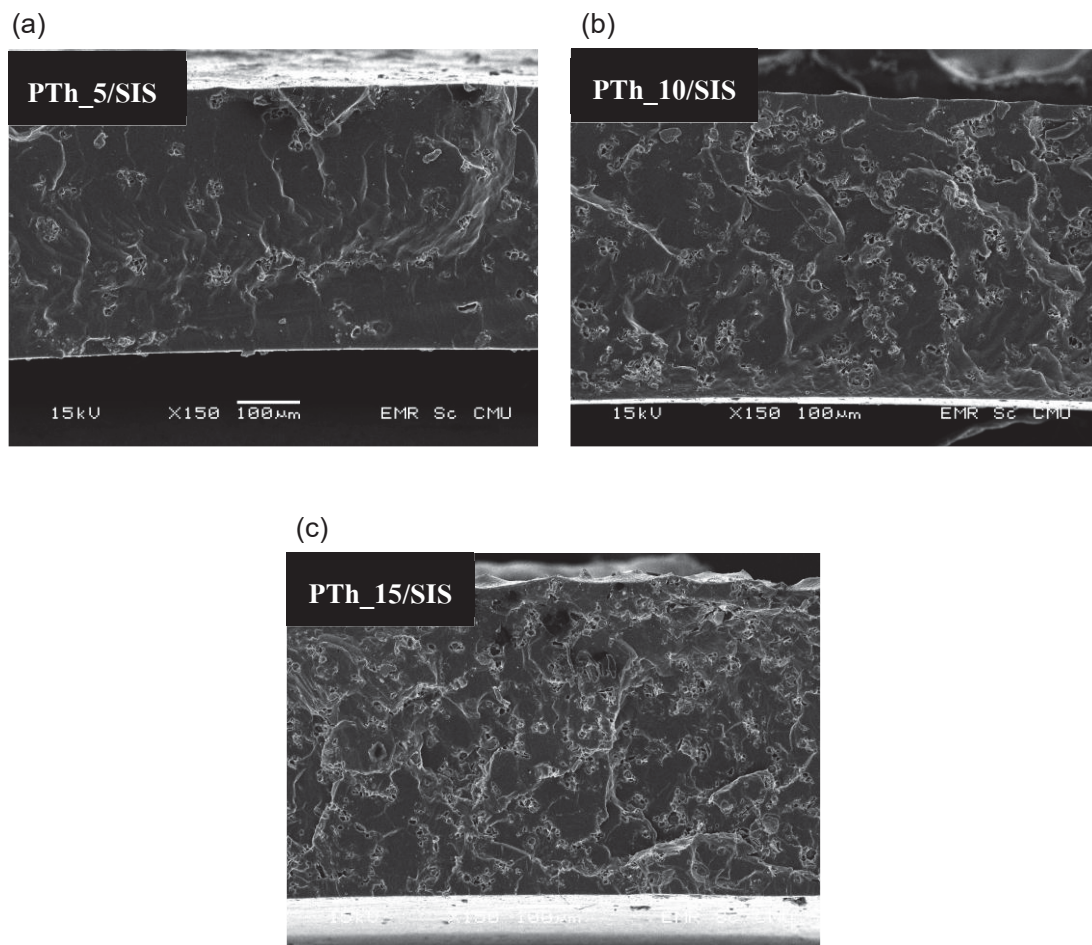
รูป 3.17 SEM พิล์มคอมโพสิตพอลิอิพิน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์-ไคโตซาน 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (a) พอลิอิพิน (b) โดปด้วยกรดไฮโดรคลอริกและ (c) โดปด้วยกรดเปอร์คลอริก

จากรูป 3.16 ถึง 3.17 พบว่า พื้นผิวของฟิล์มคอมโพสิตที่เติมอนุภาคพอลิอิพิน ทั้งที่ไม่ผ่านการโดปและที่ผ่านการโดปด้วยกรดมีความเรียบลดน้อยลง โดยพบการเกาะกลุ่มกันของ

อนุภาคพอลิทีโอฟิน ซึ่งพื้นผิวบริเวณที่มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคพอลิทีโอฟินนั้นจะมีลักษณะเป็นรอยย่น จึงทำให้พื้นผิวของฟิล์มคอมโพสิตไม่เรียบ

- ฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน (PTh/SIS)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยภาพถ่าย SEM ของฟิล์มคอมโพสิตแสดงดังรูป 3.18



รูป 3.18 SEM ฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/SIS ที่เติมอนุภาคพอลิทีโอฟิน (a) 5, (b) 10 และ (c) 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

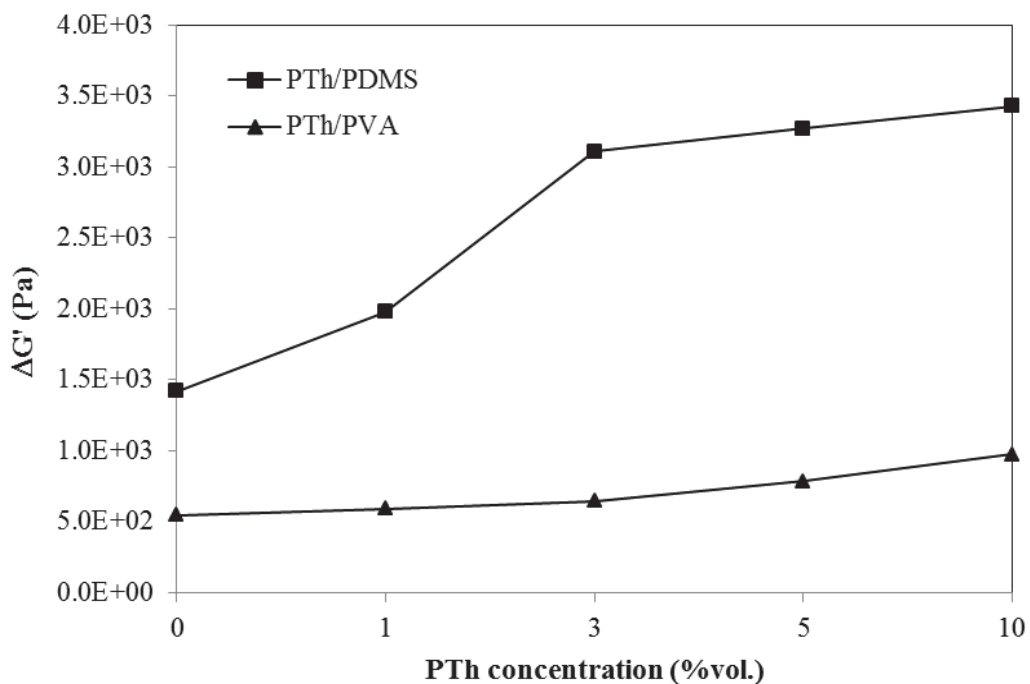
3.3.3 สมบัติเชิงไฟฟ้ากลของฟิล์มคอมโพสิตพอลิทีโอฟิน/พอลิเมอร์

3.3.3.1 กระแสวิทยากายใต้สนามไฟฟ้า (Electrorheological properties)

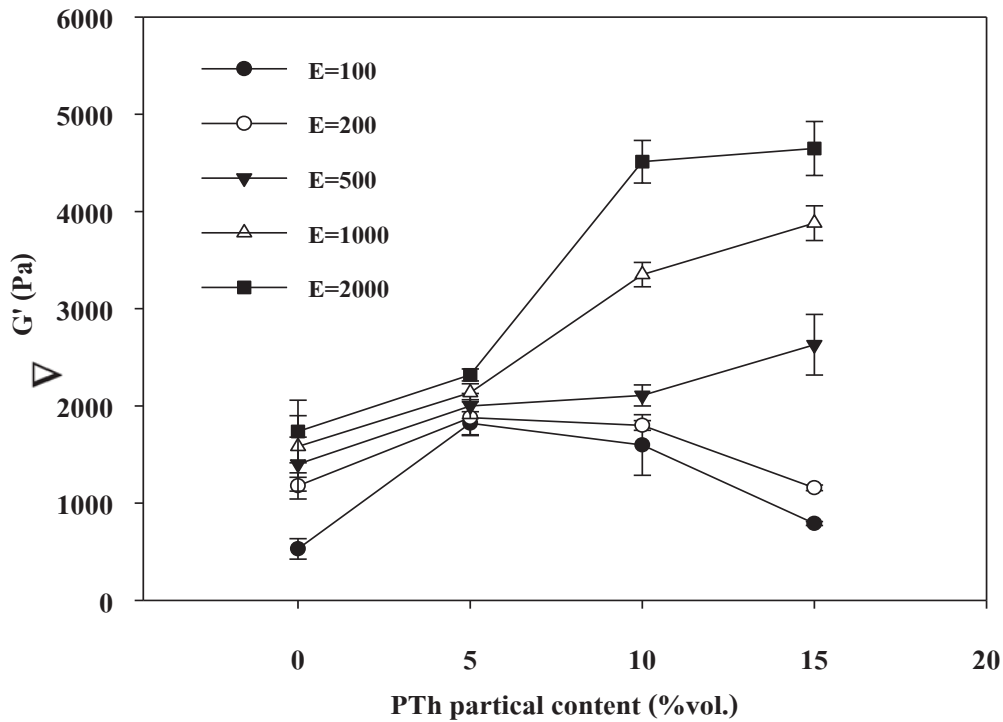
การทดสอบกระแสวิทยากายใต้สนามไฟฟ้า (Electrorheology) ทำได้โดยเตรียมชั้นทดสอบที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร หนา 0.5-1.0 มิลลิเมตร แล้วนำชั้นทดสอบไปวางระหว่างแผ่นอิเล็กโทรดที่ยึดติดบนแท่นวางชั้นทดสอบของเครื่องรีโอมิเตอร์ แล้วเคลื่อนแผ่นอิเล็กโทรดทั้งสองให้ประกบกับชั้นทดสอบ จากนั้นทำการตั้งสภาวะของเครื่องรีโอมิเตอร์ โดยกำหนดให้เครื่องรีโอมิเตอร์ให้แรงเฉือนกับชั้นทดสอบด้วยความถี่ในการทดสอบเท่ากับ 0.1-100 รอบต่อวินาที และอุณหภูมิในการทดสอบเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส โดยทำการปรับเปลี่ยนความแรงสนามไฟฟ้าในช่วง 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร โดยในการทดสอบการตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าของฟิล์มพอลิไธเมทิลไซลอกเซนรวมถึงพอลิเมอร์ผสมโดยการศึกษาการตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) ที่ความถี่ 0.1 rad/s ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ (1.4)

● อิทธิพลของความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน

ผลการทดสอบอิทธิพลของความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟินต่อค่า $\Delta G'$ แสดงดังรูป 3.19-3.20



รูป 3.19 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta G'$ และความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน
สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS และ PTh/PVA

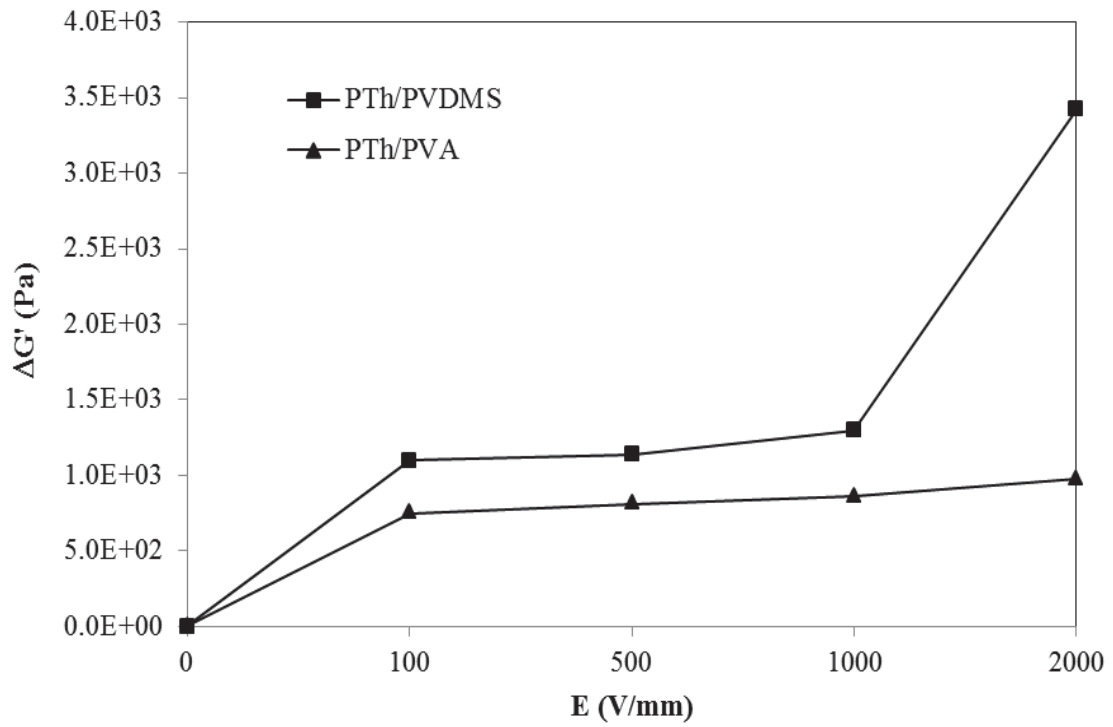


รูป 3.20 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta G'$ และความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS

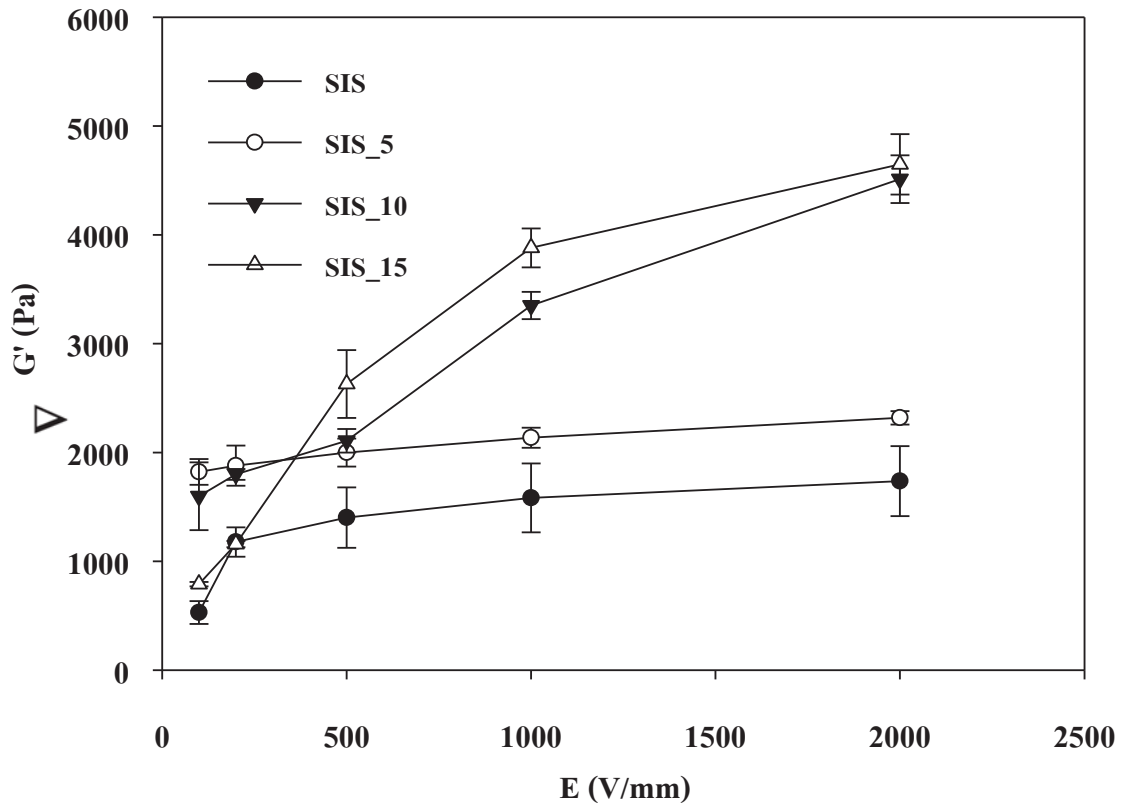
จากรูป 3.19 และ 3.20 พบว่าฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS และ PTh/PVA สามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าได้ เนื่องจากความแรงสนามไฟฟ้าทำให้เกิดการโพลาริเซชัน โดยประจุบวกเกิดการเคลื่อนตัวจากตำแหน่งที่สมดุลไปตามทิศทางของสนามไฟฟ้า ในขณะที่ประจุลบเคลื่อนตัวในทิศทางตรงข้าม ทำให้ประจุบวกและประจุลบในโมเลกุลแยกตัวออกจากกันเล็กน้อยเกิดเป็นสภาพขั้ว (Dipole) และส่งผลเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลคล้ายกับการเกิดการเชื่อมขวาง (Crosslink) ทำให้วัสดุสามารถต้านทานแรงที่มากระทำได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิทีโอฟินในฟิล์มคอมโพสิตเพิ่มขึ้น มีผลทำให้การตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) ของฟิล์มคอมโพสิตมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการโพลาริเซชันเกิดได้ดีขึ้น

● อิทธิพลของความแรงสนามไฟฟ้า

สำหรับการทดสอบอิทธิพลของความแรงสนามไฟฟ้าต่อค่า $\Delta G'$ ของพอลิเมอร์ผสม ได้ทำการปรับเปลี่ยนความแรงสนามไฟฟ้าในช่วง 0-2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร ผลการทดลองแสดงดังรูป 3.21-3.22



รูป 3.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta G'$ และความแรงสนามไฟฟ้า
สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS และ PTh/PVA



รูป 3.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\Delta G'$ และความแรงสนามไฟฟ้าสำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS

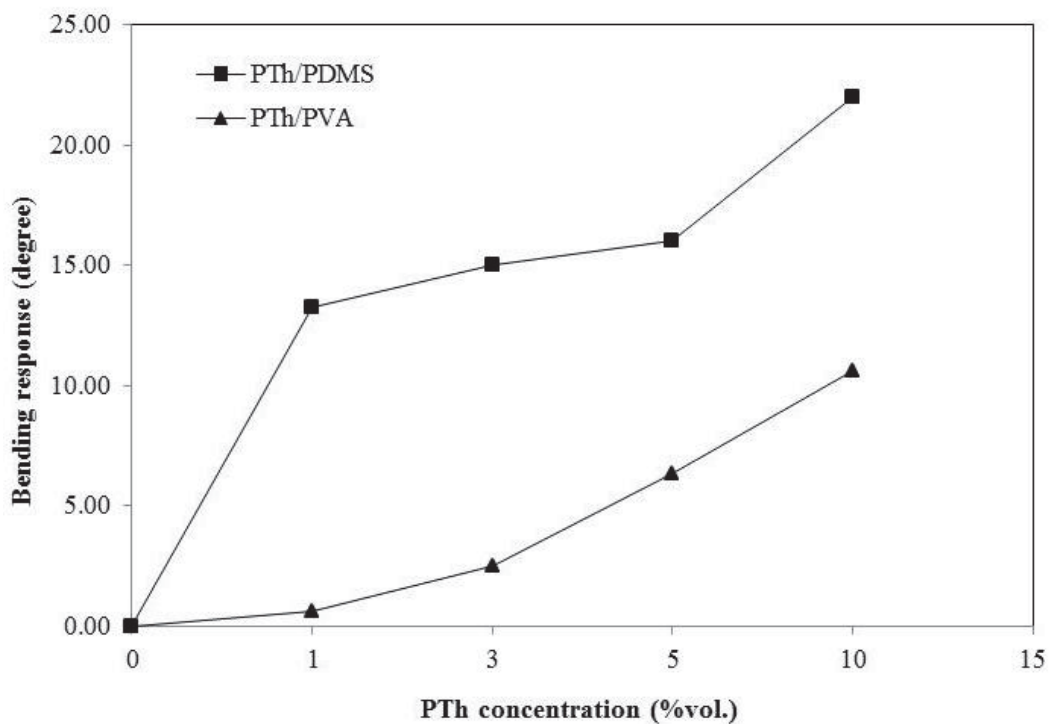
จากรูป 3.21 และ 3.22 พบว่าเมื่อความแรงของสนามไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นค่าการตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) ของฟิล์มคอมโพสิตมีค่ามากขึ้น แสดงว่าฟิล์มคอมโพสิตมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากความแรงสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการโพลาริเซชันของโมเลกุลได้มากขึ้น ทำให้เกิดสภาพขั้วและการยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมากขึ้น วัสดุจึงสามารถต้านทานแรงที่มากขึ้นได้ดีขึ้น

3.3.3.2 พฤติกรรมไดอิเล็กโตรโฟรีติก (Dielectrophoretic behavior)

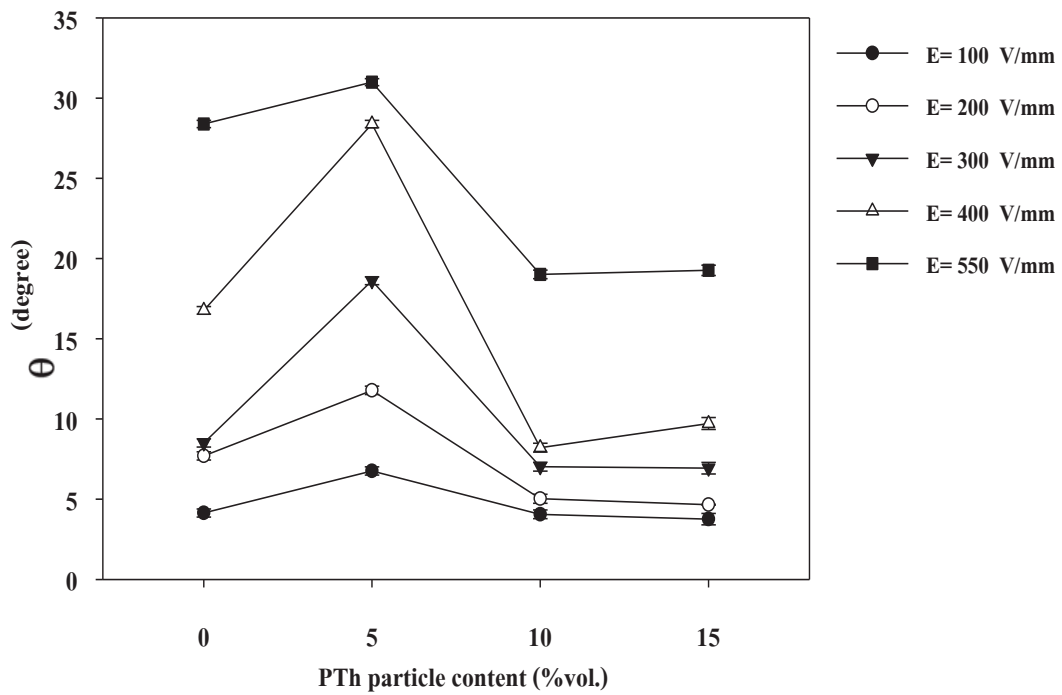
สำหรับการทดสอบการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า (Bending response) ทำได้โดยการเตรียมชิ้นทดสอบขนาดความกว้างประมาณ 2.0 มิลลิเมตร ยาวประมาณ 25 มิลลิเมตร หนาประมาณ 0.5-0.7 มิลลิเมตร จากนั้นนำชิ้นทดสอบมายึดด้วยแท่นจับยึดของชุดอุปกรณ์ทดสอบการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วยขั้วทองแดง 2 แผ่น ที่ต่อกับเครื่องกำเนิดไฟฟ้ากระแสตรงโดยขั้วทองแดงทั้งสองจะจุ่มในซิลิโคน (Silicone oil) ที่มีความหนืด 100 เซนติสโตรก (cSt) จากนั้นจึงทำการให้กระแสไฟฟ้าที่มีความแรงในช่วง 0-700 โวลต์ต่อมิลลิเมตร พร้อมกับบันทึกการเปลี่ยนแปลงของชิ้นทดสอบด้วยกล้องวิดีโอ แล้ววัดมุมการโค้งงอของชิ้นทดสอบโดยใช้โปรแกรม Engauge digitizer program ผลการทดสอบเป็นดังนี้

- อิทธิพลของความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน

การทดสอบอิทธิพลของความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟินต่อมุมการโค้งงอของพอลิเมอร์ผสม โดยใช้ความเข้มข้นของอนุภาคพอลิทีโอฟินในช่วง 0-10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ผลการทดลองแสดงดังรูป 3.23-3.24



รูป 3.23 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมการโค้งงอและความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน
สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS และ PTh/PVA

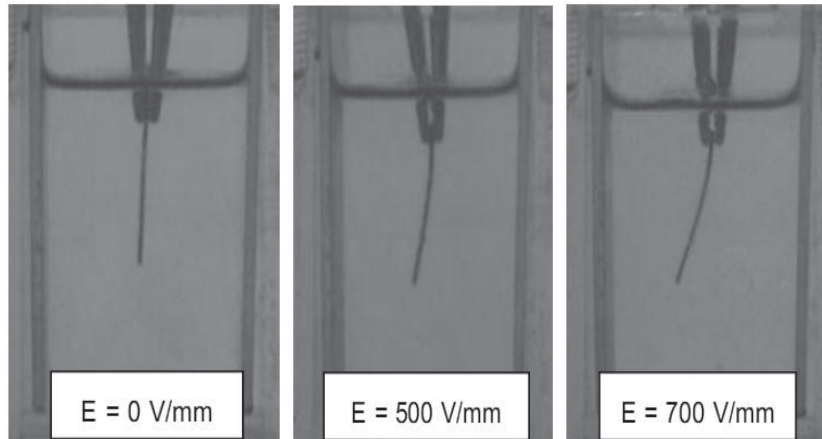


รูป 3.24 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมการโค้งงอและความเข้มข้นอนุภาคพอลิทีโอฟิน
สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS

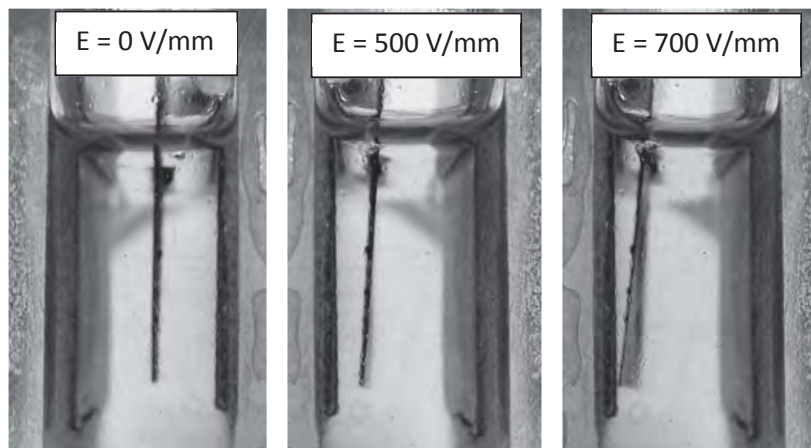
จากรูป 3.25 และ 3.26 พบว่ามุมการโค้งงอของฟิล์มคอมโพสิตที่เติมพอลิทีโอฟินมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิทีโอฟินในฟิล์มคอมโพสิตมีค่าเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มคอมโพสิตสามารถตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าได้ดี โดยสามารถโค้งงอเข้าสู่ขั้วบวก

- อิทธิพลของความแรงสนามไฟฟ้า

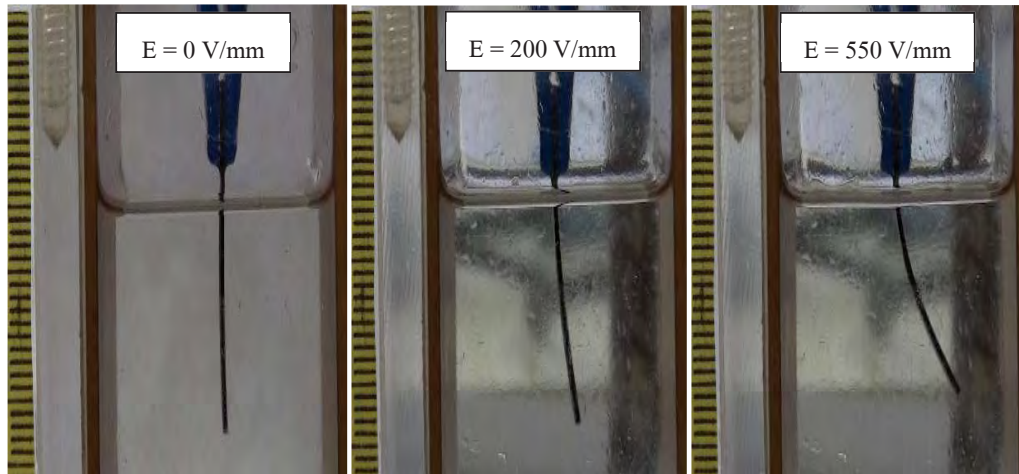
สำหรับการทดสอบอิทธิพลของความแรงสนามไฟฟ้าต่อการโค้งงอของพอลิเมอร์ผสม ได้ทำการปรับเปลี่ยนความแรงสนามไฟฟ้าในช่วง 0–2 สนาม กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร ผลการทดลองแสดงดังรูป 3.25-3.29



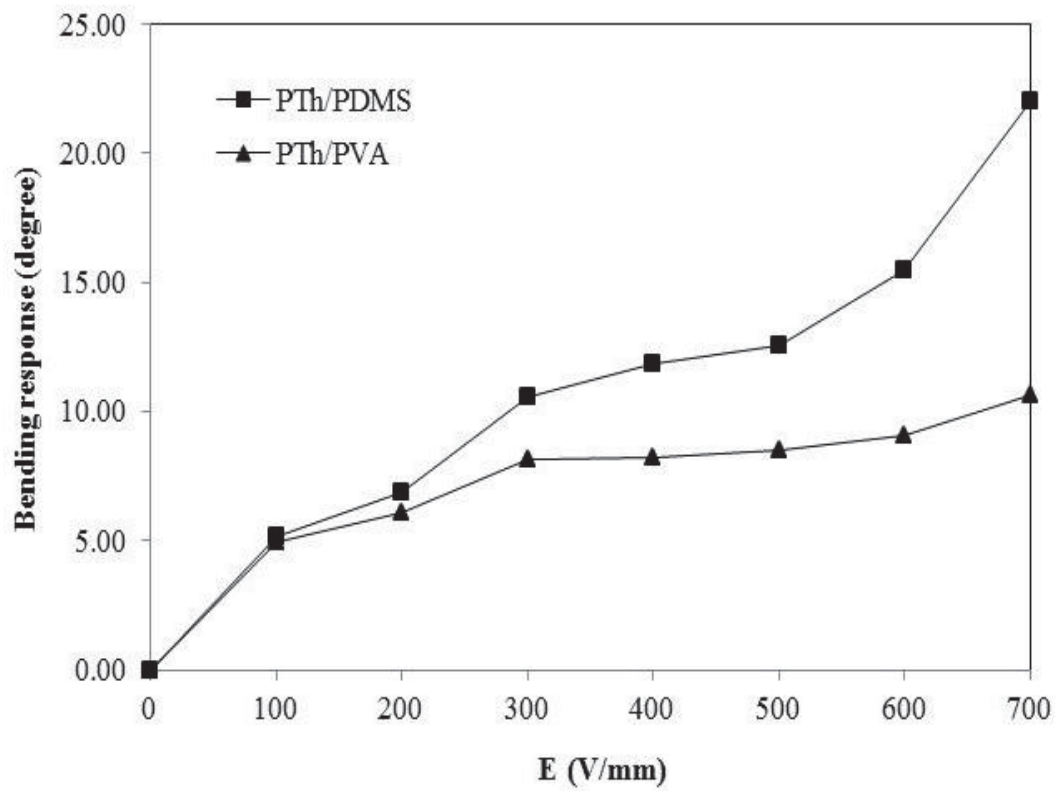
รูป 3.25 การโค้งงอภายใต้สนามไฟฟ้าของฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS



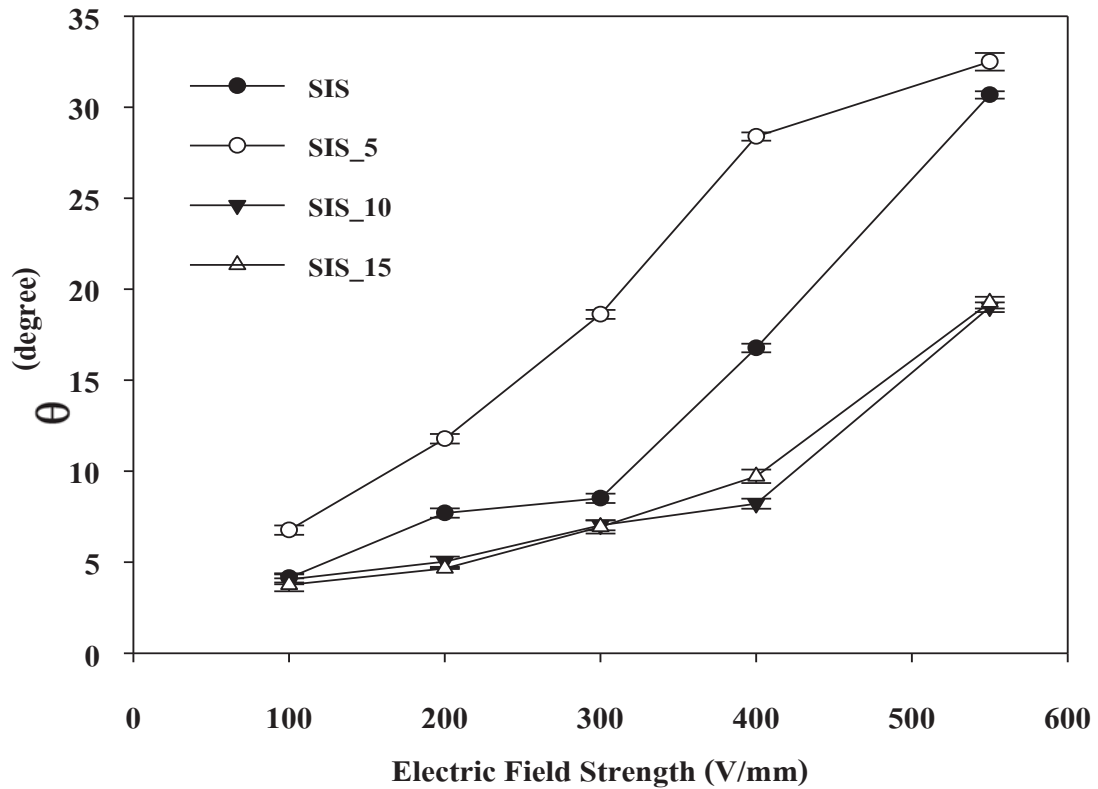
รูป 3.26 การโค้งงอภายใต้สนามไฟฟ้าของฟิล์มคอมโพสิต PTh/PVA



รูป 3.27 การโค้งงอภายใต้สนามไฟฟ้าของฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS



รูป 3.28 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมการโค้งงอและความแรงสนามไฟฟ้าสำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/PDMS และ PTh/PVA



รูป 3.29 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมการโค้งงอและความแรงสนามไฟฟ้า
สำหรับฟิล์มคอมโพสิต PTh/SIS

จากรูป 3.28-3.29 พบว่าเมื่อความแรงสนามไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นทำให้มุมการโค้งงอของฟิล์มคอมโพสิตมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากความแรงสนามไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นจะทำให้โมเลกุลของพอลิไทโอฟีนในฟิล์มคอมโพสิตเกิดการโพลารไรเซชันได้ดียิ่งขึ้นจึงเกิดสภาพขั้วได้มากขึ้น ซึ่งสภาพขั้วที่เกิดขึ้นนี้จะทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างขั้วของโมเลกุลในฟิล์มคอมโพสิตกับขั้วของแผ่นทองแดงอิเล็กโทรดเกิดขึ้น ซึ่งถ้าแรงดึงดูดนี้สามารถเอาชนะแรงตึงผิวระหว่างฟิล์มคอมโพสิตกับน้ำมันซิลิโคนได้ ก็จะทำให้เห็นการโค้งงอของฟิล์มคอมโพสิตเข้าสู่ขั้วอิเล็กโทรด

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มคอมโพสิตพอลิไทโอฟีน/พอลิเมอร์ โดยใช้พอลิเมอร์ชนิดพอลิเมทิลไซลอกเซน พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และพอลิสไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์เป็นเมทริกซ์ โดยได้ทำการสังเคราะห์พอลิไทโอฟีนด้วยวิธี Chemical oxidative polymerization โดยใช้ Iron (III) chloride เป็นตัวออกซิไดซ์ จึงเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิตและศึกษาสมบัติเชิงไฟฟ้ากล ได้แก่ กระแสวิทยาภายใต้กระแสไฟฟ้า และการโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้าของฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิต ซึ่งสามารถสรุปผลการศึกษาได้ดังนี้

4.1.1 สมบัติกระแสวิทยาภายใต้กระแสไฟฟ้า

การทดสอบสมบัติเชิงไฟฟ้ากลของฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิตในงานวิจัยนี้ ได้ทำโดยการทดสอบสมบัติกระแสวิทยาภายใต้กระแสไฟฟ้า (Electrorheology) พบว่า

- อิทธิพลของความเข้มข้นอนุภาคพอลิไทโอฟีน

ฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิตที่เติมพอลิไทโอฟีนมีค่าการตอบสนองของค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus response, $\Delta G'$) เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิไทโอฟีนเพิ่มขึ้น

- อิทธิพลของความแรงกระแสไฟฟ้า

เมื่อความแรงของกระแสไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นค่า $\Delta G'$ ของฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิตมีค่ามากขึ้น

4.1.2 การโค้งงอภายใต้กระแสไฟฟ้า

- อิทธิพลของความเข้มข้นอนุภาคพอลิไทโอฟีน

ฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิตที่เติมพอลิไทโอฟีนมีมุมการโค้งงอเพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคพอลิไทโอฟีนเพิ่มขึ้น

- อิทธิพลของความแรงกระแสไฟฟ้า

เมื่อความแรงของกระแสไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น มีผลทำให้มุมการโค้งงอของฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิตเพิ่มขึ้น

Output ของโครงการวิจัย

ผลงานตีพิมพ์วารสารวิชาการระดับนานาชาติ

- [1] Thawatchai Tungkavet, Nispa Seetapan, Datchanee Pattavarakorn and Anuvat Sirivat, Improvements of eletromechanical properties of gelatin hydrogels by blending with nanowire polypyrrole: effects of electric field and temperature, (2012) Polymer International, 61, 825-833.
- [2] Thawatchai Tungkavet, Datchanee Pattavarakorn and Anuvat Sirivat, Bio-compatible Gelatins (Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-) and Electromechanical properties: effects of temperature and electric field", Journal of Polymer research (2012), 19, 9759-9767.

การนำเสนอในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

- [1] Siripong Thongbor and Datchanee Pattavarakorn, "Electromechanical properties of Electroactive Polythiophene/Elastomer Blend", TIChE International Conference 2011, 10-11 November 2011, Hatyai, Songkhla, THAILAND.
- [2] D. Pattavarakorn, K. Jaitang, P. Kumchaiya, P. Chaimongkol and S. Thongbor, "Conductive Polythiophene/Polymer Composites as Electroactive Material Application", 21-26 August 2011, Jeju Island, South Korea.
- [3] Siripong Thongbor, Siriluck Chumsaratool, Sujitra Thaitheed and Datchanee Pattavarakorn, "Electromechanical Properties of Conductive Polythiophene/Poly (dimethyl siloxane) Blend", The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering, 22-23 November 2010, Bangkok, Thailand.

เอกสารอ้างอิง

- [1] G.G. Wallace, G.M. Spinks, L. Kane-Maguire and P.R. Teasdale. Conductive Electroactive Polymers : Intelligent Materials Systems, 2nd Edition (2003), CRC Press, New York, USA.
- [2] K.C. Persaud, "Polymers for chemical sensing", Material today, 8(4) (2005), 38-44.
- [3] Responsive (smart) materials , [ระบบออนไลน์], แหล่งที่มา www.designinsite.dk (10 ตุลาคม 2554)
- [4] C. Vancaeyzeele, O. Fichet, J. Laskar, S. Boileau and D. Teyssie. "Polyisobutene/polystyrene interpenetrating polymer networks: Effects of network formation order and composition on the IPN architecture", Polymer, 47 (2006), 2046–206.
- [5] J. S. Turner and Y. L. Cheng. "Preparation of PDMS-PMAA Interpenetrating Polymer Network Membranes Using the Monomer Immersion Method", Macromolecules, 33 (2000), 3714-3718.
- [6] G. Kofod and P. S. Larsen. "Silicone dielectric elastomer actuators: Finite-elasticity model of actuation", Sensors and Actuators A, 122 (2005), 273–283.
- [7] N.C. Goulbourne, E.M. Mockensturm and M.I. Frecker. "Electro-elastomers: Large deformation analysis of silicone membranes", International Journal of Solids and Structures, 44 (2007), 2609-2626.
- [8] L. Patrick, K. Gabor and M. Silvain. "Characterization of dielectric elastomer actuators based on a hyperelastic film model", Sensors and Actuators A, 135 (2007), 748–757.
- [9] M. Wissler and E. Mazzaa. "Mechanical behavior of an acrylic elastomer used in dielectric elastomer actuators", Sensors and Actuators A, 134 (2007), 494–504.
- [10] ElectroActive Polymers – Wikipedie, the free encyclopedie, [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา http://en.wikipedia.org/wiki/Electroactive_polymers (10 พฤศจิกายน 2554)
- [11] ElectroActive Polymers–EAPs, [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา www.azom.com/article.aspx?ArticleID=885 (10 พฤศจิกายน 2554)
- [12] Electrochemistry Encyclopedia -- Electroactive polymers (EAP), [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-p02-elact-pol.htm> (10 พฤศจิกายน 2554)
- [13] K.C. Persaud, "Polymers for chemical sensing", Material today, 8(4) : 38-44 (2005).

- [14] Plastic Electronics Consortium of Thailand - Conductive Polymer, [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://nanotech.sc.mahidol.ac.th/pe-thailand/condplastic.html> (20 พฤศจิกายน 2554)
- [15] J.W. Cowie, "Chemistry and Physics of Modern Materials", 2th ed., Chapman Hall, 1991.
- [16] H.R. Allcoble and F.W Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", 6th ed., Prentice Hall, 1996.
- [17] Electronic band structure, [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา http://en.wikipedia.org/wiki/Band_structure (24 ตุลาคม 2554)
- [18] A. Wiriden, "Electroactive Polymer Materials: State of the art review of conductive polymer", 3rd ed., National Defense Research Institute Stockholm, Sweden, 1996.
- [19] D. Kumar and R.C. Sharma, "Review Article Advances in Conductive Polymers", European Polymer Journal, 34, 1053-1060 (1998).
- [20] Polythiophene - Wikipedia, the free encyclopedia, [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://en.wikipedia.org/wiki/Polythiophene> (2 พฤศจิกายน 2554)
- [21] T. Puvanattvattana, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, S. Niamlang, A. Sirivat and A.M. Jamieson. "Electric field induced stress moduli in polythiophene/polyisoprene elastomer blends", Reactives & Functional Polymer, 66 (2006), 1575-1588.
- [22] P. Thipdech, R. Kunanurksapong and A. Sirivat. "Electromechanical responses of poly(3-thiopheneacetic acid)/acrylonitrile-butadiene rubbers", eXPRESS Polymer Letters, 2 (2008), 866- 877.
- [23] K. Thongsak, R. Kunanurksapong, A. Sirivat, W. Lerdwijitjarud. "Electroactive polydiphenylamine/poly(styrene-block-isoprene-block-styrene)(SIS) blends: Effects of particle concentration and electric field", Materials Science and Engineering C, 31 (2011), 206-214.
- [24] P. Hiamtup, A. Sirivat and A.M. Jamieson. "Electromechanical response of a soft and flexible actuator based polyaniline particles embedded in a cross-linked poly (dimethyl siloxane) network", Materials Science and Engineering C, 28 (2008), 1044-1051.
- [25] P. Thipdech, R. Kunanurksapong and A. Sirivat. "Electromechanical responses of poly(3-thiopheneacetic acid)/acrylonitrile-butadiene rubbers", eXPRESS Polymer Letters, 2 (2008), 866-877.

- [26] T. Puvanattvattana, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, S. Niamlang, A. Sirivat and A.M. Jamieson. "Electric field induced stress moduli in polythiophene/polyisoprene elastomer blends", *Reactive & Functional Polymer*, 66 (2006), 1575-1588.
- [27] G. Han and G. Shi. "Electrochemical actuator based on single-layer polypyrrole film", *Sensors and Actuator B*, 113 (2006), 259-264.
- [28] W. Wichiansee and A. Sirivat. "Electromechanical properties of poly(dimethylsiloxane) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ poly(styrene sulfonic acid)/ ethylene glycol blends", *Materials Science and Engineering*, 29 (2009), 78-84.
- [29] R. Kunnanuraksapong and A. Sirivat. "Poly (p-phenylene) and acrylic elastomer blends for electroactive application", *Materials Science and Engineering*, 454-455 (2007), 453-460.
- [30] J. Lin, Q. Tang, D. Hu, X. Sun, Q. Li and J. Wu, "Electric field sensitivity of conducting hydrogels with interpenetrating polymer network structure", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 346 (2009), 177-183.
- [31] P. Ludeelerd, S. Niamlang, R. Kunnuraksapong and A. Sirivat, "Effect of elastomer matrix type on electromechanical response of conductive polypyrrole/elastomer blends", *Physics and Chemistry of Solids*, 71 (2010), 1243-1250.
- [32] T. Puvanattvattana, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, S. Niamlang, R. Kunnanuraksapong, A. Sirivat and A.M. Jamieson, "Electric field induced stress moduli of polythiophene/polyisoprene suspensions: Effects of particle conductivity and concentration", *Materials Science and Engineering C*, 28 (2008), 119-128.
- [33] P. Hiamtup, A. Sirivata and A.M. Jamieson, "Electrorheological properties of polyaniline suspensions: Field-induced liquid to solid transition and residual gel structure", *Colloid and Interface Science*, 295 (2006), 270-278.

ภาคผนวก

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

- [1] Thawatchai Tungkavet, Nispa Seetapan, Datchanee Pattavarakorn and Anuvat Sirivat, Improvements of electromechanical properties of gelatin hydrogels by blending with nanowire polypyrrole: effects of electric field and temperature, (2012) Polymer International, 61, 825-833.

Research Article



Received: 1 September 2011

Revised: 1 November 2011

Accepted: 1 November 2011

Published online in Wiley Online Library: 30 January 2012

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/pi.4149

Improvements of electromechanical properties of gelatin hydrogels by blending with nanowire polypyrrole: effects of electric field and temperature

Thawatchai Tungkavet,^a Nispa Seetapan,^b Datchanee Pattavarakorn^c and Anuvat Sirivat^{a*}

Abstract

Nanowire-polypyrrole/gelatin hydrogels were fabricated by dispersion of nanowire-polypyrrole into a gelatin aqueous solution followed by solvent casting. The electromechanical properties, thermal properties and deflection of pure gelatin hydrogel and nanowire-polypyrrole/gelatin hydrogels were studied as functions of temperature, frequency and electric field strength. The 0.01%, 0.1%, 0.5%, 1% v/v nanowire-polypyrrole/gelatin hydrogels and pure gelatin hydrogel possess storage modulus sensitivity values of 0.75, 1.04, 0.88, 0.99 and 0.46, respectively, at an electric field strength of 800 V mm⁻¹. The effect of temperature on the electromechanical properties of the pure gelatin hydrogel and nanowire-polypyrrole/gelatin hydrogels was investigated between 30 and 80 °C; there are three regimes for the storage modulus behaviour. In deflection testing in a cantilever fixture, the dielectrophoresis force was determined and found to increase monotonically with electric field strength. The pure gelatin hydrogel shows the highest deflection angle and dielectrophoresis force at an electric field strength of 800 V mm⁻¹ relative to those of the nanowire-polypyrrole/gelatin hydrogels.

© 2012 Society of Chemical Industry

Keywords: biopolymer; gelatin; hydrogels; conducting polymers; actuator

INTRODUCTION

The exchange of electrical energy and mechanical energy has been of scientific and technological interest for many decades. Electroactive polymers offer promising and novel characteristics such as light weight, high energy density and high flexibility. They are also candidates for muscle-like actuator materials. Some of the currently available materials are ionic polymer-metal composites,¹ gel polymers,² conductive polymers,³ electric field activated electroactive polymers such as electron irradiated polyvinylidene fluoride trifluoroethylene polymers,⁴ dielectric elastomers,⁵ electrostrictive polymer artificial muscle^{6,7} and electro-rheological fluids.⁸ The development of electroactive materials for artificial muscles or actuators is sought after because of the benefits they offer.

Gelatin is one type of electroactive polymer; it is a protein biopolymer derived from the partial hydrolysis of native collagens, the most abundant structural proteins found in the animal body: skin, tendons, cartilage and bone. It is a good film- and particle-forming material.⁹ Due to its many merits – its biological origin, non-immunogenicity, biodegradability, biocompatibility and commercial availability at relatively low cost – gelatin has been widely used in the pharmaceutical and medical fields as sealants for vascular prostheses, carriers for drug delivery, wound dressings and artificial muscles.¹⁰ Normally gelatin is produced by denaturing a naturally derived collagen in solution through either an acidic or alkaline process in which the triple-helix structure is separated into a random coil structure. During the gelling process,

the random coil in a warm aqueous solution will change into a coil-helix structure when cooled.¹¹ However, gelatin exhibits poor mechanical properties, which limits its possible application as a biomaterial. In order to use this material in practical applications, the structure needs to be reinforced either through crosslinking or by using some filler materials. However, the presence of residual crosslinking agents can lead to toxic side effects. The use of multiwall carbon nanotubes as a reinforcement in gelatin has been studied by Haider *et al.*¹² Recently, the insertion of a conductive polymer into a biopolymer forming a blend has been of keen interest. Conductive polymers can offer a variety of benefits to the host biopolymer: variable conductivity and better thermal stability and mechanical properties.¹³ On the other hand, conducting polymers have been intensively studied for their one-dimensional conjugated structures and adjustable conductivity.¹⁴

* Correspondence to: Anuvat Sirivat, Conductive and Electroactive Polymers Research Unit, Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Soi Chula 12, Phayathai Rd, Bangkok 10330, Thailand.
E-mail: anuvat.s@chula.ac.th; www.cepru.research.ac.th

^a Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b National Metal and Materials Technology Center, Pathumthani 12120, Thailand

^c Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiangmai 50200, Thailand

Among the conducting polymers, polypyrrole (Ppy) is one of the most investigated due to its high electrical conductivity, relatively good environmental stability and low toxicity.^{15–17} Also, the synthesis of nanoscale materials has attracted great interest during the past 10 years. Chemical oxidation polymerization is simple and cheap in producing large quantities of nanostructural Ppy, because it overcomes the limitation of electrochemical polymerization. Duchet *et al.*¹⁸ used commercial polycarbonate nanoporous particle track-etched membranes as templates to prepare Ppy nanotubules and nanofibrils.

In the present study, we were interested in blending nanowire-polypyrrole (nanowire-Ppy) as a conductive polymer with a gelatin hydrogel containing an ionic surfactant (i.e. dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) dispersed in an aqueous solvent). The mechanical properties, electromechanical properties and electrical properties were investigated in terms of nanowire-Ppy concentration, electric field strength and temperature.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Gelatin (type B, bovine skin), pyrrole monomer (Sigma) and calcium hydride (Fluka) were used as received. Anhydrous iron(III) chloride (Riedel-de Hean) was used as an oxidant without further purification. DBSA (Sigma) was used as received as a dopant.

Synthesis of nanowire-polypyrrole

In this work, we followed the chemical synthesis procedure of He *et al.*¹⁹ for the nanowire-Ppy. The pyrrole monomer was dried by mixing with CaH₂ in a ratio of 100 g of CaH₂ per litre of pyrrole and the reaction was allowed to proceed for 24 h. Then 0.0175 mol DBSA and 0.0175 mol of dried pyrrole monomer were dissolved in separate beakers of 250 mL of distilled water. The solutions were mixed together by vigorously stirring to obtain an emulsion. A solution of FeCl₃ (0.065 mol, 0.01625 mol L⁻¹) in deionized water was added to the emulsion at 0 °C for a duration of 40 h. It was terminated by pouring a large excess of methanol into the solution. The resulting Ppy precipitate was vacuum filtered and washed with methanol, acetone and distilled water several times until the pH was equal to 6.0. Finally, it was dried in a vacuum oven for 40 h at 30 °C. Other Ppys were synthesized with the same procedure but with 0.000175, 0.00175, 0.175, 0.875 and 1.75 mol DBSA.

Preparation of the nanowire-polypyrrole/gelatin hydrogel

The various concentrations of nanowire-Ppy (0.01%, 0.1%, 0.5% and 1% v/v) were dispersed by a transonicator (Elma, D 7284) in

an aqueous medium filled with 4×10^{-3} mol L⁻¹ DBSA. Then the gelatin hydrogel was prepared by dissolution in 10% v/v distilled water (pH 6.40) at 40 °C overnight by magnetic stirring until the pH was equal to 6.31. The two solutions were mixed and poured onto a Petri dish for the hydrogel casting at room temperature. The thickness of the hydrogel samples was about 1.4 mm. Figure 1 shows a schematic diagram for the possible interaction of the gelatin and DBSA.

Characterization and testing of composite hydrogels

Each Ppy sample was identified for functional groups by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (Thermo Nicolet, Nexus 670) operated in the absorption mode with 32 scans and a resolution of ± 4 cm⁻¹, covering a wavenumber range from 3500 to 500 cm⁻¹ using a deuterated triglycine sulfate detector. Optical grade potassium bromide (Carlo Erba reagent) was used as the background material.

Electrical conductivity was measured with a meter which consisted of two probes that made contact with the surface of the film sample. The probes were connected to a source meter (Keithley, Model 6517A) for a constant voltage source and for reading the current. The applied voltage and the resultant current in the linear ohmic regime were used to determine the electrical conductivity of the polymer using the equation

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_s t} = \frac{1}{KVI} \quad (1)$$

where σ is the specific conductivity (S cm⁻¹), ρ is the specific resistivity (Ω cm), R_s is the sheet resistivity (Ω), I is the measured current (A), K is the geometric correction factor, V is the applied voltage (V) and t is the pellet thickness (cm).

Scanning electron micrographs were taken with a scanning electron microscope (JEOL, model JSM-5200) to determine the morphology of the Ppy in powder form at various DBSA concentrations. The micrographs of Ppy were obtained by using an acceleration voltage of 15 kV with magnifications of 15 000 and 100 000 times.

AFM (CSPM 4000) images were taken with a scanning electron microscope to determine the topology of the hydrogels at various concentrations of nanowire-Ppy by using a scan rate 0.5 Hz and a scan size of $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$.

A melt rheometer (Rheometric Scientific, ARES) was used to measure the rheological properties. It was fitted with a custom-built copper parallel plate fixture (diameter 30 mm). A DC voltage was applied with a DC power supply (Instek, GFG8216A), which can deliver an electric field strength to 800 V mm⁻¹. A digital multimeter was used to monitor the voltage input. In these

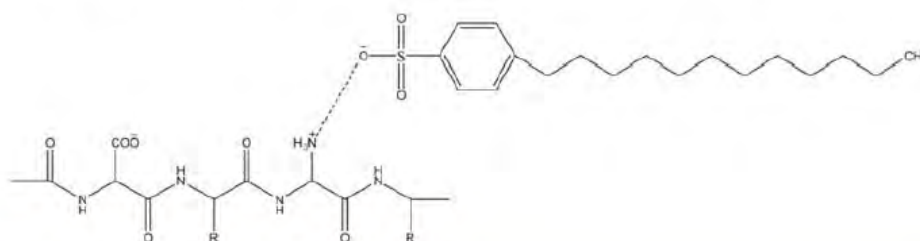


Figure 1. Scheme of the possible interaction of the gelatin and DBSA.

experiments, the oscillatory shear strain was applied and the dynamic moduli (G' and G'') were measured as functions of frequency and electric field strength. Strain sweep tests were first carried out to determine suitable strains to measure G' and G'' in the linear viscoelastic regime. The appropriate strain was determined to be 0.15% for both the pure gelatin hydrogels and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels. Then frequency sweep tests were carried out to measure G' and G'' for each sample as functions of frequency. The deformation frequency was varied from 0.1 to 100 rad s⁻¹. Before each measurement, pure gelatin hydrogels and nanowire-Ppy/gelatin hydrogels were pre-sheared at a low frequency (0.039811 rad s⁻¹), and then the electric field was applied for 15 min to ensure the formation of equilibrium polarization before taking the G' and G'' measurements. Experiments were carried out at a temperature of 30 °C and repeated at least two to three times. The effect of temperature was studied at various temperatures between 30 and 80 °C for the pure gelatin hydrogels and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels. The temporal response experiments were carried out at 800 V mm⁻¹. Deflections of the pure gelatin hydrogel and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels were carried out under various applied electric field strengths. For each hydrogel, one end of the sample was fixed with a grip vertically in a transparent chamber containing two parallel electrodes. The input DC field was provided by a DC power supply (Gold Sun 3000, GPS 3003D) and a high voltage power supply (Gamma High Voltage, UCS-30P), which delivered various electric field strengths from 25 to 600 V mm⁻¹. A digital video recorder (Sony, Handicam HR1) was used to record the displacement of the films. The tip displacement was measured and calculated from a Scion Image (Beta 4.0.3) program.

From the static force balance, the deflecting force or the dielectrophoresis force (F_d) on the samples is equal to the sum of the resisting elastic force (F_e) and the weight along the bending direction (Eqn (2)), where the film deflection distance at equilibrium is d .

$$F_d = F_e + mg \sin \theta \quad (2)$$

where m is the sample's mass (kg), g is the gravity constant (9.8 m s⁻²), θ is the deflection angle and F_e is the resisting elastic force (N). In our experiment, the film deflections were small. The linear deflection theory of one free-end film was therefore used where the elastic force can be calculated using the equation^{20,21}

$$F_e = \frac{dEI}{l^3} \quad (3)$$

where E is the elastic modulus which is equal to $2G'(1 + \nu)$ in which G' (1 rad s⁻¹), E is the shear modulus and ν is Poisson's ratio, equal to 1/2 for an incompressible material, I is the moment of inertia, equal to $t^3w/12$, where t is the sample thickness and w is the sample width, d is the deflection distance and l is the sample length.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of nanowire-polypyrrole

An FTIR spectrum of the Ppy was taken to identify the characteristic absorption peaks, as shown in Table 1; the characteristic peaks of the synthesized Ppy are at 1547, 1450, 1302, 1178, 1038 and 633 cm⁻¹. The pyrrole ring vibration occurs at 1547 and 1450 cm⁻¹,¹⁹ the =C–H in-plane vibration at 1302 and 1038 cm⁻¹,¹⁹ and the C–N stretching vibration at 1178 cm⁻¹,²²

Table 1. FTIR characteristic peaks of synthesized Ppy

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
1547, 1450	Pyrrole ring
1302, 1038	=C–H in plane
1178	C–N stretching
633	Sulfonate anion

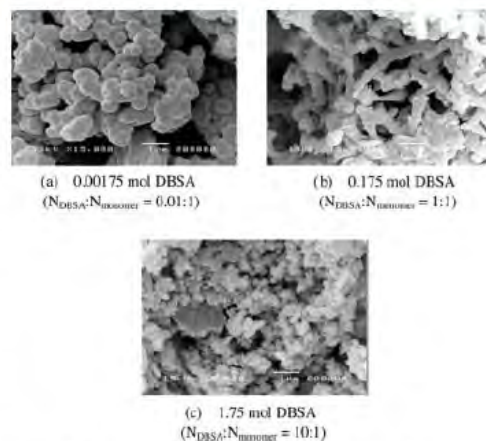


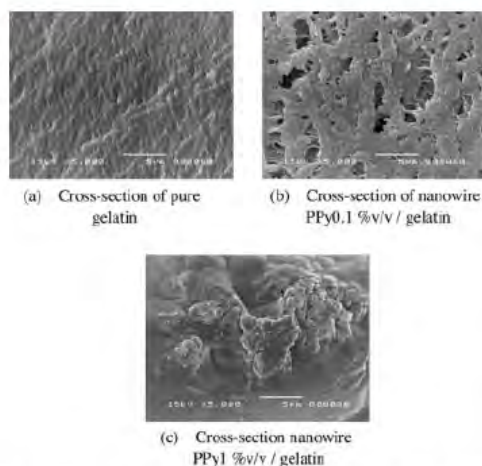
Figure 2. SEM micrographs of DBSA-doped synthesized Ppy at various DBSA concentrations with a magnification of 15000 (a) 0.0175 mol ($N_{\text{DBSA}} : N_{\text{monomer}} = 0.01 : 1$); (b) 0.175 mol ($N_{\text{DBSA}} : N_{\text{monomer}} = 1 : 1$); (c) 1.750 mol ($N_{\text{DBSA}} : N_{\text{monomer}} = 10 : 1$).

When Ppy is doped with DBSA, the peak at 633 cm⁻¹ increases. This peak represents the S=O and S–O stretching vibrations of sulfonate anions which compensate for the positive charges in the Ppy chains.²³

The effect of the doping level on the morphology of the conductive polymer was investigated by SEM. Figure 2 shows micrographs of synthesized Ppy with various DBSA concentrations: 0.00175 to 1.75 mol ($N_{\text{DBSA}} : N_{\text{monomer}}$ to 0.01 : 1, 1 : 1, and 10 : 1). It is interesting to observe that upon increasing the dopant level the morphology of the conductive polymer changes from having a typical three-dimensional random coil nanogranular structure to a nanowire fibrillar structure and then returns to a nanogranular structure again (Figs 2(a)–2(c)). The micrographs suggest that as the dopant concentration increases more polarons and bipolarons are generated along the polymer chains and they induce a granule-to-nanowire transition. It can be seen that the concentration of DBSA strongly affects the morphology of the Ppy obtained. When the concentration of DBSA in the reaction solution is higher than 0.175 mol, the resulting morphology of Ppy is granular, similar to that of Ppy synthesized with other dopants.^{23–25} As previously mentioned, the nanowire-Ppy is obtained when the reacting solution is at a proper reactant concentration, and nanogranular Ppy is obtained with a higher reactant concentration.²⁶ The resulting Ppy average particle sizes for various DBSA concentrations ($N_{\text{DBSA}} : N_{\text{monomer}}$ equal to 0.01 : 1, 0.1 : 1, 0.5 : 1, 1 : 1, 5 : 1 and 10 : 1) are tabulated in Table 2. Figure 3 shows micrographs of the cross-sections of the

Table 2. Average particle sizes and electrical conductivity data of Ppy synthesized with different DBSA/pyrrole ratios

Concentration of DBSA and pyrrole ratio ($N_{\text{DBSA}} : N_{\text{monomer}}$)	Average particle size (nm)	Conductivity (S cm^{-1})
0.01 : 1	370 ± 28.10	0.76 ± 0.0002
0.1 : 1	250 ± 40.30	1.37 ± 0.0009
0.5 : 1	195 ± 14.20	2.30 ± 0.0023
1 : 1	95 ± 18.00	23.86 ± 0.032
5 : 1	53 ± 4.10	15.41 ± 0.018
10 : 1	49 ± 2.60	15.95 ± 0.011

**Figure 3.** SEM micrographs of cross-sections of the pure gelatin and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels: (a) cross-section of the pure gelatin; (b) cross-section of the 0.1 vol% nanowire-Ppy/gelatin; and (c) cross-section of the 1 vol% nanowire-Ppy/gelatin.

nanowire-Ppy/gelatin hydrogels at various nanowire-Ppy concentrations. The nanowire-Ppy shows a moderate dispersion in the gelatin solution at low nanowire-Ppy concentrations with the aid of the surfactant; the dispersion becomes relatively poor at high nanowire-Ppy concentrations. Partially homogeneous nanowire-Ppy/gelatin hydrogel is obtained due to the poor nanowire-Ppy dispersion as a result of the van der Waals forces between Ppy nanowires.

The specific electrical conductivity of Ppy and nanowire-Ppy was measured with a custom-built two-point probe (Keithley, Model 6517A). The specific electrical conductivity with corresponding standard deviations of Ppy, at $N_{\text{DBSA}} : N_{\text{monomer}}$ equal to 0.01 : 1, 0.1 : 1, 0.5 : 1, 1 : 1, 5 : 1 and 10 : 1, is shown in Table 2. The electrical conductivity of Ppy is thus closely related to its morphology. The conductivity (σ) is expressed as $\sigma = ne\mu$ where n is the density of charge carriers, e represents the electron charge and μ is the mobility of the charge carriers. Thus, the electrical conductivity of Ppy is proportional to the density (the doping level in the case of conducting polymers) and the mobility of the charge carriers. The conductivity of nanogranular Ppy (10 : 1) is 15.95 S cm^{-1} , lower than that of nanowire-Ppy (1 : 1) which is 23.86 S cm^{-1} . Ppy with nanowire morphology presumably has a higher mobility for the

charge carriers than granular Ppy and this factor dominates the charge carrier density factor.²⁷

The topology and the orientation of the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels were also investigated by AFM. The AFM micrographs of the nanowire-Ppy/gelatin and the pure gelatin hydrogels are demonstrated in Figs 4(a)–4(c). Figure 4(a) shows the topology and the orientation of the 0.1% v/v nanowire-Ppy/gelatin hydrogel; it consists of nanorods which are aligned in one direction with a uniform distribution by a mechanical force; the schematic diagram is illustrated in Fig. 4(a'). The 1% nanowire-Ppy/gelatin hydrogel possesses a cottage-like topology is aggregation of conductive polymer. Its topology presumably consists of nanowires piling up randomly on each other as shown in Fig. 4(b) and in the schematic diagram in Fig. 4(b') due to the agglomeration. The topology of the pure gelatin hydrogel is shown in Fig. 4(c). Figure 4(a) of the 0.1% v/v nanowire-Ppy/gelatin hydrogel shows that the nanowire-Ppy is dispersed quite uniformly within the gelatin hydrogel.

Electromechanical properties

Time dependence of the electro-rheological response

We investigated the temporal characteristics of the pure gelatin and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels (0.1% and 1% v/v) at an electric field strength of 800 V mm^{-1} from the time sweep tests, in which the electric field was turned on and off alternately. The temporal characteristic of each sample was recorded in the linear viscoelastic regime at a strain of 0.15% and a frequency of 100 rad s^{-1} . Figure 5 shows a comparison of the storage modulus G' of the pure gelatin and of the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels during the time sweep tests. At an electric field strength of 800 V mm^{-1} , G' immediately increases and rapidly reaches a steady-state value. For the pure gelatin hydrogel, when the electric field is turned off, G' decreases instantaneously to its original state. For the nanowire-Ppy/gelatin hydrogel (0.1% and 1% v/v), G' decreases but does not recover its original value. This behaviour indicates that there are some irreversible agglomerations of the nanowire-Ppy or some dipole moment residues, possibly due to some hydrogen bonding between adjacent nanowire-Ppy. However, the 1% v/v nanowire-Ppy/gelatin hydrogel shows a quick response under an electric field since the agglomeration of nanowire-Ppy in hydrogels constitutes large induced dipole moment domains.

Effect of electric field strength and concentration

The effect of electric field strength on the electromechanical properties of the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels of 0, 0.01, 0.1, 0.5 and 1 vol% were investigated in the range 0 – 800 V mm^{-1} . Figure 6 shows the storage modulus response ($\Delta G'$) of the hydrogels versus electric field strength at a frequency of 100 rad s^{-1} , a strain of 0.15% and a temperature of 30°C . The increases in $\Delta G'$ with electric field strength are nonlinear within the range 0.1 – 800 V mm^{-1} . The storage modulus response values of these samples at an electric field strength of 800 V mm^{-1} are 250 000, 503 000, 1 005 000, 212 990 and $202\,779 \text{ Pa}$ for the pure gelatin, the nanowire-Ppy(0.01 vol%)/gelatin, the nanowire-Ppy(0.1 vol%)/gelatin, the nanowire-Ppy(0.5 vol%)/gelatin and the nanowire-Ppy(1 vol%)/gelatin hydrogels, respectively. (The storage modulus sensitivity values of these samples at an electric field strength of 800 V mm^{-1} are tabulated in Table 3.) The mixing of the nanowire-Ppy into gelatin leads to increases in G' with and without an electric field. The increase of G'_0 can be attributed to the effect of particles acting as fillers. For the small amount

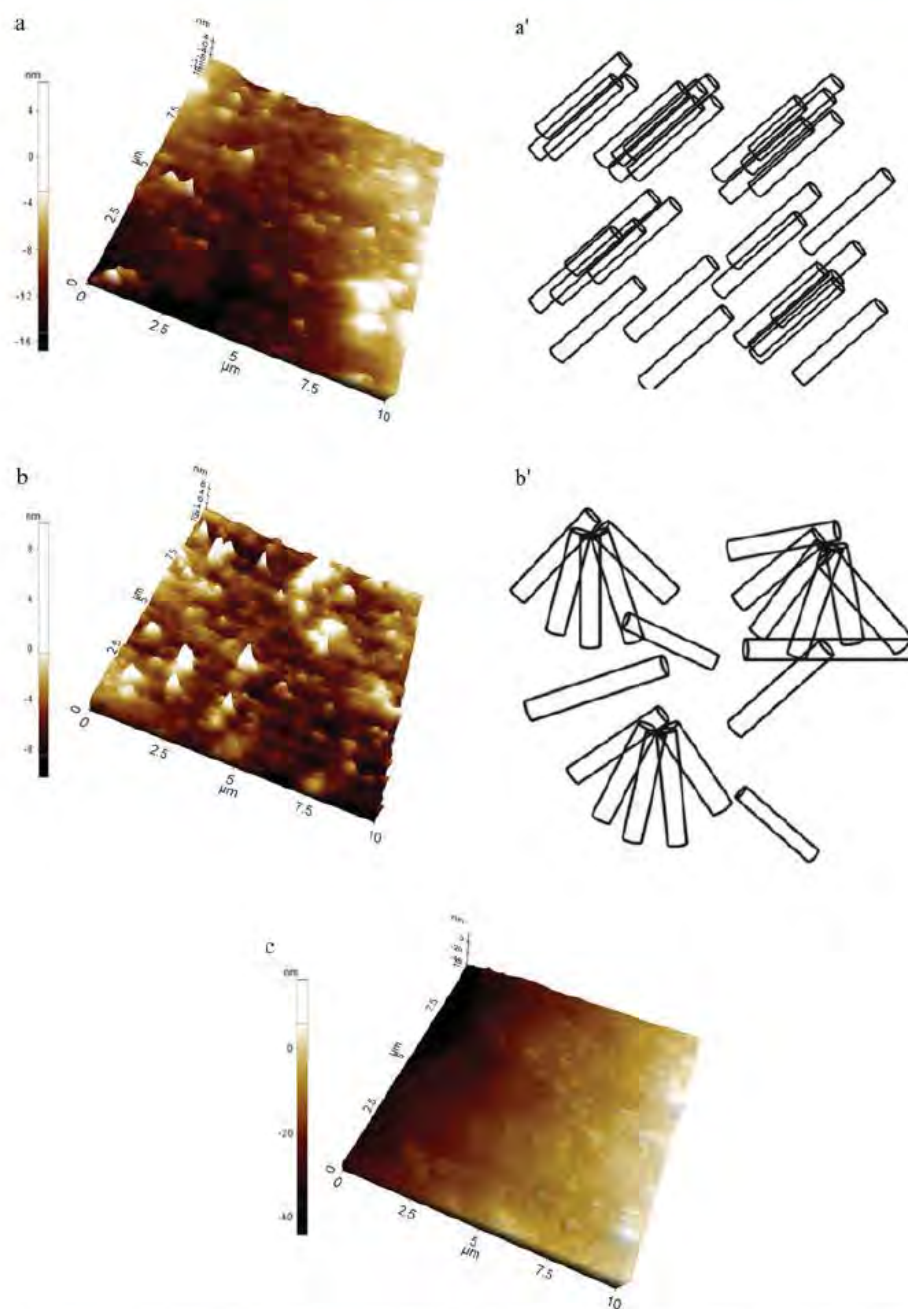


Figure 4. (a) AFM micrograph of nanowire-Ppy(0.1 vol%)/gelatin hydrogel; (a') schematic diagram of the orientation of nanowire-Ppy(0.1 vol%); (b) AFM micrograph of nanowire-Ppy(1 vol%)/gelatin hydrogel; (b') schematic diagram of the orientation of nanowire-Ppy(1 vol%); (c) AFM micrograph of pure gelatin hydrogel.

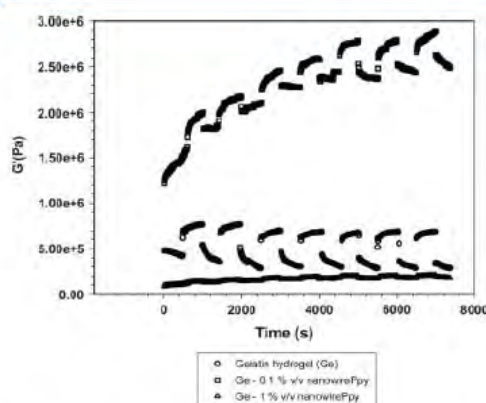


Figure 5. Temporal responses of the storage modulus (G') of the pure gelatin hydrogel and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels (sample diameter 30 mm, gel thickness 1.405 mm, 0.15% strain, frequency 100 rad s^{-1} , electric field strength 800 V mm^{-1} , 30 °C): ○, pure gelatin hydrogel; □, 0.1 vol% nanowire-Ppy; △, 1 vol% nanowire-Ppy.

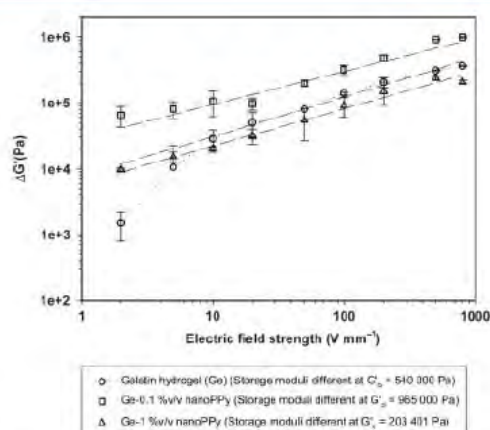


Figure 6. Effect of concentration of particles on the storage modulus response ($\Delta G'$) at various electric field strengths (sample diameter 30 mm, gel thickness 1.405 mm, 0.15% strain, frequency of 100 rad s^{-1} , 30 °C): ○, pure gelatin hydrogel; □, 0.1 vol% nanowire-Ppy; △, 1 vol% nanowire-Ppy.

of nanowire-Ppy added, the fillers induce only an additional free volume, but the distances between particles are large enough to create a significant particle interaction through the electric-field-induced dipole moments.²⁸ Therefore, the storage modulus sensitivity becomes high only at suitable nanowire-Ppy concentrations. The maximum $\Delta G'$ and $\Delta G'/G'_0$ occurs with the nanowire-Ppy(0.1 vol%)/gelatin hydrogel. However, the storage modulus response and sensitivity decrease with a nanowire-Ppy concentration greater than 0.1 vol%. For the hydrogel system with the highest particle concentration of 1 vol%, the storage modulus response under the effect of the electric field diminishes since the hydrogel presumably involves phase separation between the gelatin hydrogel and the nanowire-Ppy agglomeration.

Liu and Shaw²⁹ reported a similar effect for a silica/silicone system. The enhancement of the shear modulus was negligible below 8.0 vol% but increased dramatically above this threshold concentration. Above 55 vol%, the shear modulus decreased since the interparticle force decreased with the steric hindrance effect. Kunanurukapong and Sirivat³⁰ found that the storage modulus of a polymer blend between poly(*p*-phenylene) and an acrylic elastomer increased with increasing poly(*p*-phenylene) concentration. However, at the higher particle concentration of 30 vol%, the storage modulus response ($\Delta G'_{2kV/mm}$) decreased.

Effect of the operating temperature

The mechanical properties of the pure gelatin and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels in an electric field were investigated at operating temperatures between 30 and 80 °C. G' and $\Delta G'$ (100 rad s^{-1}) are plotted against temperature in Fig. 7. One sample was used for each of the G'_0 and G' measurements. An electric field was first applied on another sample for a period of 10 min before G' was measured successively at each temperature. Experiments were carried out using two representative hydrogels, pure gelatin and nanowire-Ppy(0.1 vol%)/gelatin hydrogel, as shown in Fig. 7. Figure 7 shows that the storage modulus of the pure gelatin hydrogel initially decreases in the temperature range 30–40 °C because of the denaturation of the triple-helix coil to a random coil.³¹ In the temperature range 40–60 °C, the storage modulus increases, consistent with classical network theory.²⁰ The higher temperature induces more entropy of the gel, leading to an increase in the retractive force and the storage modulus. However, the storage modulus decreases with increasing temperature between 60 and 80 °C, the temperature range close to the low temperature glass transition of 120 °C in which the devitrification of α -amino acid block occurs.³² In the case of 0.1% nanowire-Ppy/gelatin hydrogel, the temperature increment under an electric field retards the denaturation temperature (30–40 °C) and the low temperature glass transition (60–80 °C) because of the polarization of Ppy. In addition, the storage modulus

Table 3. Sensitivity of the storage modulus of the pure gelatin and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels: 0.15% strain, electric field strength 800 V mm^{-1} , frequency 100 rad s^{-1} , at 30 °C

Material (nanowire-Ppy diameter 95 ± 18 nm)	Storage modulus (G') (Pa)	Initial storage modulus (G'_0) (Pa)	Sensitivity of storage modulus ($\Delta G'/G'_0$) (Pa)
Gelatin hydrogel (Ge)	790 000	540 000	0.46
Ge-0.01 vol% nanowire-Ppy	1 170 000	667 000	0.75
Ge-0.1 vol% nanowire-Ppy	1 970 000	965 000	1.04
Ge-0.5 vol% nanowire-Ppy	447 100	234 010	0.88
Ge-1 vol% nanowire-Ppy	406 180	203 401	0.99

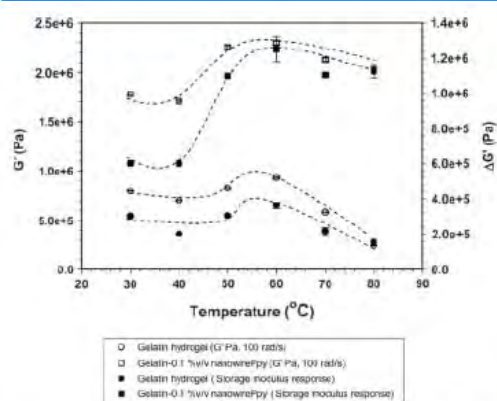


Figure 7. Effect of concentration of particles on the storage modulus (G') and the storage modulus response ($\Delta G'$) at various temperatures (sample diameter 30 mm, gel thickness 1.405 mm, 0.15% strain, electric field strength 800 V mm^{-1} , frequency 100 rad s^{-1}).

increment drastically increases with temperature consistent with classical network theory ($40\text{--}60^\circ\text{C}$). From the results shown, the electromechanical responses of nanowire-Ppy/gelatin hydrogel are mainly improved in terms of storage modulus response ($\Delta G'$) via Ppy polarization. With the presence of nanowire-Ppy, $G'_{800\text{V/mm}}$ and $\Delta G'$ at any temperature are higher than those of the pure gelatin hydrogel since the nanowire-Ppy acts as a filler and creates a wire-to-wire dipole interaction under an electric field.

Deflection of nanowire-Ppy/gelatin hydrogels

The deflection of the pure gelatin and nanowire-Ppy/gelatin hydrogels was studied by vertically suspending the films in a silicone oil bath; a DC electric field was applied horizontally between two parallel flat copper electrodes, as shown in Fig. 8. The amount of deflection at a specified electric field strength is defined by the geometrical parameters – d , l and θ – which are illustrated in Fig. 8. The tip displacement of the film was recorded by a digital video recorder (Sony, Handicam HR1). Figures 9(a)–9(c) show the bending of the pure gelatin and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels immersed in the silicone oil with an electric field strength of 600 V mm^{-1} . Upon applying an electric field, the free lower end of the film deflects towards the anode side by an amount, depending on the field strength, that results from the effect of the non-symmetric charges. The pure gelatin hydrogel indicates an attractive interaction between the anode and the polarized carbonyl group, in which the gelatin structure possesses negative charge. The deflection distances of the pure gelatin and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels under the electric field are shown in Figs 10(a) and 10(b). The pure gelatin hydrogel shows greater deflection values than the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels. The hydrogels start to deflect at lower critical electric field strengths: 25 V mm^{-1} , 300 V mm^{-1} and 400 V mm^{-1} for the pure gelatin hydrogel, the nanowire-Ppy(0.1 vol%)/gelatin and the nanowire-Ppy(1 vol%)/gelatin hydrogel, respectively. Moreover, the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels show a lesser deflection response under an applied electric field than the pure gelatin hydrogel due to its initial higher rigidity, or its higher G'_0 value.

Figures 10(a) and 10(b) show the deflection distances and the dielectrophoresis forces of the pure gelatin and the

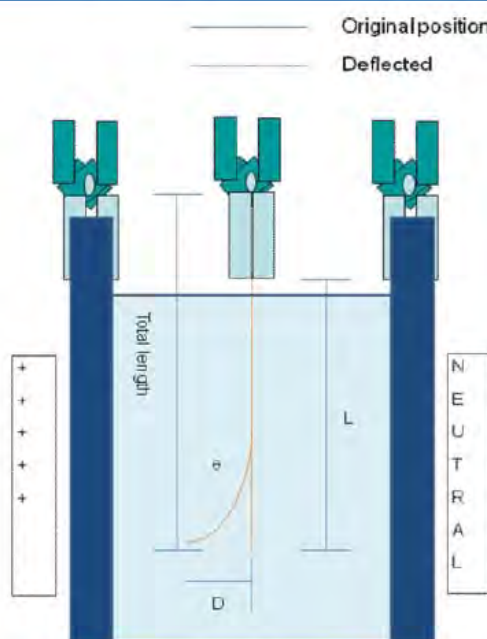


Figure 8. Schematic diagram of the apparatus used to observe the dielectrophoretics of the hydrogel samples.

nanowire-Ppy/gelatin hydrogels under an electric field. The deflection distances and dielectrophoresis forces of the pure gelatin and the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels appear to increase stepwise with increasing electric field strength. The dielectrophoresis force at $E = 600 \text{ V mm}^{-1}$ for the pure gelatin hydrogel, the nanowire-Ppy(0.1 vol%)/gelatin hydrogel and the nanowire-Ppy(1.0 vol%)/gelatin hydrogel is 7.05, 6.60 and 1.60 mN, respectively. Surprisingly, the resultant dielectrophoresis forces of the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels under the applied electric field are smaller than those of the pure gelatin hydrogel. It appears that the induced dipole moments generated by nanowire-Ppy counteract those of the pure gelatin. Under an applied electric field, pure gelatin hydrogel can polarize and generate non-symmetric negative charges. On the other hand, the nanowire-Ppy has strong positive charges attached on the main chains. Apparently, the presence of positive charge diminishes the non-symmetric negative charges generated within the gelatin matrix. Therefore, the bending and the dielectrophoresis forces of the nanowire-Ppy/gelatin hydrogels under an electric field are less.

In previous work, Thongsak *et al.*³³ reported the dielectrophoresis force of styrene-isoprene-styrene triblock copolymer (SIS D1114P): the maximum deflection distance and the dielectrophoresis force at $E = 600 \text{ V mm}^{-1}$ were 2.86 mm and $36.4 \mu\text{N}$, respectively. Dai *et al.*³⁴ studied the bending force under an applied electric field of an ionic network membrane based on blends of water-soluble poly(vinyl alcohol) and highly ionic conductive poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane)sulfonic acid. The bending force of the blend was equal to 4.9 mN at $E = 40 \text{ V mm}^{-1}$. Kuananuraksapong and Sirivat³⁵ studied the electromechanical response of an acrylic elastomer (AR70). The maximum deflection

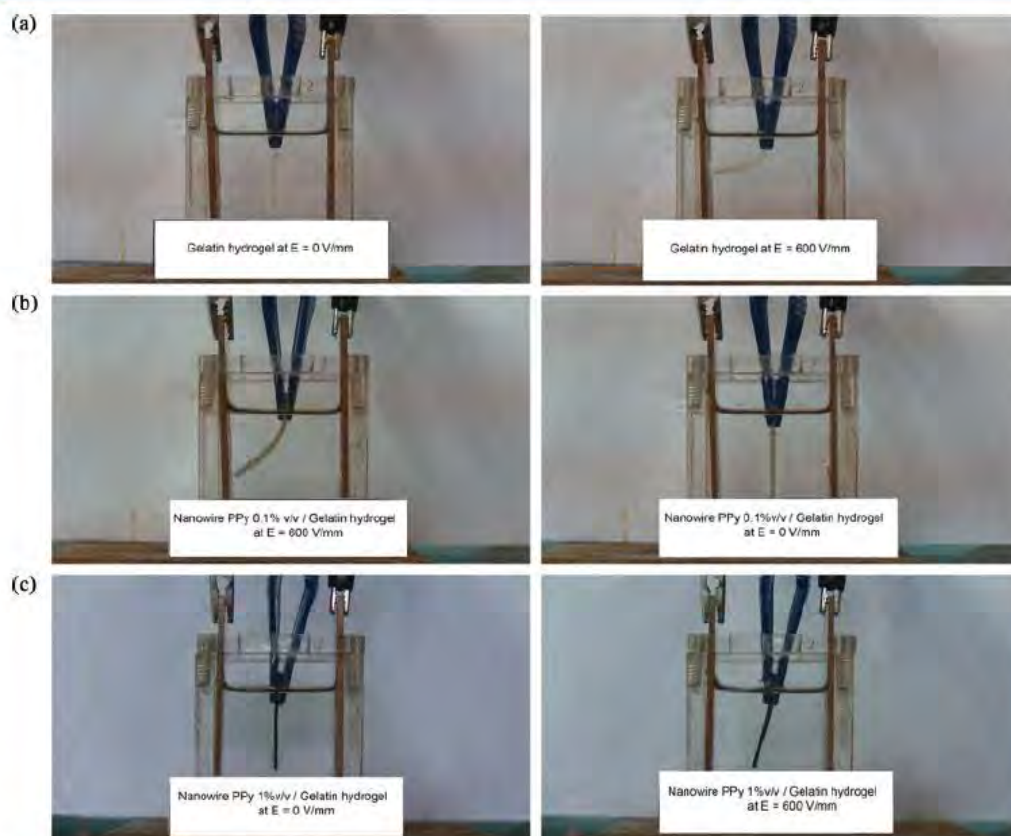


Figure 9. Deflection of the hydrogels at $E = 0$ and 600 V mm^{-1} : (a) pure gelatin hydrogel; (b) 0.1 vol% nanowire-Ppy/gelatin hydrogel; (c) 1 vol% nanowire-Ppy/gelatin hydrogel. Note that the polarity of the electrode on the left-hand side is positive.

distance and dielectrophoresis force at an electrical strength of 225 V mm^{-1} was 12.41 mm and 0.367 mN, respectively. For the pure gelatin and nanowire-Ppy/gelatin hydrogels studied in this work, the maximum deflection distance and dielectrophoretic force were obtained for the pure gelatin hydrogel at $E = 600 \text{ V mm}^{-1}$. They were 14.84 mm and 7.055 mN, respectively.

CONCLUSIONS

In this study, the electromechanical properties, the storage modulus response under oscillatory shear mode and the cantilever bending, of pure gelatin and nanowire-Ppy/gelatin hydrogels were investigated as functions of electric field strength and operating temperature. In the pure gelatin hydrogel and nanowire-Ppy/gelatin hydrogels with 0.01, 0.1, 0.5 and 1 vol%, the storage modulus (G'), the storage modulus response ($\Delta G'$) and the storage modulus sensitivity ($\Delta G'/G_0$) increase monotonically with increasing electric field strength up to 800 V mm^{-1} . The maximum storage modulus sensitivity was 104% for the nanowire-Ppy(0.1 vol%)/gelatin hydrogel at an electric field strength of 800 V mm^{-1} . The mechanism for the storage modulus response is the interaction

between electrically polarized nanowire-Ppy which induces an electrostatic interaction and the effect of particles acting as fillers. In the presence of nanowire-Ppy, G' and $\Delta G'$ at any temperature investigated are higher than those of the pure gelatin hydrogel since the nanowire-Ppy acts as a filler and creates a wire-to-wire dipole interaction in an electric field. For the deflection measurement, the deflection distances and the dielectrophoresis forces of the pure gelatin and nanowire-Ppy/gelatin hydrogels increase monotonically with increasing electric field strength. In the case of the nanowire-Ppy(1 vol%)/gelatin hydrogel it possesses the lowest deflection response relative to the others due to its initially higher rigidity or its higher G_0 value. However, the nanowire-Ppy(0.1 vol%)/gelatin hydrogel is shown overall here to be more electroactive than the pure gelatin hydrogel.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge financial support from the Conductive and Electroactive Polymers Research Unit of Chulalongkorn University; the Thailand Research Fund (TRF-MRG); the Royal Thai Government; Nanotec; the National Center

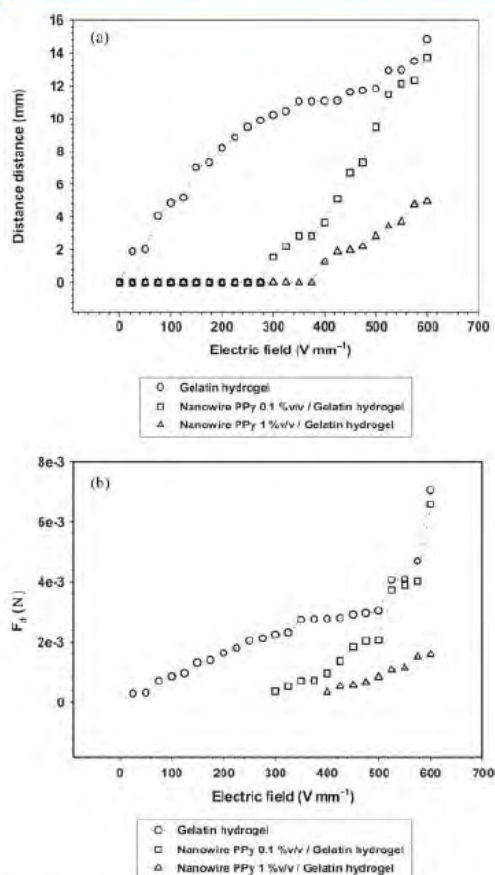


Figure 10. (a) Deflection distances of the gelatin hydrogel, the 0.1 vol% nanowire-PPy/gelatin hydrogel, and the 1 vol% nanowire-PPy/gelatin hydrogel at various electric field strengths. (b) Dielectrophoretic force calculated through linear deflection theory.

of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials; and the Petroleum and Petrochemical College (PPC), Chulalongkorn University. T. Tungkavet acknowledges a Doctoral Scholarship received from the Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) (TG-33-09-53-003D).

REFERENCES

- Shahinpoor M, Bar-Cohen Y, Simpson JO and Smith J, *Smart Mater Struct* **7**:R15–R30 (1998).
- Calvert P and Liu Z, *Acta Mater* **46**:2565–2571 (1998).
- MacDiarmid AG, Chiang JC, Halpern M, Huang WS, Mu SL, Somasiri NL, *et al*, *Mol Cryst Liq Cryst* **121**:173–180 (1985).
- Zhang QM, Bharti V and Zhao X, *Science* **280**:2101–2104 (1998).
- Perline RE, Kornbluh RD and Joseph JP, *Sensor Actuat Phys A* **64**:77–85 (1998).
- Kim J and Seo YB, *Smart Mater Struct* **11**:355–360 (2002).
- Bar-Cohen Y, *Electroactive Polymer (EAP) Actuators as Artificial Muscles: Reality, Potential, and Challenges*, SPIE, Washington (2001).
- Koyama K, Minagawa K, Watanabe T, Kumakura Y and Takimoto J, *J Non-Newtonian Fluid Mech* **58**:195–206 (1995).
- Yang XJ, Zheng PJ, Cui ZD, Zhao NQ, Wang YF and Yao KD, *Polym Int* **44**:448–452 (1997).
- Marois Y, Chakfe N, Deng X, Marois M, How T, King M, *et al*, *Biomaterials* **16**:1131–1139 (1995).
- Ross-Murphy SB, *Polymer* **33**:2622–2627 (1992).
- Haider S, Park SY, Saeed K and Farmer BL, *Sensor Actuat B: Chem* **124**:517–528 (2007).
- Puvanatvattana T, Chotpattananont D, Hiamtup P, Niamlang S, Sirivat A and Jamieson AM, *React Funct Polym* **66**:1575–1588 (2006).
- Skotheim TA, Elsenbaumer RL and Reynolds JR, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, p. 483 (1998).
- Yang Y and Wan M, *J Mater Chem* **11**:2022–2027 (2001).
- Athawale AA, Katre PP, Bhagwat SV and Dhamane AH, *J Appl Polym Sci* **108**:2872–2875 (2008).
- Waghuley SA, Yenorkar SM, Yawale SS and Yawale SP, *Sensor Actuat B: Chem* **128**:366–373 (2008).
- Duchet J, Legras R and Demousteir-Champagne S, *Synthetic Met* **98**:113–122 (1998).
- He C, Yang C and Li Y, *Synthetic Met* **139**:539–545 (2003).
- Sato T, Watanabe H and Osaki K, *Macromolecules* **29**:6231–6239 (1996).
- Timoshenko SP and Goodier JN, *Theory of Elasticity*, McGraw-Hill, Auckland (1970).
- Prissanaroon W, Ruangchuay L, Sirivat A and Schwank J, *Synthetic Met* **114**:65–72 (2000).
- Diaz F and Hall B, *IBM J Res Dev* **27**:342–347 (1983).
- Street GB, Lindsey SE, Nazzari AI and Wynne KJ, *Mol Cryst Liq Cryst* **118**:137–148 (1985).
- Shen Y and Wan M, *Synthetic Met* **96**:127–132 (1998).
- Kwon WJ, Suh DK, Chin BD and Yu JW, *J Appl Polym Sci* **110**:1324–1329 (2008).
- Martin CR, *Science* **266**:1961–1966 (1994).
- Shiga T, *Deformation and Viscoelastic Behavior of Polymer Gels in Electric Fields*, *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag, Berlin, p. 134 (1997).
- Liu B and Shaw TM, *J Rheol* **45**:641–657 (2001).
- Kunanurksapong R and Sirivat A, *Mat Sci Eng A* **454–455**:453–460 (2007).
- Bigi A, Panzavolta S and Rubini K, *Biomaterials* **25**:5675–5680 (2004).
- Fraga AN and Williams RJ, *Polymer* **26**:113–118 (1985).
- Thongsak K, Kunanurksapong R, Sirivat A and Lerdwitjarud W, *Mat Sci Eng A* **527**:2504–2509 (2010).
- Dai CA, Kao A, Chang C, Tsai W, Chen W, Liu W, *et al*, *Sensor Actuat A-Phys* **155**:152–162 (2009).
- Kunanurksapong R and Sirivat A, *Curr Appl Phys* **11**:393–401 (2011).

- [2] Thawatchai Tungkavet, Datchanee Pattavarakorn and Anuvat Sirivat, Bio-compatible Gelatins (Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-) and Electromechanical properties: effects of temperature and electric field", Journal of Polymer research (2012), 19, 9759-9767.

J Polym Res (2012) 19:9759
DOI 10.1007/s10965-011-9759-3

ORIGINAL PAPER

Bio-compatible gelatins (Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-) and electromechanical properties: effects of temperature and electric field

Thawatchai Tungkavet · Datchanee Pattavarakorn · Anuvat Sirivat

Received: 6 February 2011 / Accepted: 7 September 2011 / Published online: 23 December 2011
© Springer Science+Business Media B.V. 2011

Abstract Gelatin (Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-) is a protein produced by the partial hydrolysis of a collagen extracted from bones, connective tissues, organs, and some intestines of animals. In this work, gelatin films were prepared by the film casting method in an aqueous solvent. The electromechanical properties, thermal properties, and the degree of swelling were investigated as a function of gelatin crosslinking ratio or the gel strength, temperature, frequency, and electric field strength. The high, medium, low, and the 3% crosslinked high-gel-strength gelatin films possess the storage modulus sensitivity values of 2.30, 2.16, 1.26, and 0.49, respectively; these values are much greater than those of other electroactive materials, suggesting the gelatins studied as a potential artificial muscle or actuator.

Keywords Gelatin · Gel strength · Electromechanical properties · Actuator · Artificial muscle

Introduction

The exchange of electrical energy and mechanical energy has been of scientific and technological interest for many

decades. Electromechanical energy conversion has been used in many applications, such as in muscle/insect-like actuators, robotics, etc. [1]. The development of electroactive materials for artificial muscle or actuators is sought after because of their many advantages. First, electroactive materials resemble natural living tissues more than any other classes of synthetic biomaterials because of their high water content, the soft consistency, and their high activation modes. Second, they are biocompatible, but not biodegradable. Third, their physical and chemical properties vary with composition and can be tailored as desired. Fourth, they can take various shapes and are low-cost material.

Gelatin is a protein biopolymer derived from the partial hydrolysis of native collagens, which are the most abundant structural proteins found in the animal body: skin, tendons, cartilage, and bone [2]. Gelatin contains a large number of glycine (almost 1 in 3 residues, arranged every third residue), proline and 4-hydroxyproline residues. A typical structure is: Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro; it is unique in that it contains 14% hydroxyproline, 16% proline and 26% glycine. The only other animal product containing hydroxyproline is the elastin and then at a very much lower concentration, so hydroxyproline is used to determine the collagen or gelatin content of foods. It is a good film and particle forming material [3]. Due to a wealth of merits, such as biological origin, non-immunogenicity, biodegradability, biocompatibility, and commercial availability at relatively low cost, gelatin has been widely used in the pharmaceutical and medical fields as sealants for vascular prostheses, as carriers for drug delivery, as wound dressings, and as artificial muscle [4]. Nevertheless, gelatin exhibits poor mechanical properties, which limits its possible application as a biomaterial. The improvement of the mechanical properties of drawn gelatin has been related to the renaturation level of the protein, as evaluated through the differential scanning

T. Tungkavet · A. Sirivat (✉)
Conductive and Electroactive Polymers Research Unit, The
Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University,
Soi Chula 12, Phyathai Rd.,
Bangkok 10330, Thailand
e-mail: anuvat.s@chula.ac.th
URL: www.cepru.research.ac.th

D. Pattavarakorn
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science,
Chiang Mai University,
Chiangmai 50200, Thailand

calorimetry [5]. The most interesting feature of gelatin is that it can be used for the production of practical biocompatible materials [6, 7]. Several physical and chemical methods have been reported for crosslinking collagenous materials. Physical methods include the dehydrothermal treatment and the UV irradiation [8, 9]; however, they are generally less efficient. Many chemicals—such as formaldehyde, glutaraldehyde, carbodiimide, and dextran dialdehyde—have been used to chemically modify the gelatin towards biomedical applications. Among them, glutaraldehyde (GTA) is by far the most widely used, due to its high efficiency in stabilizing the collagenous materials [10]. GTA-based crosslinking of collagenous materials significantly reduces biodegradation, making the materials biocompatible and nonthrombogenic, while preserving biological integrity, strength, and flexibility. GTA is also easily available, inexpensive, and capable of allowing the crosslinking in a relatively short time period.

In our work, we are interested in the development of gelatin as a candidate of an artificial muscle or actuator. The electro-mechanical properties, the thermal properties, and the degree of swelling were investigated and are reported here as functions of the gelatin strength, the crosslinking ratio, temperature, frequency, and electric field strength.

Experimental

Materials

Gelatin powder (high, medium, and low gel strengths; 250 g bloom, 180 g bloom, and 80 g bloom, respectively) (AR grade, Fluka). The Bloom value is proportional to the storage modulus of the gelatin and it decreases with decreasing M_n [11], and glutaraldehyde (50% GTA solution) (AR grade, Sigma-Aldrich) were used as the starting materials for fabricating gelatin films. Table 1 shows data on characterization of our samples.

Preparation of gelatin films

Glutaraldehyde–gelatin crosslinked films (GTA–Ge) were prepared by adding an appropriate volume of GTA solution into a 10 vol% gelatin solution with GTA concentrations varying from 0.5 to 7 vol%. Non-crosslinked gelatin films (Ge) were prepared from an aqueous gelatin solution (10%, v/v) at 50 °C and under a continuous stirring for 40 min. The GTA–Ge and Ge solutions were poured into plastic petri dishes (10 cm in diameter). Crosslinked films were obtained after allowing water evaporating at a room temperature for a period of 4 days. Figure 1 shows a schematic of the two proposed structures for gelatin–GA complexes and Pristine gelatin films (Ge) were prepared in a similar way, but without adding the crosslinking agent.

Characterization and testing of gelatin samples

Crosslinking density determination

In order to estimate the network crosslinking density, the number-average molecular weight of the chain segments between two crosslinking points, M_c , was calculated from equilibrium water uptake experiments performed at 20 °C, according to the Flory–Rehner equation [12]:

$$M_c = \frac{\rho V_1 (\phi_g^{1/3} - 2\phi_g/f)}{\chi\phi_g^2 + \ln(1 - \phi_g) + \phi_g}, \quad (1)$$

where ρ is the density of the dry gelatin determined by picnometry, V_1 is the molar volume of the solvent, χ is the polymer–solvent interaction parameter taken from the literature [12] ($\chi=0.49\pm0.05$), and ϕ_g is the volume fraction of the swollen gelatin, which is estimated from the following relation:

$$\phi_g = \frac{W_0\rho w}{W\rho g - W_0(\rho - \rho w)}, \quad (2)$$

Table 1 Data on characterization of gelatin

Sample	Non-crosslinked high gel strength gelatin	Non-crosslinked medium gel strength gelatin	Non-crosslinked low gel strength gelatin
Gel strength	250 g bloom*	180 g bloom*	80 g bloom*
pH	7.7	6.7	7.0
Calcium(%)	≤0.2	≤0.2	≤0.2
Chloride(%)	≤0.2	≤0.2	≤0.2
% Moisture	≤20	≤20	≤20
Molecular weight	75,537	57,909	41,363

*Bloom is the weight in grams required to push a piston of a strictly defined shape 4 mm into a gelatin gel matured for 18 h at 10 °C

*Molecular weight as measured by Ubblohde viscometer ($K=1.66\times10^{-5}$, $a=0.855$)

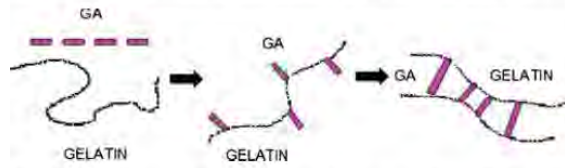


Fig. 1 Schematic of the two proposed structures for gelatin–GA complexes

where W_0 is the initial weight of the sample, W is the weight of the swollen sample, ρ_w is the density of the water at room temperature, and ρ is the density of the dry and the uncrosslinked gelatin film.

Thermogravimetric analysis (TGA)

A thermal gravimetric analyzer (DuPont, model TGA 2950) was used to determine the amount of moisture content and the decomposition temperatures with a temperature scan from 30 to 600 °C with a heating rate of 5 °C/min, for the crosslinked films with % volumes of glutaraldehyde of 0.5, 1, 3, 5, and 7, and the non-crosslinked gelatin films. The samples weighed from 5 to 10 mg were loaded into platinum pans and then heated under a nitrogen gas flow.

DSC analysis of gelatin films

The thermal properties of the pure gelatin at various gel strength were studied by DSC, (Instruments DSC METTLER 822), using 5 mg of various gel strength gelatin. All measurements were performed under nitrogen atmosphere at a heating rate of 5 °C/min.

Electromechanical and thermal properties

The electrorheological properties of the crosslinked and uncrosslinked gelatins were investigated in terms of frequency, temperature, and electric field strength. A melt rheometer (Rheometric Scientific, ARES) was fitted with a parallel-plate fixture (diameter of 25 mm). A DC voltage was applied with a DC power supply (Instek, GFG8216A), which could deliver electric field strengths up to 1 kV/mm. A digital multimeter was used to monitor the voltage input. In these experiments, an oscillatory shear strain was applied and the dynamic moduli (G' and G'') were measured as functions of frequency and electric field strength. Strain sweep tests were first carried out to determine the suitable strains to measure G' and G'' in the linear viscoelastic regime. The appropriate strain was determined to be 0.2% for the gelatin film samples. For the 3% crosslinked high gel

strength gelatin film sample, a strain of 0.14% was used. Frequency sweep tests were carried out to measure the G' and G'' of each sample as a function of frequency. The deformation frequency was varied from 0.1 to 100 rad/s. Prior to each measurement, the non-crosslinked gelatin and the 3% high-gel-strength gelatin film samples were pre-sheared at a low frequency (0.04 rad/s) under an electric field for 15 min to ensure the formation of equilibrium polarization before the G' and G'' measurements. The experiments were carried out at a temperature of 27 °C and repeated at least two or three times. The effect of temperature was studied at various temperatures between 27 and 107 °C for the non-crosslinked gelatin film sample. The temporal response experiments were carried out at 1 kV/mm for the non-crosslinked gelatin and the 3% crosslinking high-gel-strength gelatin film samples. Deflection of Gelatin films was carried out under various applied electric strengths. For each film, one end of the sample was fixed with a grip vertically in a transparent chamber containing two parallel electrodes. The input DC field was provided by a DC power supply (Gold Sun 3000, GPS 3003D) and a high voltage power supply (Gamma High Voltage, UC5-30P), which delivered various electric field strengths, from 25 to 600 V/mm. A digital video recorder (Sony handycam, HR1) was used to record the displacement of the films. The tip displacement was measured and calculated from a Scion Image (Beta 4.0.3) program.

We can calculate the static force balance, the deflecting force or the dielectrophoretic force (F_d) on the samples equals to the sum of the resisting elastic force (F_e) and the weight along the bending direction, where the film deflection distance at equilibrium is d . The dielectrophoretic force (N) is determined from the static force balance equation as:

$$F_d = F_e + mg \sin \theta, \quad (3)$$

where m is the sample's mass (kg), g is the gravity (9.8 m/s²), θ is the deflection angle, and F_e is the resisting elastic force (N). In our experiment, the film deflections with increasing electric field are linear. The linear deflection theory of one free-end film is, therefore, used where the elastic force can be calculated by the following equation [30–32]:

$$F_e = \frac{dEI}{l^3}, \quad (4)$$

where E is the elastic modulus which is equal to $2G/(1+\nu)$ in which G' is the shear modulus and ν is the Poisson's ratio, which is equal to 1/2 for an incompressible material, I is the moment of inertia, equal to $t^3w/12$, where t is the sample thickness, w is the sample width, d is the deflection distance, and l is the sample length.

Results and discussion

Determination of degree of swelling, weight loss of gelatin film, and molecular weight between crosslinks and Spectra of Gelatin

Crosslinked and un-crosslinked gelatin films were prepared under the same conditions, and they were kept in a desiccator at room temperature (27 °C) for a period of 2 days before testing to minimize any property changes during the experiments. Glutaraldehyde (GTA) is a fast-acting crosslinker for collagenous materials. The reaction of gelatin with different amounts of GTA was carried out at 50 °C in basic conditions [13]. All crosslinked films were stiffer than pure gelatin films, and they changed their color to yellowish. Figure 2 shows a pure gelatin film and a 3% crosslinked gelatin films. The 3% crosslinked film becomes more yellowish and slightly shrin.. The color change is due to the formation of the aldime linkages ($\text{CH}=\text{N}$) between the free amine groups of the protein and glutaraldehyde [14].

The FTIR spectra of the uncrosslink gelatins show peaks at $1,630\text{ cm}^{-1}$ due to the $\text{C}=\text{O}$ stretching, $1,550\text{ cm}^{-1}$ due to the N-H bending, and $2,922\text{ cm}^{-1}$ due to the C-H stretching. In the spectrum of the 3%v/v crosslinked gelatin film, an additional peak appears at $1,641\text{ cm}^{-1}$. This peak is a characteristic of the aldime stretching vibration which reveals the crosslinking of gelatin with glutaraldehyde [14]. For the uncrosslinked high gel strength gelatin, the uncrosslinked medium gel strength gelatin, and the uncrosslinked low gel strength gelatin, they are of the same of molecular structure

The GTA crosslinking induces a significant reduction in swelling. Swelling measurements at longer times were hindered by the solubility of the film, which began to dissolve in the solution. The calculated average molecular weight between two crosslinking points, M_c , as a function of

GTA concentration decreases drastically with GTA content, due to the formation of a denser network. Percentages of the crosslinking agent higher than 3 v/v.% (Molecular weight between crosslinked= $1,920\pm 296\text{ g/mol}$) did not induce further changes as no further reaction occurred.. Similar results were reported by Fraga and Williams [15], as caused by the termination of the reaction due to the vitrification in thermosetting systems. In addition, gelatin films with a percentage of crosslinking agent higher than 3 wt% do not possess any noticeable differences in the degree of swelling and the percentage of weight loss.

The thermal properties were obtained from the thermogravimetric analysis and the differential thermal analysis (TGA-DTA). The TGA data provide the thermal stability in the terms of onset degradation temperature and % weight residue of the gelatin samples of different Bloom indices and at various percentages of crosslinking ratios between 0%v/v (non-crosslinked gelatin) to 7%v/v (Crosslined gelatin). There are two transitions for the gelatin, namely: the first transition (45 to 100 °C), can be referred to the loss of water; and the second transition (240 to 360 °C), can be referred to the degradation of the gelatin backbone. The TGA thermograms of the non-crosslinked gelatin and the crosslinked gelatin show that the decomposition temperatures are not significantly different; the 7%v/v GTA-Ge has highest percentage of weight residue.

DSC, a widely used thermoanalytical technique, was assess some of the physicochemical properties, such as endothermic or exothermic processes, characteristic of the Gelatin films at various gel strength. It shows typical thermograms recorded from the uncrosslinked gelatin films (High gel strength, Medium gel strength, Low gel strength, and 3%v/v Crosslinked high gel strength gelatin) which exhibit endothermic peak which can be referred to the melting temperatures [16]. For 3%v/v Crosslinking high gel strength gelatin, the melting temperature is higher than those of the uncrosslinked gelatin films so crosslinking can increases the thermal stability of gelatin films, as shown by the shift of the melting temperature to higher values [16]. The melting temperatures (T_m) of the main endothermic transition of uncrosslinked high gel strength gelatin, uncrosslinked medium gel strength gelatin, uncrosslinked low gel strength gelatin, and 3%v/v crosslinked high gel strength gelatin films were at 85.33, 81.41, 79.08, and 87.58C respectively.

Time dependence of the electrorheological response

We first show the temporal responses of the high, medium, low, and 3% crosslinked high-gel-strength gelatin films by alternately switching on and off an electric field strength of $E=1,000\text{ V/mm}$. The temporal characteristics of each sample were recorded in the linear viscoelastic regime at a strain of 0.14% at frequency of 100 rad/s. Figure 3 shows the



Fig. 2 The image of comparison appearance gelatin films

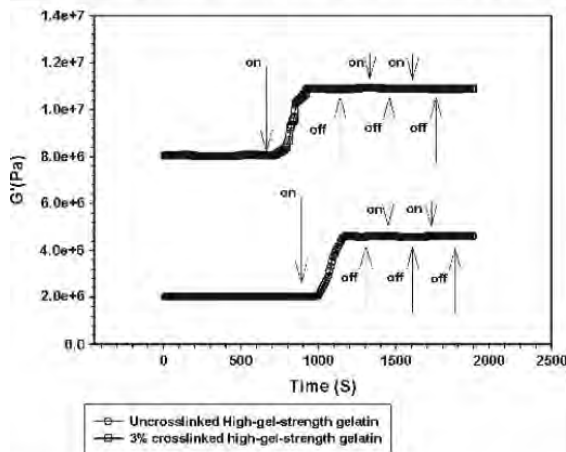


Fig. 3 Storage modulus (G') vs time of gelatin films of various gel strengths (100 rad/s, 1 kV/mm): (○) Uncrosslink High-gel-strength gelatin; and (□) 3% crosslinked high-gel-strength gelatin

comparison in storage modulus, G' of the high and 3% crosslinked high-gel-strength gelatin films, during the time sweep test. When the electric field is switched on, the G' values of the high, medium, low, and 3% crosslinked high-gel-strength gelatin films increase from 2 120 000 Pa (1.15) in 2,200 s, 835 000 Pa to 1 485 000 (0.79) in 5,000 s, 1 260 000 Pa to 2 080 000 (0.65) in 2,500 s, and 8 060 000 Pa to 10 900 000 Pa (0.35) in 2,000 s, respectively. However, the G' values of the gelatin films do not recover their original values when the electric field is switched off, possibly due to the interaction between the residue dipole moments remaining in the gelatin films [17].

Effect of electric field strength

The effect of electric field strength on the rheological properties of the high, medium, low and the 3% crosslinked high-gel-strength gelatin films was investigated in a range of 0 to 1 kV/mm. Figure 4 shows the storage modulus response ($\Delta G'$) of the high, medium, low and the 3% crosslinked high gel strength gelatin films vs. electric field strength at a frequency of 100 rad/s, a strain of 0.14%, and a temperature of 27 °C. The increases in $\Delta G'$ with electric field strength are nonlinear within the range of 0.1 to 1 kV/mm. The storage modulus response values of these samples at an electric field strength of 1 kV/mm are 4 340 000, 2 820 000, 292 000, and 3 580 000 Pa for the high, medium, low, and the 3% crosslinked high-gel-strength gelatin films, respectively. (The storage modulus sensitivity values of these samples at an electric field strength of 1 kV/mm are tabulated in Table 2; they are 2.30, 2.16, 1.26, and 0.49 for the high, medium, low, and 3% crosslinked high-gel-strength gelatin films, respectively.)

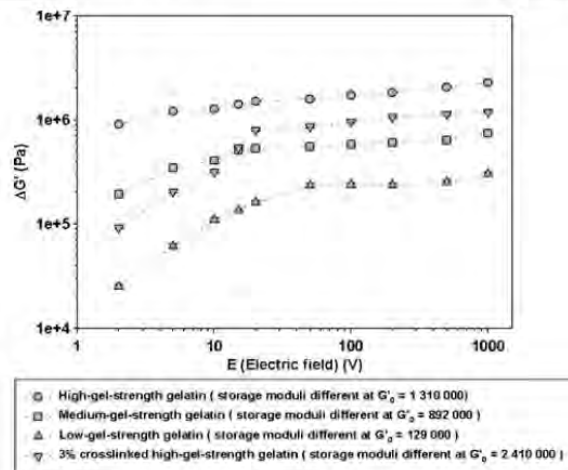


Fig. 4 Storage modulus different vs electric field strength of gelatin films at various gel strengths (100 rad/s, 0.14% strain, 27 °C)

When an electrical field is applied, induced dipole moments within the gelatin structure are generated, leading to intermolecular interactions. These intermolecular interactions induce the loss of free chain movements and thus a higher chain rigidity, as indicated by the higher G' values [18, 19]. The electric field is clearly shown here to enhance the rigidity of the gelatin films. However, the storage modulus of the 3% crosslinked gelatin improves to a lesser degree than those of the uncrosslinked gelatin samples, due to its initially high rigidity in the absence of applied electric field. A higher electric field strength is expected to induce a higher dipole moment and to cause chain segment to pull themselves together in a tighter formation due to the greater electrostatic force, as evidenced by the dramatic increases in G' with electric field strength [20]. Table 3 shows the storage modulus sensitivity characteristics of several electroactive polymers and dielectric elastomers. A sensitivity comparison of these materials can be made between Tables 2 and 3. At an identical electric field strength (1 kV/mm), the styrene-isoprene-styrene triblock (D1114P) exhibits the highest sensitivity in its types, in which the storage modulus sensitivity is 0.122. However, when particles were added to the styrene-isoprene-styrene triblock and the silicone elastomer, the storage modulus sensitivities increased to 0.256 and 0.250, respectively. In our work, the gelatins possess superior responses, as shown in Table 2: the sensitivity values are 2.30, 2.16, 1.26, and 0.49 for the high, medium, low, and 3% crosslinked high-gel-strength gelatin films, respectively. These sensitivity values are greater by nearly an order of magnitude than those of pure polymer matrices, triblock copolymers, or elastomers [21, 22], operated at even higher electric field strengths or even with the additions of particles.

Table 2 Comparison of storage modulus sensitivities of the gelatin films of various gel strengths

Material	Electric field (kv/mm)	Frequency (rad/s)	Temperature °C	Initial storage modulus (G_o) Pa	Storage modulus (G') Pa	Storage modulus sensitivity ($\Delta G'/G_o$) Pa
Uncrosslinked High-gel-strength gelatin	1,000	100	27	1 310 000	4 340 000	2.30
Uncrosslinked Medium-gel- strength gelatin	1,000	100		892 000	2 820 000	2.16
Uncrosslinked Low-gel-strength gelatin	1,000	100		129 000	292 000	1.26
3% crosslinked high-gel-strength gelatin	1,000	100		2 410 000	3 580 000	0.49

Effect of the operating temperature

The rheological properties under an electric field of the uncrosslinked and the crosslinked gelatin films were investigated at operating temperatures of 300 to 380 K. In order to exclude the effect of the gelatin samples, G'_o , $G'_{1Kv/mm}$

and $\Delta G'/G'$ are plotted versus temperature as shown in Fig. 5. Here we used one sample each for the G'_o and $G'_{1Kv/mm}$ measurements. We can see that the storage moduli decrease linearly with increasing temperature; the deviations may originate from less of chain entanglements in certain temperature ranges. $G'_{1Kv/mm}$ is higher than that without

Table 3 Comparison of the storage modulus sensitivities of electroactive and dielectric elastomer materials

Materials	Electric field (kv/mm)	Frequency (rad/s)	Temperature °C	Storage modulus sensitivity ($\Delta G'/G_o$) Pa	Ref #
Acrylic elastomer 70	2,000	100	27	0.439	[22]
Acrylic elastomer 71				0.586	
Acrylic elastomer 72				0.148	
Styrene-acrylic copolymers				1.195	
Styrene-isoprene-styrene triblock D1112P	1,000	1		0.746	[23]
Acrylic elastomer 71+PPP 10%(v/v)				0.306	
Acrylic elastomer 71+PPP 30%(v/v)				0.971	
Styrene-isoprene-styrene triblock D1114P				0.122	
Styrene-isoprene-styrene triblock D1164P	2,000	100		0.102	[24]
Styrene-isoprene-styrene triblock D1162P				0.050	
D114P+PDPA 5%(v/v)				0.040	
D114P+PDPA 10%(v/v)				0.256	
D114P+PDPA 30%(v/v)	2,000	1		0.095	[25]
AR71/lead zirconate titanate Pb(Zr0.5Ti0.5)O3 (0.000019%v/v)				0.149	
AR71/lead zirconate titanate Pb(Zr0.5Ti0.5)O3 (0.038%v/v)				0.587	
poly (dimethyl siloxane) (PDMS)				0.104	
poly (dimethyl siloxane) (PDMS)+PANi 20% (v/v)	2,000	100		0.25	[26]
poly (dimethyl siloxane) (PDMS)+PANi 2% (v/v)				0.111	
PDMS_5%PEDOT/PSS/EG				0.077	
PDMS_15%PEDOT/PSS/EG				0.333	
Crosslinked Polyisoprene 3% + Polythiopene 5% (v/v)	2,000	100	27	0.523	[27]
Crosslinked Polyisoprene 3% + Polythiopene 10% (v/v)				0.33	
Crosslinked Polyisoprene 3% + Polythiopene 30% (v/v)				0.435	
Silicone gel				Not response	
Silicone gel + PMACO 46%	5,000	60		0.25	[28, 29]
Silicone gel + PMACO 46%	1,000			0.75	
Silicone gel + PMACO 46%	2,000			2	
Silicone gel + PMACO 46%	3,000			0.333	
Silicone gel + poly(p-phenylenes) 10%	1,000	300		1.133	
Silicone gel + poly(p-phenylenes) 10%	3,000			1.666	
Silicone gel + poly(p-phenylenes) 10%	5,000			0.28	
Poly(3-hexylthiophene) doped iodine (amorphous)	8.7	—			

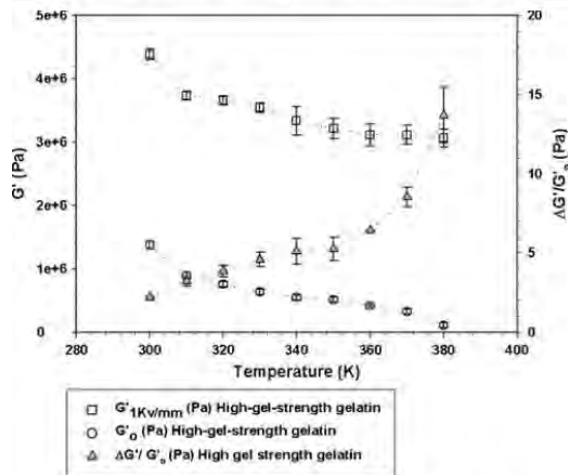


Fig. 5 Effect of temperature for Uncrosslink high-gel-strength gelatin films: Storage modulus (G') at various temperature for one sample at all temperature test ($E=0$ and 1 Kv/mm, 100 rad/s, 0.14%strain)

electric field at any temperature investigated, as a result of the dipole–dipole interactions created by the electric field within the matrix. The storage modulus sensitivity of the gelatin sample increases significantly as temperature increases; this implies that temperature induce the free chain movement easier without electric field [30].

Deflection of gelatin films

The deflection of the gelatin films was studied by vertically suspending the films in a silicon oil bath; and a DC electric field was applied horizontally between two parallel flat copper electrodes, as shown in Fig. 6. The amount of deflection at a specified electric field strength is defined by the geometrical parameters— d , l , and θ —which are illustrated in Fig. 6. The tip displacement of the film was recorded by a digital video recorder (Sony Handicam, HR1). Figure 6 shows the bendings of the high-gel-strength and the low-gel-strength gelatin films immersed in silicone oil under an electric field strength of 600 V/mm. Upon applying an electric field, the free lower end of the film deflects towards the cathode side by an amount dependent on the field strength, indicating an attractive interaction between the cathode and the polarized amine group, in which the gelatin structure possesses negative charges. (The deflection distance of the gelatin films under electric field is shown in Fig. 7.) The low-gel-strength gelatin film shows a greater deflection value than the high-gel-strength gelatin. The films start to deflect at their critical electric field strengths (600 V/mm). Moreover, the high-gel-strength gelatin film has a lesser deflection response under the applied electric field than the low-gel-strength film due to its initially higher rigidity, or its higher G' value.

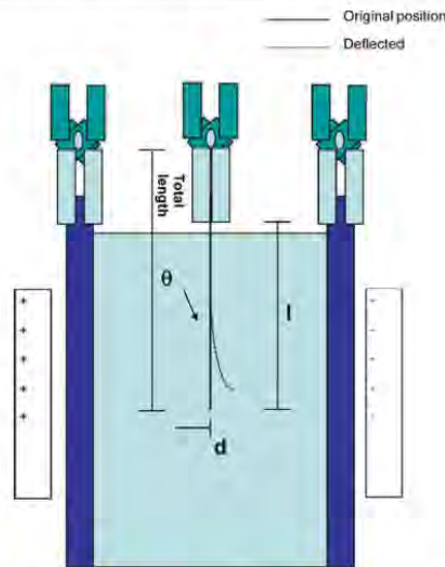


Fig. 6 Schematic of the apparatus used to observe the dielectrophoresis of the gelatin films

Figure 8 shows the dielectrophoretic force of the gelatin films under electric field. The dielectrophoretic forces of the low-gel-strength gelatin and the high-gel-strength gelatin films appear to increase monotonically with increasing electric field strength. (Table 4 shows the deflection responses achieved under an applied electric field on the gelatin films in terms of the deflection distance (d), the deflection angle (θ), the resisting elastic force (F_e), and the dielectrophoretic force (F_d). The resisting elastic force of the low-gel-strength gelatin film under an applied electric field is less than that of the high-gel-strength gelatin film. However, the low-gel-strength gelatin film exhibits a greater response in the bending mode than the others, suggesting its greater flexibility. In previous work, Thongsak et al., [23] reported the dielectrophoresis force of Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer (SIS D1114P), the maximum deflection distance and dielectrophoresis force at $E=600$ V/mm is 2.86 mm and 36.4 μ N,

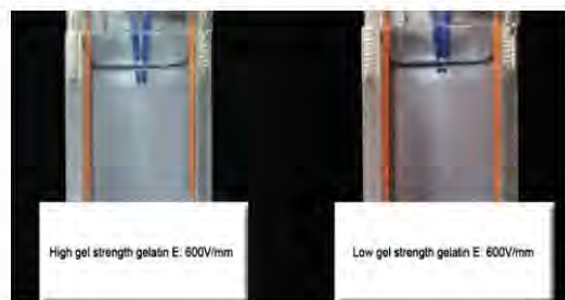


Fig. 7 Deflection of the sample under electric field strength 600 V/mm: **a** High-gel-strength gelatin; **b** Low-gel-strength gelatin

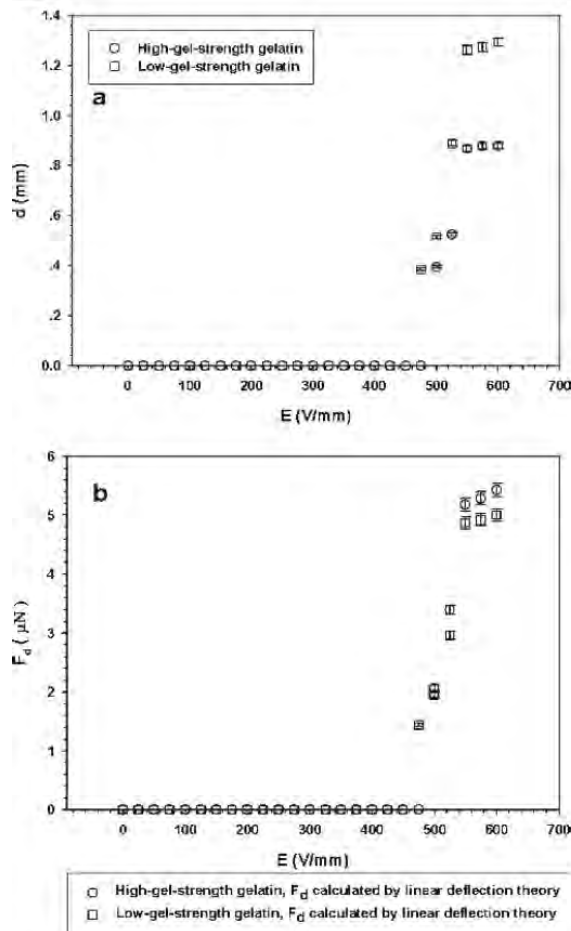


Fig. 8 **a** Deflection distances of high-gel-strength gelatin and low-gel-strength gelatin at various electric field strengths and **b** Dielectrophoretic force calculated through the Linear Deflection theory

respectively. Alici et al., [33] reported that the actuators based on polymer composites between polypyrrole and polyvinylidene fluoride could provide the output force equal to 0.6 mN at $E=1$ V [26]. Dai et al., [34] studied the bending force under applied electric field of ionic network membrane based on blends of water soluble poly (vinyl alcohol) (PVA) and highly ionic conductive poly 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (PAMPS). The bending force of PVA/PAMPS blend was equal to 4.9 mN at $E=40$ V/mm [34]. Kunanuraksapong et al., [35] studied electromechanical response of acrylic elastomer (AR70). The maximum deflection distance and dielectrophoresis force at electrical strength (225 V/mm) is 12.41 mm and 0.367 mN, respectively. When comparing with our Gelatin films (low-gel-strength), the maximum deflection distance and dielectrophoresis force at $E=600$ V/mm is 1.28 mm and 4.859 μN , respectively. Our materials

Table 4 Electromechanical responses of the high-gel-strength gelatin and the low-gel-strength gelatin at various electric field strengths

Sample	E (V/mm)	d (mm)	l (mm)	θ ($^\circ$)	F_e (μN)	F_d (μN)
Uncrosslinked	0	0	23.05	0	0	0
High-gel-strength gelatin film	100	0	23.05	0	0	0
	200	0	23.05	0	0	0
	300	0	23.05	0	0	0
	400	0	23.05	0	0	0
	475	0	23.05	0	0	0
	500	0.39	23.05	0.973	0.713	2.054
	525	0.52	23.05	1.305	1.137	2.933
	550	0.86	23.05	2.19	2.118	5.116
	575	0.87	23.05	2.21	2.180	5.217
	600	0.88	23.05	2.26	2.244	5.353
Uncrosslinked	0	0	22.48	0	0	0
Low-gel-strength gelatin film	100	0	22.48	0	0	0
	200	0	22.48	0	0	0
	300	0	22.48	0	0	0
	400	0	22.48	0	0	0
	475	0.38	22.48	0.952	0	0
	500	0.51	22.48	1.293	0.229	1.428
	525	0.88	22.48	2.247	0.317	1.940
	550	1.25	22.48	3.222	0.536	3.351
	575	1.26	22.48	3.25	0.776	4.807
	600	1.28	22.48	3.3	0.792	4.859

give a lower dielectrophoresis force less than those of the polymer composites, the ionic network membrane, and the elastomers. However, the storage modulus sensitivity values of the gelatin are superior to those of the previous work.

Conclusions

In our work, the electromechanical properties of gelatin films were investigated as functions of electric field strength and operating temperature in terms the storage moduli under oscillatory shear mode. The storage modulus (G') increases with increasing gel strength, as the applied electric field strength is equal to 1 kV/mm. $\Delta G'$ and $\Delta G'/G_0$ values of the gelatins increase with increasing temperature. At a temperature above 300 K, the storage moduli decrease linearly with increasing temperature. For the un-crosslinked gelatin films, the storage modulus response and the storage modulus sensitivity are higher than those of the crosslinked gelatin films. The storage modulus sensitivity of gelatin values are greater by nearly an order of magnitude than those of previously studied pure polymer matrices, triblock copolymers, or elastomers which were operated at even higher electric field strengths or even with the additions of

particles. From the deflection measurement, the deflection distances of the low-gel-strength and the high-gel-strength gelatin films increase monotonically with increasing electric field strength. The low-gel-strength gelatin film shows the greatest deflection response.

Acknowledgements The authors would like to acknowledge the financial support to A.S. from the Conductive and Electroactive Polymers Research Unit of Chulalongkorn University, the Thailand Research Fund (TRF-BRG), the Thai Royal Government (Budget of Fiscal Year 2552), and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials.

References

- Krause S, Bohon K (2001) Electromechanical response of electro-rheological fluids and poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromolecules* 34:7179
- Zhang YZ, Venugopal J, Huang Z-M, Lim CT, Ramakrishna S (2006) Crosslinking of the electrospun gelatin nanofibers. *Polymer* 47:2911–2917
- Yang XJ, Zheng PJ, Cui ZD, Zhao NQ, Wang YF, Yao KD (1997) Swelling behaviour and elastic properties of gelatin gels. *Polym Int* 44:448–452
- Marois Y, Chakfe N, Deng X, Marois M, How T, King M (1995) Carbodiimide cross-linked gelatin, a new coating for polyester arterial prostheses. *Biomaterials* 16:1131–1139
- Bigi A, Cojazzi G, Panzavolta S, Rubini K, Roveri N (2001) Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. *Biomaterial* 22:763–768
- Bottoms E, Cater CW, Shuster S (1966) Effect of ultraviolet irradiation on skin collagen. *Nature* 211:97–8
- Draye JP, Delaey B, Van de Voorde A, Van Den Bulcke A, De Reu B, Schacht E (1998) In vitro and in vivo biocompatibility of dextran dialdehyde cross-linked gelatin hydrogel films. *Biomaterials* 19:1677–1687
- Schach E, Van Den Bulcke A, Bogdanov B, Draye JP, Delaey B (1998) Gelatin-based hydrogel for wound dressing. *Polym Mater Sci Eng* 79:222–223
- Fujimori E (1965) Ultraviolet light-induced change in collagen macromolecules. *Biopolymers* 3:115–9
- Khor E (1997) Methods for the treatment of collagenous tissues for bioprotheses. *Biomaterials* 18:95–105
- Abrusci C, Martin-Gonzalez A, Amo AD, Corrales T, Catalina F (2004) Biodegradation of type-B gelatin by bacteria isolated from cinematographic films. A viscometric study. *Polym Degrad Stab* 86:283–291
- Flory PJ, Rehner JJ (1943) Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *Chem Phys* 11:521–526
- Apostolov AA, Boneva D, Vassileva E, Mark JE, Fakirov S (2000) Mechanical properties of native and crosslinked gelatins in a bending deformation. *J Appl Polym Sci* 76:2041–2048
- Martucci JF, Ruseckaite RA, Vazquez A (2006) Creep of glutaraldehyde-crosslinked gelatin films. *Mat Sci Eng A* 435–436:681–686
- Fraga AN, Williams RJ (1985) Thermal properties of gelatin films. *Polymer* 26:113–118
- Li M, Guo Y, Wei Y, Macdiamid AG, Lelkes PI (2005) Electro-spinning polyaniline-contained gelatin nanofibers for tissue engineering applications. *Biomaterials* 27:2705–2715
- Chotpattananont D, Sirivat A, Jamieson AM (2004) Electrorheological properties of perchloric acid-doped polythiophene suspensions. *Colloid Polym Sci* 282:357–365
- Perline RE, Kornbluh RD, Joseph JP (1998) Electrostriction of polymer dielectrics with compliant electrodes as a means of actuation. *Sensor Actuat Phys A* 64:77–85
- Liu B, Shaw TM (2001) Electrorheology of filled silicone elastomers. *J Rheol* 45:641–657
- Shiga T (1997) Deformation and viscoelastic behavior of polymer gels in electric fields. *Advances in polymer science*, vol. 134/20. Springer, Berlin
- Pelrin R, Kornbluh R, Joseph J, Heydt R, Pei Q, Chiba S (2000) High-field deformation of elastomeric dielectrics for actuators. *Mat Sci Eng C* 11:89–100
- Kunanuraksapong R, Sirivat A (2007) Poly(*p*-phenylene) and acrylic elastomer blends for electroactive application. *Mat Sci Eng A* 454–455:453–460
- Thongsak K, Kunanuraksapong R, Sirivat A, Lerdwijitjarud W (2010) Electroactive styrene-isoprene-styrene triblock copolymer: effects of morphology and electric field. *Mat Sci Eng A* 527:2504–2509
- Tangboriboon N, Sirivat A, Kunanuraksapong R, Wongkasemjit S (2009) Electrorheological properties of novel piezoelectric lead zirconate titanate Pb(Zr_{0.5}, Ti_{0.5})O₃-acrylic rubber composites. *Mat Sci Eng C* 29:1913–1918
- Hiamtup P, Sirivat A, Jamieson AM (2008) Electromechanical response of a soft and flexible actuator based on polyaniline particles embedded in a cross-linked poly(dimethyl siloxane) network. *Mat Sci Eng C* 28:1044–1051
- Wichiansee W, Sirivat A (2009) Electrorheological properties of poly(dimethylsiloxane) and poly(3,4-ethylenedioxy thiophene)/poly(styrene sulfonic acid)/ethylene glycol blends. *Mat Sci Eng C* 29:78–84
- Puvanattavana T, Chotpattananont D, Hiamtup P, Niamlang S, Sirivat A, Jamieson AM (2006) Electric field induced stress moduli in polythiophene/polyisoprene elastomer blends. *React Funct Polym* 66:1575–1588
- Shiga T, Okada A, Kurauchi T (1993) Electroviscoelastic effect of polymer blends consisting of silicone elastomer and semiconducting polymer particles. *Macromolecules* 26:6958–6963
- Shiga T, Okada A, Kurauchi T (1995) Electroviscoelastic effect of doped poly(3-hexylthiophene). *J Mater Sci Lett* 14:514–515
- Sato T, Watanabe H, Osaki K (1996) Rheological and dielectric behavior of a styrene-isoprene-styrene triblock copolymer in *n*-Tetradecane. 1. Rubbery-Plastic-Viscous Transition. *Macromolecules* 29:6231–6239
- Timoshenko SP, Goodier JN (1970) Theory of elasticity, 3rd edn. McGraw-Hill, Auckland
- Gere JM (1972) Mechanics of materials, 3rd edn. Chapman & Hall
- Alici G, Mui B, Cook C (2006) Bending modeling and its experimental verification for conducting polymer actuators dedicated to manipulation applications. *Sensor Actuat Phys A* 126:396
- Dai CA, Kao A, Chang C, Tsai W, Chen W, Liu W, Shih W, Ma CC (2009) Polymer actuator based on PVA/PAMPS ionic membrane: optimization of ionic transport properties. *Sensor Actuat A-Phys* 155:152–162
- Kunanuraksapong R, Sirivat A (2010) Effect of dielectric constant and electric field strength on dielectrophoresis force of acrylic elastomers and styrene copolymers. *Curr Appl Phys* 1–10

การนำเสนอในที่ประชุมงานวิชาการระดับนานาชาติ

- [1] Siripong Thongbor and Datchanee Pattavarakorn, "Electromechanical properties of Electroactive Polythiophene/Elastomer Blend", TIChE International Conference 2011, 10-11 November 2011, Hatyai, Songkhla, THAILAND.

Electromechanical Properties of Conductive Polythiophene/Poly (dimethyl siloxane) Blend

Siripong Thongbor, Siriluck Chumsaratool, Sujitra Thaithed and Datchanee Pattavarakorn*

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiangmai, 50200, Thailand

*E-mail: cdatchan@chiangmai.ac.th, cdatchanee@hotmail.com

Abstract

The conductive polythiophene/poly (dimethyl siloxane) blend (PTh/PDMS blend) was prepared in this research. Polythiophene was synthesized via oxidative polymerization in chloroform at 40 °C and then the PTh/PDMS blend was prepared by mechanical blending of polythiophene particles and PDMS fluid. The specified amount of crosslinking agent; tetraethyl orthosilicate, and catalyst; dibutyltin dilaurate, were added. After that, the electromechanical properties; electrorheological properties and bending response under electric field of the blend were investigated. The effects of polythiophene particle concentration (0-30 %vol) and electric field strength (0-2 kV/mm) were studied. The results showed that the PTh/PDMS blend response well to the electric field. In which, the storage modulus response ($\Delta G'$) of the blend increased with the increase in polythiophene particle concentration and electric field strength. For the bending response test under electric field, it was found that the increase electric field strength result in the increase of bending angle. Moreover, the PTh/PDMS blend had better response than pure PDMS.

Keywords: Electromechanical, Electrorheology, Conductive polymer, Polythiophene, Polydimethyl siloxane

Introduction

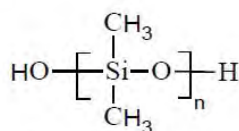
Electroactive polymers (EAPs) are polymer materials that change their shape or size in response to electrical stimuli. This class of materials is therefore a good candidate for actuators in the field of medical devices, soft manipulators and biomimetics, since they mimic the behavior of biological muscles [1]. The actuators have been produced for many sizes to a variety of styles application. Various materials have been made as actuator: sharp memory alloys (SMA) and electroactive ceramics [2]. However, these materials have limit in terms of weight and ability to change size or sharp. Dielectric elastomers are a type of electric-field-activated electroactive polymers that are capable of producing large strains, fast response, and high efficiency. Poly (dimethylsiloxane) [PDMS], an elastomer, is a potential candidate material for various actuator applications. It has excellent dielectric Properties and flexibility [3]. Currently, conductive polymer (CPs) is alternative to

produce for actuators instead of a metallic material. The conductive polymers have many advantages over other material such as low cost, relatively simple fabrication, light weight and combine the mechanical properties (flexibility, toughness, elasticity, malleability, etc.) of plastics with high electrical conductivities [4], [5]. Many conductive polymers such as polyacetylene, polythiophene, polypyrrole, polyaniline have attracted much attention for their promising applications such as sensors, electrochemical displays, batteries, antistatic coatings, anticorrosive coatings, actuator, artificial muscles, functional membranes and controlled release of ionic drugs, etc. [6].

In this study, we are interested to developing and testing polythiophene/poly (dimethyl siloxane) blend towards actuator applications. The electromechanical properties; electrorheological properties and bending response under electric field are investigated in terms of polythiophene particle concentration and electric field strength.

Materials

Thiophene, C_4H_2S (AR grade, Fluka) was used as the monomer. Iron (III) chloride anhydrous, $FeCl_3$ (AR grade, Acros organics and Ajax Finechem) was used as the oxidant. Chloroform, $CHCl_3$ (AR grade, labscan Asia) and methanol, CH_3OH (AR grade, J.T. baker) were used as received. Hydroxyl terminated poly (dimethylsiloxane), $OH-[Si(CH_3)_2O]_n-H$ (viscosity 3,500 cSt, Aldrich) was used as a elastomeric matrix. Tetraethyl orthosilicate (TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$ (AR grade, Aldrich) and dibutyltin dilaurate ($2EHSn$), $[CH_3(CH_2)_{10}OCO]_2Sn[(CH_2)_3CH_3]_2$ (AR grade, Aldrich) were used as a crosslinking agent and a catalyst, respectively.



Poly(dimethyl siloxane), hydroxy terminate

Fig. 1: Chemical structure of PDMS

Experimental

Synthesis of polythiophene (PTh)

Polythiophene was synthesized via chemical oxidative polymerization [7]. 145 g of $FeCl_3$ anhydrous was added to 800 ml of chloroform and the mixture was stirred in a 3-necked round bottom flask and heat at $40^\circ C$ with silicon oil basin. 24.60 g of thiophene monomer (C_4H_2S) was added to 100 ml of chloroform in a separatory funnel. The thiophene monomer solution was added dropwise to the $FeCl_3$ anhydrous solution with continuous stirring at room temperature for 3 hours. After all the thiophene monomer solution was added, the reaction mixture was continuity stirred at $40^\circ C$ for 9.5 hours and the reaction methanol was added to the reaction mixture and stirred for 1.5 hour in order to stop the reaction. Polythiophene particles were filtered using Buchner suction funnel and dried in vacuum oven at $27^\circ C$ for 24 hours.

Characterization of Polythiophene

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Perkin Elemer, spectrum RX) was used to confirm the chemical structure and identify functional groups of polythiophene. The spectrometer was operated in the transmission mode averaging 32 scans at a resolution of $\pm 4\text{ cm}^{-1}$, covering a wave number range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ using a deuterated triglycine sulfate detector. Optical grade KBr was used as a background material. The samples were ground with KBr and pressed to form pellets.

Ultraviolet visible spectroscopy (UV-visible spectroscopy, Hewlett Packard, Hewlett Packard) was used to confirm the synthesis of PTh. UV-vis spectra were investigated with the absorbance in the wavelength and indicated on change of polythiophene chain. The sample was prepared by dissolved in dimethylformamide (DMF, AR grade, labscan Asia). Measurements were set in the absorbance mode in the wavelength range of $190\text{--}1000\text{ nm}$ with a tungsten lamp as the light source.

The morphology of the sample was observed with scanning electron microscope (SEM, JEOL, model JSM-S410LV) at an acceleration voltage of 15 kV and a magnification of 3500. Prior to observation, samples were gold sputtered.

The electrical conductivity of polythiophene was measured using two-point probe meter consists of two copper probes. The disc sample (diameter of 30 mm and $\sim 0.5\text{ mm}$ thick). 0.05 g of the polythiophene powder was molded using a hydraulic press under pressure of 5 ton for 4 min. The electrical conductivity under controlled temperature was measured using an electrometer (Keithley, model 2410). The measurements were performed in the linear Ohmic regime where the specific conductivity values are independent of the applied DC voltage. The specific conductivity, σ (S/cm) value of the sample was calculated as follow the relation,

mixture temperature was decreased to room temperature. After that, 800 ml of

$$\sigma = (I/Vt) (1/K) \quad (1)$$

where I is the current change (A), V is the applied voltage (V), t is the sample thickness (cm) and K is the geometric correction factor.

Preparation of PTh/PDMS blend

Polythiophene/Poly(dimethylsiloxane) (PTh/PDMS) blend films were prepared according to the method of Haimtup *et.al.* [8]. Polythiophene particles were mixed with HO-PDMS and TEOS at a crosslinking agent to monomer ratio (C/M) of 0.053 (TEOS 0.17 and PDMS 1.40 g), using 2EHSn as the catalyst. The mixture was poured in a mold and allowed to cure under vacuum for 24 hours. The volume fraction of polythiophene particle was varied in the range of 0 to 30 vol. %.

Electromechanical properties measurement

The electromechanical properties of conductive PTh/PDMS blend were investigated in the way of electrorheological test and bending response test under the electric field. The effects of polythiophene particle concentration and electric field strength were studied.

For the electrorheological properties study, PTh/PDMS blend samples with a diameter of 25 mm and a thickness of 1 mm were prepared. The sample was placed between parallel plates (diameter of 25 mm) of a modified melt rheometer (ARES, Rheometric Scientific Inc.) which is attached to a DC power supply. The samples were first checked for viscoelastic linearity by strain sweep tests. Experiments were carried out in the frequency sweep mode ranging from 0.1 to 100 rad/s to investigate the effect of electric field strength on the storage and loss moduli, G' and G'' . All experiments at each applied field strengths were repeated twice to confirm reproducibility.

Finally, the bending response of the conductive PTh/PDMS blend in an electric field was investigated using the experimental set-up as shown in Fig. 2.

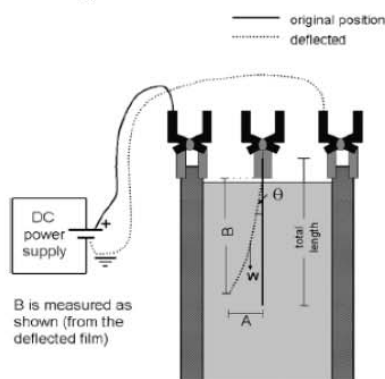


Fig. 2: Schematic diagram of the apparatus used to observe the bending response of the

PTh/PDMS blend [8].

The PTh/PDMS films were immersed vertically in a silicon oil (viscosity=100 cSt) bath, with a dc electric field applied horizontally between two parallel flat copper electrodes. DC electric field was applied with various strengths in the range of 0-700 V/mm. The amount of deflection at a specified field strength is defined by the geometrical parameters A, B and θ . The bend angle (θ) was calculated from the following equation,

$$\theta = \arctan (A/B) \quad (2)$$

Results and Discussion

Characterization of polythiophene

The FT-IR spectrum of the synthesized polythiophene is showed in Fig. 3. The spectrum shows characteristic peaks at 787 cm^{-1} , 1219 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} and 1736 cm^{-1} corresponding to the C-C bending vibration, C-C stretching vibration of α -coupled, C-H stretching vibration and C=C stretching vibration of the thiophene ring, respectively.

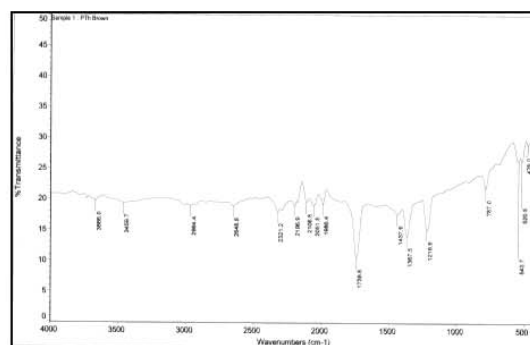


Fig. 3: FT-IR spectrum of the synthesized polythiophene

The UV-Vis absorption spectrum of synthesized polythiophene in DMF solution shows absorption peak at 375 nm and 321 nm, due to the $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ transition of the thiophene unit, respectively. Fig. 4 shows the scanning electron microscopy of synthesized polythiophene particles. It can be seen that the shapes of the polythiophene particles and their surfaces are quite irregular. The specific conductivity of synthesized polythiophene was measured using the two-point probe meter. It was found that the specific conductivity of polythiophene is $8.97 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$.



Fig. 4: The morphology of polythiophene.

Electrorheological properties of PTh/PDMS blend

The effects of particle concentration and electric field strength on electrorheological properties of the blends were explored. Particle volume fraction investigated was varied from 0 to 30 vol. % and the electric field strength was varied as 0-2 kV/mm. The magnitude of the response is characterized as the difference in storage modulus with the field on (G'_E) and off (G'_{E0}), $\Delta G' = G'_E - G'_{E0}$, of the blends.

- Effect of particle concentration

In PTh/PDMS blend preparation, only the blends with polythiophene particle concentration of 0-10 vol. % can be molded. While the blends with higher polythiophene volume fraction crack and cannot be removed from mold. Fig. 5 shows the modulus response of the PTh/PDMS blend as a function of polythiophene particle concentration. It was found that the modulus responses of the PTh/PDMS blends with polythiophene volume fraction less than 5 vol. % are lower than pure PDMS. This might be because the crosslink in PDMS is obstructed by polythiophene particles. Moreover, the blend with particle fraction of 5 vol.% showing a trend of greater electromechanical response; at a field strength of 1 kV/mm. The microscopic attraction between the induced electric dipoles on the polythiophene particles evidently causes changes in the overall mechanical properties presumably via an electrostriction effect. The blends with a higher volume fraction have stronger electrostatic interactions, since the average distance between particles is smaller, and these forces increase strongly as the interparticle spacing decreases [9]. In addition, the blend with polythiophene particle of 10 vol.% seems to have lower $\Delta G'$ than those 5 vol.% blend. This may be because higher particle

concentration requires stronger electric field strength for polarization, polythiophene particles are then not completely polarized at 1 kV/mm field.

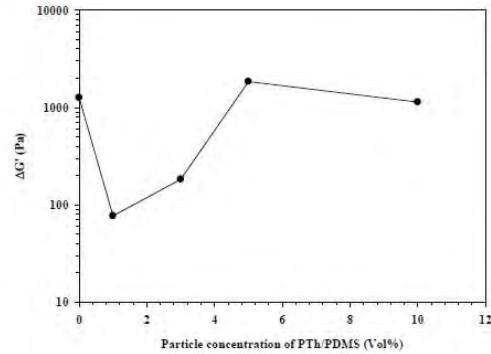


Fig. 5: particle concentration dependence of modulus response $\Delta G'$ (at $\omega=1$ rad/s) of PTh/PDMS blends, measured at $E = 1$ kV/mm and $T = 27$ °C.

- Effect of electric field strength

Fig. 6 shows the storage modulus response ($\Delta G'$) vs. electric field strength of pure PDMS and PTh/PDMS blend with various polythiophene concentrations. It can be seen that the response of each system generally increases with increasing electric field strength. As an electric field is increased, both polythiophene particles and PDMS matrix become more polarize, leading to higher dipole moment and intermolecular interactions. Moreover, the blend with particle fraction 5 vol.% increased marginally with increasing electric field strength due to greater electrostatic interactions as mention above. At the electric field strength of 2 kV/mm, the assertion of result contradiction to the previous research works in which the blend with particle fraction 5 vol.% shows lowest $\Delta G'$ response. The rational clarification is still ambiguous unless the characterization in the further experiment is carried out.

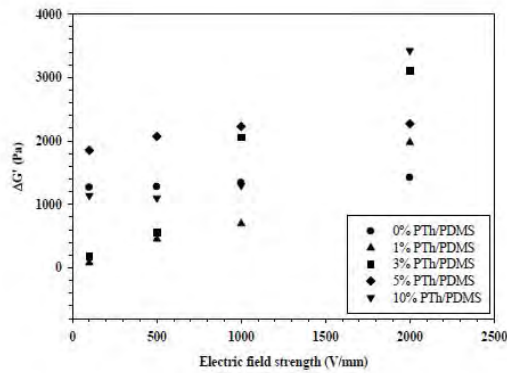


Fig. 6: The storage modulus response ($\Delta G'$) of pure PDMS and PTh/PDMS blends vs. various electric field strengths.

Bending response of PTh/PDMS blend

The bending response or deflection of PTh/PDMS blends under electric field was last investigated Fig. 7 shows images of the bending of a PTh/PDMS blend containing 5 vol.% polythiophene particles, immersed in silicone oil at different electric field strengths. The figure shows that on applying the electric field, the free lower end of the blend bends towards the anode by an amount dependent on the field strength. It is indicating an attractive interaction between the applied field and the polarized polythiophene particles in the blend.

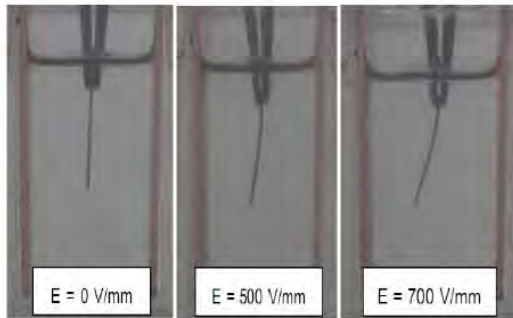


Fig. 7: Bending response of the PTh/PDMS with polythiophene concentration of 5 vol. % at various applied voltages.

The bending angle as a function of polythiophene particle concentration at the field strength of 0.5 kV/mm is shown in Fig. 8. The blends has higher bending angle when the particle concentration increased. The

PTh/PDMS blend with 10 vol. % polythiophene shows maximum bending angle of 12.53° . The increase in bending angle of PTh/PDMS blends can be attributed to the increase of induced polarization which leading to the increase of interactions between polythiophene particles in PDMS matrix and copper electrode.

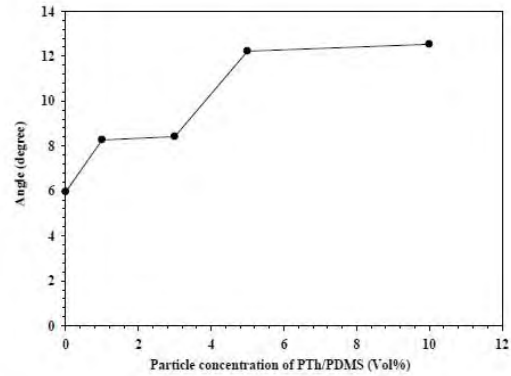


Fig. 8: Bending angle of PTh/PDMS blends with various particle concentrations at electric field strength of 0.5 kV/mm.

Fig. 9 shows the bending angle vs. electric field strength of pure PDMS and 10 vol. % PTh/PDMS blend. The bending response can be observed when applied electric field strength is higher than 0.5 kV/mm for either pure PVDF or 10 vol. % PTh/PDMS sample. The bending angle response appears to increase with increasing of electric field strength, according to greater polarization of polythiophene particles which lead to higher interaction between polythiophene particle and PDMS matrix.

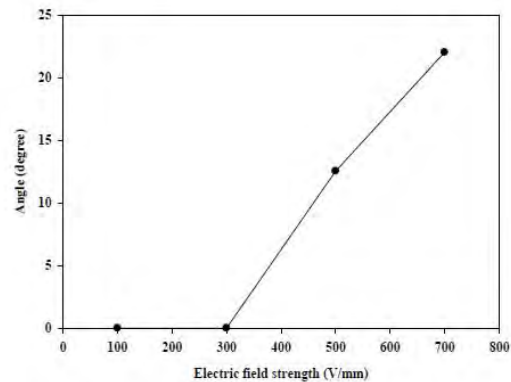


Fig. 9: Bending angle of pure PDMS and 10% PTh/PDMS at various electric field strengths (0, 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 kV/mm).

Conclusions

In this study, the electromechanical properties; electrorheological properties and bending response of polythiophene/ poly (dimethyl siloxane), PTh/PDMS blend were investigated by examining the effects of polythiophene particle concentration and electric field strength varying from 0 to 2 kV/mm. The storage modulus response ($\Delta G'$) increases with particle concentration and electric field strength due to polythiophene particles and poly(dimethyl siloxane) molecules become more polarized by electric field, leading to higher attraction between the induced electric dipoles on the polythiophene particles and also higher intermolecular interaction between polythiophene particles and PDMS. For the bending response, PTh/PDMS system has better response than pure PDMS in which higher bending angle can be observed. In addition, the bending angle seems to be increased with increasing polythiophene volume fraction and electric field strength.

Acknowledgments

The authors wish to thank Associate Prof. Anuvat Sirivat, the Conductive and Electroactive Polymers Research Unit, the Petroleum and Petrochemical College for the assistance of testing equipment and helpful suggestion. D. P. would like to acknowledge the financial support provided by the Thailand Research Fund (TRF-MRG5380100).

References

- 1) D. Brandell, H. Kasemagi, A. Aabloo. *Electrochimica*, 55 (2010), 1333-1337.
- 2) P. Thipdech, R. Kunanuraksapong, A. Sirivat. *Express polymer letter* vol.2, No.12 (2008), 866-877.
- 3) W. Wichiansee, A. Sirivat. *Materials Science and Engineering*, 29 (2009), 78-84.
- 4) C. Chuapradit, L. Wannatong, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, A. Sirivat, J. Schwank. *Polymer*, 46 (2005) 947-953.
- 5) G. G. Wallace, G.M. Spinks, L. Kane-Maguire and P.R. Teasdale. *Intelligent materials systems*, 2nd Edition (2003).
- 6) D. Zhou, S. Subramaniam, J. E. Mark, *Pure and applied chemistry*, 42 (2005), 113-126.
- 7) K. S. Ryu, Y. Lee, K. Seung Han, M. Gyu Kim. *Materials chemistry and physics*, 84 (2004), 380-384.
- 8) P. Hiamtup, A. Sirivata, A. M. Jamieson. *Materials science and engineering*, 28 (2008), 1044-1051.
- 9) R. Sakurai, H. See, T. Saito, M. Sumita, J. *Non-Newton. Fluid Mech.*, 81 (1999), 235.

- [2] D. Pattavarakorn, K. Jaitang, P. Kumchaiya, P. Chaimongkol and S. Thongbor, "Conductive Polythiophene/Polymer Composites as Electroactive Material Application", 21-26 August 2011, Jeju Island, South Korea.

CONDUCTIVE POLYTHIOPHENE/POLYMER COMPOSITES AS ELECTROACTIVE MATERIAL APPLICATION

D. Pattavarakorn*, K. Jaitang, P. Kumchaiya, P. Chaimongkol and S. Thongbor
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University,
Chiangmai, Thailand

* Corresponding author (dchpatt@gmail.com, cdatchan@chiangmai.ac.th)

Keywords: *Electromechanical, Conductive polymer, Polythiophene, PDMS, PVA, Composite*

Abstract

The conductive polythiophene/poly(dimethyl siloxane), PTh/PDMS composite and polythiophene/polyvinyl alcohol, PTh/PVA composite were prepared in this research. Polythiophene was synthesized via oxidative polymerization in chloroform at 40 °C and then the composites were prepared by mechanical blending of polythiophene particles and polymer fluids. The specified amount of crosslinking agents; tetraethyl orthosilicate, and glutaraldehyde were added for PDMS and PVA composite, respectively. After that, the electromechanical properties; electrorheological properties and bending response under electric field of the composite were investigated. The effects of polythiophene particle concentration (0-30 %vol) and electric field strength (0-2 kV/mm) were studied. The results showed that the composites response well to the electric field. In which, the storage modulus response ($\Delta G'$) of the composites increased with the increase in polythiophene particle concentration and electric field strength. For the bending response test under electric field, it was found that the increase electric field strength resulted in the increase of bending angle.

Introduction

Electroactive polymers (EAPs) are polymer materials that change their shape or size in response to electrical stimuli. This class of materials is therefore a good candidate for actuators in the field of medical devices, soft manipulators and biomimetics, since they mimic the behavior of biological muscles [1]. The actuators have been produced for many sizes to a variety of styles application. Various materials have been made as actuator: shape memory alloys (SMA) and electroactive ceramics [2]. However, these materials have limit in terms of weight and ability to change size or shape. Dielectric elastomers are a type of electric-field-activated electroactive polymers that are capable of producing large strains, fast response, and high efficiency. Poly (dimethylsiloxane) [PDMS], an elastomer, is a potential candidate material for various actuator applications. It has excellent dielectric Properties and flexibility [3]. Currently, conductive polymer (CPs) is alternative to produce for actuators instead of a metallic material. The conductive polymers have many advantages over other material such as low cost,

relatively simple fabrication, light weight and combine the mechanical properties (flexibility, toughness, elasticity, malleability, etc.) of plastics with high electrical conductivities [4], [5]. Many conductive polymers such as polyacetylene, polythiophene, polypyrrole, polyaniline have attracted much attention for their promising applications such as sensors, electrochemical displays, batteries, antistatic coatings, anticorrosive coatings, actuator, artificial muscles, functional membranes and controlled release of ionic drugs, etc. [6].

In this study, we are interested to develop polythiophene/polymers composites toward electroactive material application. The electromechanical properties; electrorheological properties and bending response under electric field are investigated in terms of polymer matrix type, polythiophene fraction and electric field strength.

Materials

Thiophene (Fluka) was used as the monomer. Iron (III) chloride anhydrous, (Acros organics and Ajax Finechem) was used as the oxidant. Chloroform, (labscan Asia) and methanol (J.T.

baker) were used as recieved. Hydroxyl terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS, viscosity 3,500 cSt, Aldrich) and poly(vinyl alcohol) (PVA, Aldrich) were used as matrixes. Tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich), glutaraldehyde (GA, Aldrich) and dibutyltin dilaurate (2EHSn, Aldrich) were used as crosslinking agents and a catalyst, respectively.

Experimental

Synthesis of polythiophene (PTh)

Polythiophene was synthesized via chemical oxidative polymerization [7]. 145 g of FeCl_3 anhydrous was added to 800 ml of chloroform and the mixture was stirred in a 3-necked round bottom flask and heat at 40 °C with silicon oil basin. 24.60 g of thiophene monomer ($\text{C}_4\text{H}_2\text{S}$) was added to 100 ml of chloroform in a separatory funnel. The thiophene monomer solution was added dropwise to the FeCl_3 anhydrous solution with continuous stirring at room temperature for 3 hours. After all the thiophene monomer solution was added, the reaction mixture was continuously stirred at 40 °C for 9.5 hours and the reaction mixture temperature was decreased to room temperature. After that, 800 ml of methanol was added to the reaction mixture and stirred for 1.5 hour in order to stop the reaction. Polythiophene particles were filtered using Buchner suction funnel and dried in vacuum oven at 27 °C for 24 hours.

Preparation of PTh/PDMS and PTh/PVA composite films

PTh/PDMS composite films were prepared according to the method of Haintup et.al. [8]. PTh particles were mixed with HO-PDMS and TEOS at a crosslinking agent to monomer ratio (C/M) of 0.053 using 2EHSn as the catalyst. The mixture was poured in a mold and allowed to cure under vacuum for 24 hours. PTh/PVA composite films were prepared by similar method but GA was used as crosslinking agent and catalyst was not added.

Electromechanical properties measurement

The electromechanical properties of conductive composites were investigated in the way of electrorheological test and bending response test under the electric field. The effects of polythiophene particle concentration and electric field strength were studied.

For the electrorheological properties study, composite samples with a diameter of 25 mm and a thickness of 1 mm were prepared. The sample was placed between parallel plates (diameter of 25 mm) of a modified melt rheometer (ARES, Rheometric Scientific Inc.) which is attached to a DC power supply. The samples were first checked for viscoelastic linearity by strain sweep tests. Experiments were carried out in the frequency sweep mode ranging from 0.1 to 100 rad/s to investigate the effect of electric field strength on the storage and loss moduli, G' and G'' . All experiments at each applied field strengths were repeated twice to confirm reproducibility.

Finally, the bending response of the conductive composites in an electric field was investigated using the experimental set-up as shown in Fig. 1.

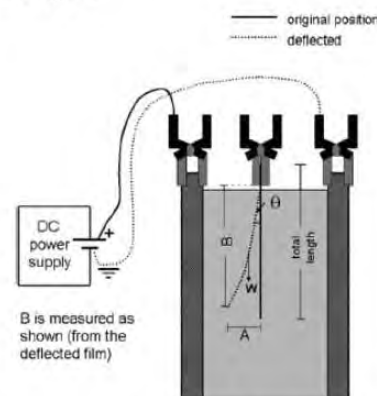


Fig. 1: Schematic diagram of the apparatus used to observe the bending response of the PTh/PDMS blend [8].

The composite films were immersed vertically in a silicon oil (viscosity=100 cSt) bath, with a dc electric field applied horizontally between two parallel flat copper electrodes. DC electric field was applied with various strengths in the range of 0-700 V/mm. The amount of deflection at a specified field strength is defined by the geometrical parameters A, B and θ . The bend angle (θ) was calculated from the following equation,

$$\theta = \arctan (A/B) \quad (2)$$

Results and Discussion

Characterization of polythiophene

The FT-IR spectrum of the synthesized polythiophene is showed in Fig. 2. The spectrum shows characteristic peaks at 787 cm^{-1} , 1219

cm^{-1} , 1367 cm^{-1} and 1736 cm^{-1} corresponding to the C-C bending vibration, C-C stretching vibration of α -coupled, C-H stretching vibration and C=C stretching vibration of the thiophene ring, respectively.

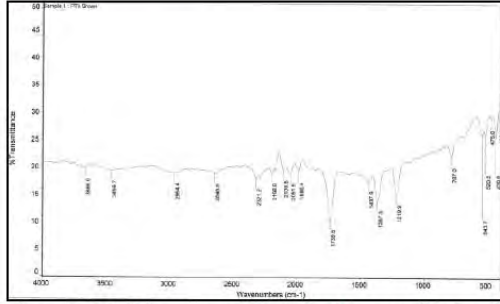


Fig. 2 FT-IR spectrum of the synthesized polythiophene

The UV-Vis absorption spectrum of synthesized polythiophene in DMF solution shows absorption peak at 375 nm and 321 nm, due to the $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ transition of the thiophene unit, respectively. Fig. 4 shows the scanning electron microscopy of synthesized polythiophene particles. It can be seen that the shapes of the polythiophene particles and their surfaces are quite irregular. The specific conductivity of synthesized polythiophene was measured using the two-point probe meter. It was found that the specific conductivity of polythiophene is $8.97 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$.

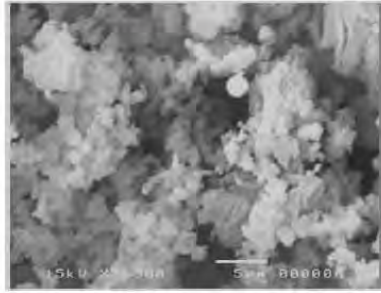


Fig. 3: The morphology of polythiophene.

Electrorheological properties of the composites

The effects of particle concentration and electric field strength on electrorheological properties of the composites were explored. Particle volume fraction investigated was varied from 0 to 30 vol. % and the electric field strength was varied as 0-2 kV/mm. The magnitude of the response is characterized as

the difference in storage modulus with the field on (G'_E) and off (G'_{E0}), $\Delta G' = G'_E - G'_{E0}$, of the composites.

- Effect of particle concentration

In PTh/PDMS composite preparation, only the blends with polythiophene particle concentration of 0-10 vol. % can be molded. While the composites with higher polythiophene volume fraction crack and cannot be removed from mold. Fig. 4 shows the modulus response of the PTh/PDMS composites as a function of polythiophene particle concentration. It was found that the modulus responses of the PTh/PDMS composites with polythiophene volume fraction less than 5 vol. % are lower than pure PDMS. This might be because the crosslink in PDMS is obstructed by polythiophene particles. Moreover, the composite with particle fraction of 5 vol.% showing a trend of greater electromechanical response; at a field strength of 1 kV/mm. The microscopic attraction between the induced electric dipoles on the polythiophene particles evidently causes changes in the overall mechanical properties presumably via an electrostriction effect. The composites with a higher volume fraction have stronger electrostatic interactions, since the average distance between particles is smaller, and these forces increase strongly as the interparticle spacing decreases [9]. In addition, the composite with polythiophene particle of 10 vol.% seems to have lower $\Delta G'$ than those 5 vol.% composite. This may be because of the increase in rigidity of the composite by over electrostatic interaction.

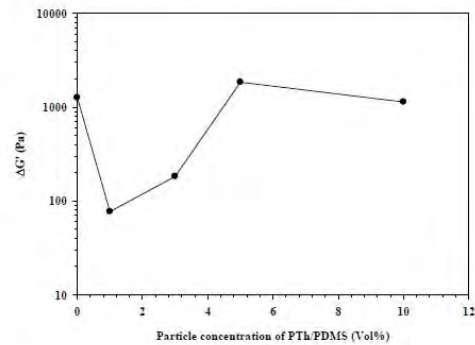


Fig. 4: particle concentration dependence of modulus response $\Delta G'$ (at $\omega=1 \text{ rad/s}$) of PTh/PDMS blends, measured at $E = 1 \text{ kV/mm}$ and $T = 27^\circ \text{C}$.

- *Effect of electric field strength*

Fig. 5 shows the storage modulus response ($\Delta G'$) vs. electric field strength of pure PDMS and PTh/PDMS blend with various polythiophene concentrations. It can be seen that the response of each system generally increases with increasing electric field strength. As an electric field is increased, both polythiophene particles and PDMS matrix become more polarize, leading to higher dipole moment and intermolecular interactions. Moreover, the blend with particle fraction 5 vol.% increased marginally with increasing electric field strength due to greater electrostatic interactions as mention above. **2 kV/mm?**

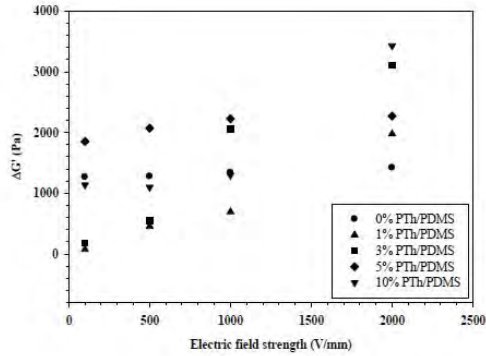


Fig. 5: The storage modulus response ($\Delta G'$) of pure PDMS and PTh/PDMS composites vs. various electric field strengths.

Bending response of PTh/PDMS composites

The bending response or deflection of PTh/PDMS composites under electric field was last investigated Fig. 6 shows images of the bending of a PTh/PDMS composites containing 5 vol.% polythiophene particles, immersed in silicone oil at different electric field strengths. The figure shows that on applying the electric field, the free lower end of the composite bends towards the anode by an amount dependent on the field strength. It is indicating an attractive interaction between the applied field and the polarized polythiophene particles in the composites.

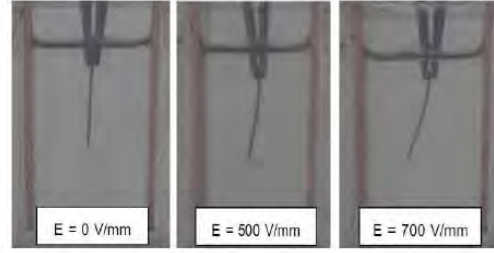


Fig. 6: Bending response of the PTh/PDMS with polythiophene concentration of 5 vol. % at various applied voltages.

The bending angle as a function of polythiophene particle concentration at the field strength of 0.5 kV/mm is shown in Fig. 7. The composites has higher bending angle when the particle concentration increased. The PTh/PDMS composite with 10 vol. % polythiophene shows maximum bending angle of 12.53° . The increase in bending angle of PTh/PDMS composites can be attributed to the increase of induced polarization which leading to the increase of interactions between polythiophene particles in PDMS matrix and copper electrode.

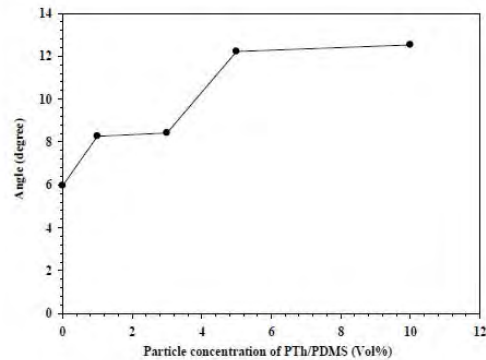


Fig. 7: Bending angle of PTh/PDMS composites with various particle concentrations at electric field strength of 0.5 kV/mm.

Fig. 8 shows the bending angle vs. electric field strength of pure PDMS and 10 vol. % PTh/PDMS composites. The bending response can be observed when applied electric field strength is higher than 0.5 kV/mm for either pure PVDF or 10 vol. % PTh/PDMS sample. The bending angle response appears to increase with increasing of electric field strength, according to greater polarization of polythiophene particles which lead to higher

interaction between polythiophene particle and PDMS matrix.

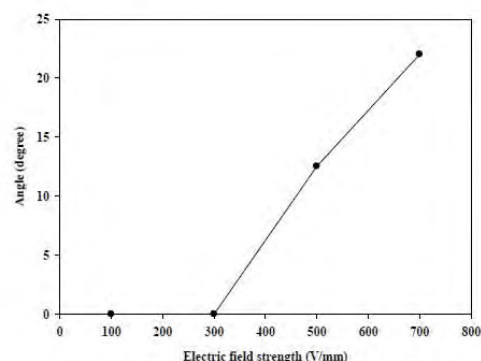


Fig. 8: Bending angle of pure PDMS and 10% PTh/PDMS at various electric field strengths (0, 0.1, 0.3, 0.5 and 0.7 kV/mm).

Conclusions

In this study, the electromechanical properties; electrorheological properties and bending response of polythiophene/poly(dimethyl siloxane), PTh/PDMS and polythiophene/polyvinyl alcohol, PTh/PVA composites were investigated by examining the effects of polythiophene particle concentration and electric field strength varying from 0 to 2 kV/mm. The storage modulus response ($\Delta G'$) increases with particle concentration and electric field strength due to polythiophene particles and poly(dimethyl siloxane) molecules become more polarized by electric field, leading to higher attraction between the induced electric dipoles on the polythiophene particles and also higher intermolecular interaction between polythiophene particles and polymer. For the bending response, PTh/PDMS system has better response than pure PDMS in which higher bending angle can be observed. In addition, the bending angle seems to be increased with increasing polythiophene volume fraction and electric field strength.

Acknowledgments

The authors wish to thanks Prof. Anuvat Sirivat, the Conductive and Electroactive Polymers Research Unit, the Petroleum and Petrochemical College for the assistance of testing equipment and we would like to acknowledge the financial support provided by the Thailand Research Fund (TRF-MRG5380100).

References

- 1) D. Brandell, H. Kasemagi, A. Aabloo. *Electrochimica*, 55 (2010), 1333-1337.
- 2) P. Thipdech, R. Kunanurksapong, A. Sirivat. *Express polymer letter* vol.2, No.12 (2008), 866-877.
- 3) W. Wichiansee, A. Sirivat. *Materials Science and Engineering*, 29 (2009), 78-84.
- 4) C. Chuapradit, L. Wannatong, D. Chotpattananont, P. Hiamtup, A. Sirivat, J. Schwank. *Polymer*, 46 (2005) 947-953.
- 5) G. G. Wallace, G.M. Spinks, L. Kane-Maguire and P.R. Teasdale. *Intelligent materials systems*, 2nd Edition (2003).
- 6) D. Zhou, S. Subramaniam, J. E. Mark, *Pure and applied chemistry*, 42 (2005), 113-126.
- 7) K. S. Ryu, Y. Lee, K. Seung Han, M. Gyu Kim. *Materials chemistry and physics*, 84 (2004), 380-384.
- 8) P. Hiamtup, A. Sirivata, A. M. Jamieson. *Materials science and engineering*, 28 (2008), 1044-1051.
- 9) R. Sakurai, H. See, T. Saito, M. Sumita, J. Non-Newton. *Fluid Mech.*, 81 (1999), 235.

- [3] Siripong Thongbor, Siriluck Chumsaratool, Sujitra Thaithe and Datchanee Pattavarakorn, "Electromechanical Properties of Conductive Polythiophene/Poly (dimethyl siloxane) Blend", The 17th Regional Symposium on Chemical Engineering, 22-23 November 2010, Bangkok, Thailand.

TIChE International Conference 2011

November 10 – 11, 2011 at Hatyai, Songkhla THAILAND

Paper Code: ms007

Electromechanical properties of Electroactive Polythiophene/Elastomer Blend

Siripong Thongbor¹, Datchanee Pattavarakorn^{1*}

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiangmai, 50200, Thailand

*E-mail: datchanee.p@cmu.ac.th, dchpatt@gmail.com

Abstract – The conductive polythiophene/dielectric elastomer blend was prepared in this research for used as electroactive actuator applications. The poly(dimethyl siloxane) (PDMS) dielectric elastomer was chosen as an elastomer matrix. Conductive polythiophene (PTh) was synthesized via oxidative polymerization in chloroform at 40 °C and then the blend was prepared by mechanical blending of fine PTh particles in PDMS fluid. The specified amount of crosslinking agent; tetraethyl orthosilicate, and catalyst; dibutyltin dilaurate, were added. After that, the electromechanical properties were measured by bending response testing. The effects of polythiophene particle concentration (0-15 vol. %) and electric field strength (0-24 kV/mm) with ratio of crosslinking agent:PDMS of 10, 15, 20 vol. % were studied. The results showed that pure PDMS and PTh/PDMS blends response well to an applied electric field. The bending angle response appears to increase with increasing of polythiophene particle concentration and electric field strength. However, the bending angle decreases with increasing ratio of crosslinking agent:PDMS.

Keywords: *Electromechanical, Conductive polymer, Dielectric elastomer, Polythiophene, PDMS*

1. Introduction

Electroactive polymers (EAPs) are polymer materials that change their shape or size in response to electrical stimuli. This class of materials is therefore a good candidate for actuators in the field of medical devices, soft manipulators and biomimetics, since they mimic the behavior of biological muscles [1]. Various materials have been made as actuator: shape memory alloys (SMA) and electroactive ceramics [2]. However, these materials have limit in terms of weight and ability to change size or shape. Dielectric elastomers are a type of electric-field-activated electroactive polymers that are capable of producing large strains, fast response, and high efficiency [3]. Currently, conductive polymers (CP) are alternative to produce for actuators instead of a metallic material. The conductive polymers have many advantages over other materials such as low cost, relatively simple fabrication, light weight and combine the mechanical properties (flexibility, toughness, elasticity, malleability, etc.) of plastics with high electrical conductivities [4-6].

In this study, we interest to develop and test the polythiophene/poly (dimethyl siloxane) blend towards actuator applications. The electromechanical properties of the blends are investigated in term of amount of crosslinking agent, polythiophene particle concentration and electric field strength.

2. Experimental

2.1. Materials

Thiophene, C_4H_2S (AR grade, Fluka) was used as the monomer. Iron (III) chloride anhydrous, $FeCl_3$ (AR grade, Carlo Erba) was used as the oxidant. Chloroform, $CHCl_3$ (AR grade, labscan Asia) and methanol, CH_3OH (AR grade, J.T. baker) were used as received. Hydroxyl terminated poly (dimethylsiloxane), $OH-[Si(CH_3)_2O]_n-H$ (viscosity 3,500 cSt, Aldrich) was used as a elastomeric matrix. Tetraethyl orthosilicate (TEOS), $Si(OC_2H_5)_4$ (AR grade, Aldrich) and dibutyltin dilaurate (2EHSn), $[CH_3(CH_2)_{10}OCO]_2Sn[(CH_2)_3CH_3]_2$ (AR grade, Aldrich) were used as a crosslinking agent and a catalyst, respectively.

2.2. Synthesis of polythiophene (PTh)

Polythiophene was synthesized via chemical oxidative polymerization [7]. $FeCl_3$ anhydrous was added to chloroform and the mixture was stirred and heat at 40 °C. Thiophene monomer was added to chloroform and then added dropwise to the $FeCl_3$ solution with continuous stirring at room temperature for 3 hours. After all the thiophene monomer solution was added, the reaction mixture was continuity stirred at 40 °C for 9.5 hours and the reaction was stopped by adding

methanol to the reaction mixture and stirred for 1.5 hour. Polythiophene particles were filtered and dried in vacuum oven at 27 °C for 24 hours.

2.3. Preparation of PTh/PDMS blend

The PTh/PDMS blend films were prepared according to the method of W. wichiansee [3]. Polythiophene particles were mixed with PDMS, 2EHSn and TEOS the amount of TEOS was varied as 10, 15 and 20 vol.% (PDMS_10, PDMS_15 and PDMS_20). The mixture was poured in a mold and allowed to cure under vacuum for 24 hours. The volume fraction of polythiophene particle was varied as 5, 10 and 15 vol. % (PTh_5, PTh_10, and PTh_15).

2.4. Electromechanical properties measurement

The electromechanical properties of the PTh/PDMS blend were investigated in the way of the bending response. The experimental setup as show in "Fig.1". The samples were vertically immersed in silicon oil (viscosity=100 CSt) with a dc electric field applied between two copper electrodes (30 mm long, 30 mm wide, and 1.0 mm in thickness; the distance between the electrodes is 30 mm). All of experiments were recorded by video camera and the amount of deflection bending angle (θ) was calculated from the following equation,

$$\theta = \arctan (A/B) \quad (1)$$

where A is the measured deflection distance and B is the sample length. Which were detected by Engauge Digitizer (4.1) program.

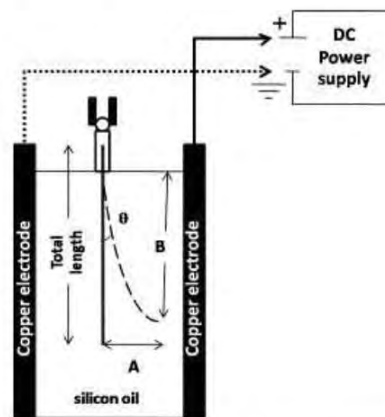


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus used to observe the bending response.

3. Results and Discussion

3.1. Appearance of PTh/PDMS blends

The blend was prepared by mechanical mixing sieved polythiophene with poly(dimethyl siloxane) and then blend film was prepared by solution casting. "Fig.2" shows images of the appearance of PTh/PDMS blend films, diameter is 80 mm and thickness is approximately 0.8 mm, containing 5 vol.% PTh particles. The surface of pure PDMS film appears generally transparent, smooth and shiny. It is soft and more flexible. For the PTh/PDMS blends, dark and smooth surface and lower flexibility can be observed. This indicated that polythiophene particles act as reinforcing filler to PDMS matrix.

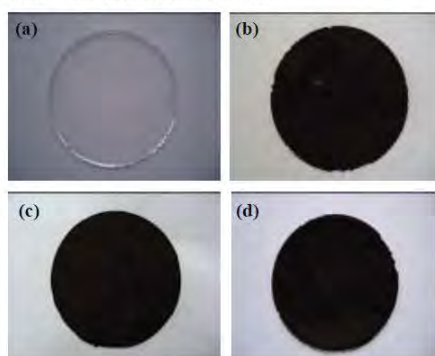


Fig. 2. The PTh/PDMS blend samples at various PTh particle concentrations; (a) pure PDMS_10, (b) PTh_5/PDMS_10, (c) PTh_10/PDMS_10 and (d) PTh_15/PDMS_10.

3.2. Bending response

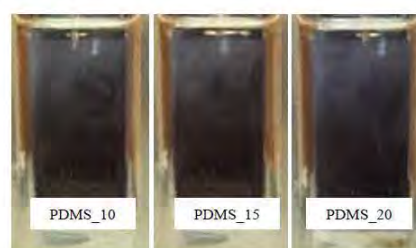
The bending response or deflections of the PTh/PDMS blends samples were recorded using video camera and the bending response angle was calculated using equation (1). Under an application of electric field, the free lower end of the blends bend toward an anode electrode by an amount dependent on the studied variables; amount of crosslink agent, PTh particle concentration and electric field strength. In addition, the blends suddenly return approximately to original position when the electric field is removed.

3.2.1 Effect of amount of crosslinking agent

The effect of crosslink on the bending response of the pure PDMS and PTh/PDMS blend were investigated. The amount of TEOS crosslink agent was varied as 10%, 15% and 20 vol% (PDMS_10, PDMS_15 and PDMS_20). The bending response and the bending angle of the PDMS and PTh/PDMS blend samples at electric field strength of 400 V/mm are shown in "Fig. 3" and "Fig. 4", respectively. It was found that the

bending angle decreases with increasing amount of crosslink agent in which the bending angles of PDMS_10, PDMS_15 and PDMS_20 are 50.24, 36.34 and 9.84, respectively. This may because the crosslinking agent prohibits the free movement of PDMS chains and consequently leading to decreasing in the interaction between PDMS matrix, therefore the PDMS characteristic changes to more solid-like behavior [8]. Moreover, with the addition of PTh particles results in the decrease of the response angle. Similar to the PDMS system, the bending angle of the PTh_5/PDMS blend system decreases with the increase of the amount of crosslink agent.

(a) PDMS



(b) PTh_5/PDMS blends

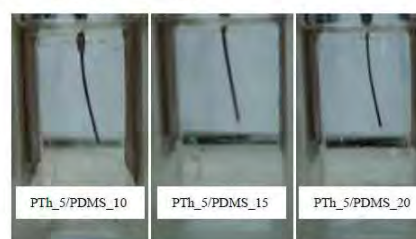


Fig. 3. Bending response pictures of PTh/PDMS blends at electric field strength of 400 V/mm; (a) PDMS and (b) 5%vol. PTh/PDMS blends.

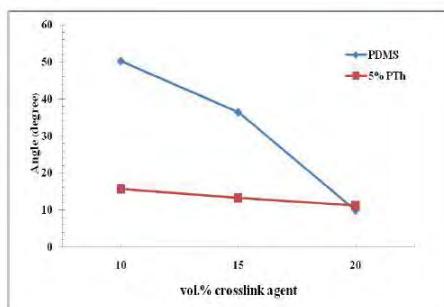


Fig. 4. Bending angle of the PDMS and PTh_5/PDMS blend vs. amount of crosslink agent at electric field strength of 400 V/mm.

3.2.2 Effect of PTh particle concentration

The effect of particle concentration on the bending response of the PTh/PDMS blend was investigated by varying the polythiophene particle concentration as 5, 10 and 15 vol. % (PTh_5, PTh_10, and PTh_15). The bending response and the bending angle of the PDMS and PTh/PDMS blend samples at electric field strength of 233 V/mm are shown in "Fig. 5" and "Fig. 6", respectively. From "Fig. 6", it can be observed that the pure PDMS has higher bending angle than PTh/PDMS blends, suggesting a higher flexibility. Moreover, bending angle of the PTh/PDMS blend linearly increases with PTh particle concentration, indicating an attractive interaction between the applied field and polarized polythiophene particles in PDMS matrix.

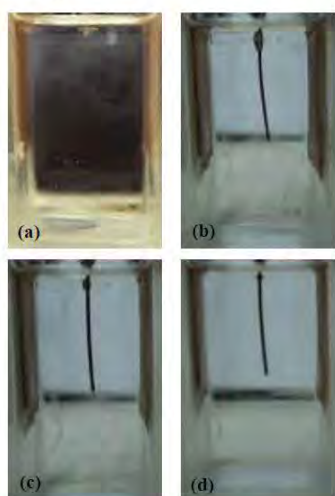


Fig. 5. Bending response pictures of a PTh/PDMS blends at electric field strength of 233 V/mm; (a) PDMS_10, (b) PTh_5/PDMS_10, (c) PTh_10/PDMS_10 and (d) PTh_15/PDMS_10 blends.

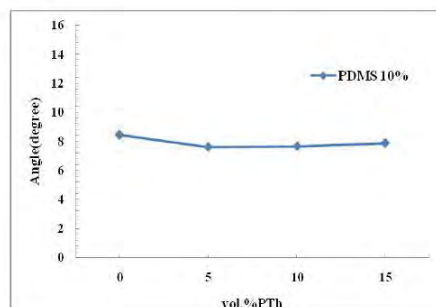


Fig. 6. Bending angle of PTh/PDMS_10 blend vs. vol.% PTh particles at electric field strength of 233 V/mm.

3.2.3 Effect of electric field strength

The bending response and the bending angle of the PDMS and PTh/PDMS blend samples at electric field strength of 233 V/mm are shown in "Fig. 7" and "Fig. 8", respectively. "Fig. 8" shows that the bending angle of the PDMS and PTh/PDMS blend appears to increase monotonically with electric field strength. As electric field is applied, electrical dipole moments are generated and leads to the attractive interaction between the applied field and the polarized polythiophene particles in the blend. With higher electric field strength, higher polarization and dipole interaction strongly effect to the increase of bending angle of the blend [9].

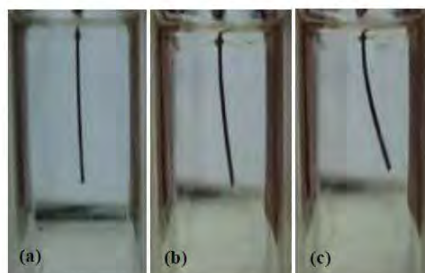


Fig. 7. Bending response pictures of PTh_15/PDMS_10 blend at electric field strengths of; (a) 0 V/mm, (b) 400 V/mm and (c) 800 V/mm.

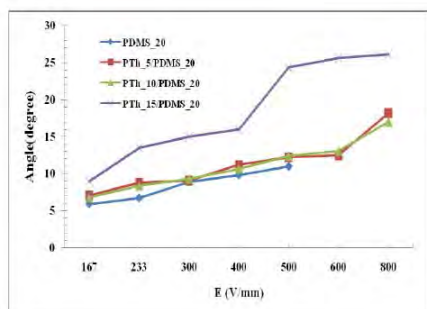


Fig. 8. Bending angle of PDMS_20 and PTh/PDMS_20 blends vs. electric field strength.

- [9] P. Hiamtup, A. Sirivat, A. M. Jamieson. *Materials Science and Engineering*, 28 (2008), 1044-1051.

4 Conclusions

In this study, the bending response of PTh/PDMS was investigated by examining the effect of the amount of crosslink agent, polythiophene particle concentration and an electric field strength. In pure PDMS system, the bending angle decreased with increasing crosslink ratio. The maximum bending angle was found to be 50.24 for the PDMS_10. For the blending response of the PTh/PDMS blend, it was found that the bending angle increased with increasing of polythiophene particle concentration and electric field strength within the range because the poly(dimethyl siloxane) and polythiophene particle were polarized and electrical dipole moments are generated. These lead to the attractive interaction between the applied field and the polarized polythiophene particles in the blend.

5 Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the financial supports provided by the Thailand Research Fund (MRG5380100) and the faculty of Science, Chiang Mai University.

References

- [1] D.Brandell, H. Kasemagi, A. Aabloo. *Electrochimica*, 55 (2010), 1333-1337.
- [2] P. Thipdech, R. Kunanurksapong, A.Sirivat. *Express polymer letter* vol.2, No.12 (2008), 866-877.
- [3] W. Wichiansee, A. Sirivat. *Materials Science and Engineering*, 29 (2009), 78-84.
- [4] C. Chuapradit, L. Wannatong, D. Chotattananont, P. Hiamtup, A. Sirivat, J. Schwank. *Polymer*, 46 (2005) 947-953.
- [5] G. Wallace, G.M. Spinks, L. Kane-Maguire and P.R. Teasdale. *Intelligent materials systems*, 2nd Edition (2003).
- [6] D. Zhou, S. Subramaniam, J. E. Mark, *Pure and applied chemistry*, 42 (2005), 113-126.
- [7] K. S. Ryu, Y. Lee, K. Seung Han, M. Gyu Kim. *Materials chemistry and physics*, 84 (2004), 380-384.
- [8] T. Puvanatvattana, D. chotattananont, P. Hiamtup, S. Niamlang, A. Sirivat, A.M. Jamieson. *Reactive & Functional Polymers*, 66 (2006), 1575-1588.