



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การขึ้นรูปและการเก็บเกี่ยวพลังงานจากการสั่นของวัสดุ  
ประกอบอิเล็กทรอนิกส์ที่เจือสารนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค  
การยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง

โดย ผศ.ดร.ชัชชัย พุทซ้อน และ รศ.ดร.นันทกาญจน์ มุรติต  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

พฤษภาคม 2562

สัญญาเลขที่ MRG6080149

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การขึ้นรูปและการเก็บเกี่ยวพลังงานจากการสั่นของวัสดุ  
ประกอบอิเล็กทรอนิกส์ที่เจือสารนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค  
การยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง

ผศ.ดร.ชัชชัย พุทซ้อน และ รศ.ดร.นันทกาญจน์ มุรติต  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและต้นสังกัด

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย  
สกว.และต้นสังกัดไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## สารบัญ

|                                                                | หน้า      |
|----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Abstract</b>                                                | <b>1</b>  |
| บทคัดย่อ                                                       | 3         |
| <b>Executive summary</b>                                       | <b>4</b>  |
| วัตถุประสงค์                                                   | 5         |
| วิธีการทดลอง                                                   | 6         |
| ผลการทดลอง                                                     | 13        |
| สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง                                       | 24        |
| ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต                                | 24        |
| เอกสารอ้างอิง                                                  |           |
| ภาคผนวก                                                        |           |
| <b>A. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.</b>           | <b>27</b> |
| <b>B. ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ</b> | <b>28</b> |

## Abstract

**Project Code :** MRG6080149

**Project Title :** Fabrication and vibration energy harvesting of the flexible electrostrictive composites with conducting additive interaction using a pulsed laser ablation technique

**Investigator :** Asst. Prof. Dr. Chatchai Putson and Assoc. Prof. Dr. Nantakan Muensit  
Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University

**E-mail Address :** chatchai.p@psu.ac.th

**Project Period :** 3 April 2017 to 4 April 2019

### **Abstract:**

Electrostrictive polymers have demonstrated an ability to convert mechanical energy into electrical energy and vice versa. The mechanism to be used in this study is to apply mechanical strain to the polymer and measure its generated electricity. This energy conversion has been exploited in an extensive range of applications, including sensors and actuators. The goal of energy harvesting is to capture the energy surrounding the material and then convert it into usable electrical energy. Recently, electrostrictive polymers have gained their renewed interest as smart materials for energy harvesting. It is possible that the energy harvested on ambient vibration with electrostrictive polymers can lead to the self-powered electronic devices, e.g., wireless sensors without the battery usage. The purpose of this research is to fabricate the novel electrostrictive polymer composites base on interfacial mechanism for energy harvesting and flexible actuators. This research, a pulsed laser ablation technique was used to synthesize of conducting nanoparticles, while conductive polyaniline (PANI) and graphene (GRN) used as fillers for electrostrictive polymer composite. The Three phase composite can enhance the electric field-induced strain and energy harvesting capability of electrostrictive materials with accumulated charges and interfacial polarization. Important parameters such as the figure of merit for analyzing the energy conversion capability of these composites are characterized by morphological, thermal, dielectric and electrostrictive properties. The electrostrictive coefficient of all samples was investigate using a photonic displacement apparatus setup. This coefficient is one of crucial parameters for predicting the energy harvesting. Effect of fillers on their electrostrictive properties are also studied. Moreover, harvested current and harvested power from vibration energy of these composites are evaluated and performed on the double clamp holder with help of shaker. The study has demonstrated a useful way to simultaneously improve the energy conversion for electroactive materials as well as render it suitable for energy harvesting. From the results show the dielectric constant of composite films strongly increases with filler loading, which was related to the interfacial charge distribution between the PU

and either PANI or graphene fillers. Consequently, the increments of the electrostriction coefficient in electrostrictive polymer composites were observed with increasing filler contents. A greater electrostriction effect of the PU three-phase composites at low electric field significantly is higher which related with contribute to conduction and interfacial polarization base on space charges distribution, filler-filler network and microstructure on crystallinity in the HS domain of PU matrix. Thus, larger induced strain behavior can be obtained on three phase composites. The coexistence with PANI and graphene in the electrostrictive PU matrix strongly relate to the energy conversion ability and provided high output power. Therefore, as the results indicated that they can be a potentially good actuator and vibration energy harvesting.

**Keywords :** Polyurethane, Polyaniline, Graphene, Electrostrictive polymer, Energy harvesting

## บทคัดย่อ

**รหัสโครงการ :** MRG6080149

**ชื่อโครงการ :** การขึ้นรูปและการเก็บเกี่ยวพลังงานจากการสั่นของวัสดุประกอบอิเล็กทรอนิกส์ที่เจือสารนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคการยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง

**ชื่อนักวิจัย :** ผศ.ดร.ชัชชัย พุทซ้อน และ รศ.ดร.นันทกาญจน์ มุรติ  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**E-mail Address :** chatchai.p@psu.ac.th

**ระยะเวลาโครงการ :** 3 เมษายน พ.ศ. 2560 ถึง 4 เมษายน พ.ศ. 2562

### บทคัดย่อ

พอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ทางไฟฟ้าที่สามารถแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าและในทางกลับกัน การเพิ่มความสามารถทางไฟฟ้าของพอลิเมอร์ชนิดนี้มีผลทำให้กำลังไฟฟ้าที่เก็บเกี่ยวได้มีค่าเพิ่มขึ้น การแปลงพลังงานจากพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์และการเก็บเกี่ยวพลังงานจากแหล่งกำเนิดที่อยู่ล้อมรอบตัวเราหรือพลังงานที่เหลือใช้ ได้แก่ ความร้อน การสั่นไหวได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากมีบทบาทสำคัญโดยตรงสำหรับการประยุกต์ในอุปกรณ์ที่ให้พลังงานเลี้ยงตัวเองและเครือข่ายเซนเซอร์แบบไร้สายโดยไม่พึ่งพาแบตเตอรี่ พอลิยูรีเทนเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถนำมาใช้เป็นวัสดุเก็บเกี่ยวพลังงาน โดยวัตถุประสงค์หลักของโครงการวิจัยนี้คือเตรียมพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์พอลิยูรีเทนให้มีความสามารถในการแปลงพลังงานสำหรับการเก็บเกี่ยวพลังงานและเป็นตัวกระตุ้นชนิดยืดหยุ่น งานวิจัยเริ่มต้นโดยการเตรียมฟิล์มพอลิยูรีเทนและวัสดุประกอบพอลิยูรีเทนด้วยวิธีหล่อฟิล์มบางและเตรียมอนุภาคทองแดงด้วยเทคนิคทางการยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง และเจือด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนและกราฟีน รวมถึงการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์ในรูปแบบพอลิเมอร์ประกอบชนิดสามเฟสรวมซึ่งเกี่ยวข้องกับการเพิ่มประจุไฟฟ้าและโพลาริเซชันของสาร ฟิล์มที่เตรียมได้จะถูกนำไปทดสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติความร้อน และสมบัติไดอิเล็กทริก นอกจากนี้ยังศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ด้วยชุดการวัดการกระตุ้นโดยอาศัยเทคนิคโฟโตนิกละเซอร์ และศึกษาการแปลงพลังงานของฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยชุดการสั่นสะเทือน จากการทดสอบส่วนสำคัญพบว่าค่าไดอิเล็กทริกมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้นซึ่งสัมพันธ์กับองค์ประกอบของประจุไฟฟ้าและโพลาริเซชันชนิดอินเทอร์เฟซเชื่อมระหว่างพอลิยูรีเทนและสารเจือ นอกจากนี้พบว่าค่าไดอิเล็กทริกของฟิล์มวัสดุประกอบชนิดสามเฟสรวมให้ค่าสูง ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มวัสดุประกอบชนิดสามเฟสรวมมีค่าซึ่งสอดคล้องกับค่าไดอิเล็กทริกและการเชื่อมต่อกันและกัน และยังพบว่ากำลังไฟฟ้าที่เก็บเกี่ยวได้จากการสั่นของฟิล์มวัสดุประกอบชนิดสามเฟสรวมมีค่าสูง งานวิจัยนี้ทำให้เห็นว่าฟิล์มประกอบพอลิยูรีเทนที่เตรียมขึ้นนั้นสามารถนำไปใช้งานเป็นตัวกระตุ้นและการเก็บเกี่ยวพลังงานจากการสั่นไหว

**คำหลัก :** พอลิยูรีเทน, พอลิอะนิลีน, กราฟีน, พอลิเมอร์อิเล็กทรอนิกส์, การเก็บเกี่ยวพลังงาน

## Executive summary

### 1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันความต้องการบริโภคอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดพกพาหรือสำหรับเครือข่ายเทคโนโลยีแบบไร้สายมีเพิ่มปริมาณสูงขึ้น รวมถึงการพัฒนาให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าวบริโภคกำลังไฟฟ้าต่ำๆ เช่น เครื่องรับวิทยุไร้สาย รีโมทไร้สาย เมาส์ไร้สาย หูฟังไร้สาย เป็นต้น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบไร้สายดังกล่าวมานี้จำเป็นต้องใช้แหล่งจ่ายพลังงานไฟฟ้าจากภายนอกเช่นแบตเตอรี่จำเป็นต้องเติมประจุไฟฟ้าหรือเปลี่ยนใหม่ จึงมีนักวิจัยและกลุ่มวิจัยหลายกลุ่มมีแนวคิดในการเก็บเอาพลังงานจากแหล่งกำเนิดที่อยู่ล้อมรอบ (Ambient energy) หรือพลังงานที่เหลือใช้ (Waste energy) เช่น การสั่น การเคลื่อนไหว ความร้อน เป็นต้น [1-3] สามารถนำพลังงานเหล่านี้นี้มาแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าและสามารถกักเก็บสะสมไว้เพื่อป้อนอุปกรณ์ไฟฟ้าหรืออิเล็กทรอนิกส์เรียกว่า การเก็บเกี่ยวพลังงาน (Energy harvesting หรือ Energy scavenging) จัดเป็นอีกช่องทางหนึ่งสำหรับพลังงานทดแทนในอนาคตและถึงเป็นพลังงานสะอาดหรือพลังงานสีเขียว (Green energy) โดยไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม แหล่งพลังงานที่เหลือนี้นี้สามารถเก็บเกี่ยวหรือแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าด้วยวัสดุอิเล็กโตรแอคทีฟ (Electroactive materials, EAP) โดยพลังงานที่เก็บเกี่ยวได้ด้วยวัสดุนี้สามารถที่จ่ายให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขนาดเล็กที่บริโภคหรือใช้กำลังไฟฟ้าต่ำๆ ปัจจุบันพอลิเมอร์อิเล็กโตรสตริกทีฟ (Electrostrictive polymers) เป็นตัวเลือกอีกกลุ่มหนึ่งของพอลิเมอร์ EAP ที่ได้รับนิยมใช้ในแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าเนื่องจากการเตรียมได้สะดวกกว่ากลุ่มพอลิเมอร์ไพโซอิเล็กทริกโดยไม่จำเป็นต้องนำมาผ่านขั้นตอนการยัดและความยืดหยุ่นสูงและให้ความหนาแน่นพลังงานสูง[4] พอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) จัดเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์อิเล็กโตรสตริกทีฟ[5] หลายสิบปีก่อนพอลิเมอร์ชนิดนี้ที่ได้รับความสนใจและนำมาใช้อย่างกว้างขวางในงานด้านตัวกระตุ้นและทรานสดิวเซอร์[6] งานวิจัยหลายงาน[5,7-8]ได้อธิบายความสามารถในการเกิดความเครียดภายใต้สนามไฟฟ้าสำหรับพอลิเมอร์อิเล็กโตรสตริกทีฟ โดยอาศัยปรากฏการณ์อิเล็กโตรสตริกทีฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดเป็นแบบกำลังสอง (Quadratic effect) คือ  $S = ME^2$  เมื่อ  $S$  คือความเครียด  $E$  คือความเข้มสนามไฟฟ้า และ  $M$  คือสัมประสิทธิ์อิเล็กโตรสตริกทีฟ (Electrostrictive coefficient) งานวิจัยก่อนหน้านี้ผู้ ได้ศึกษาการแปลงพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้าของพอลิเมอร์ชนิดนี้[9,10] พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแปลงพลังงานและความสามารถในการเก็บเกี่ยวพลังงานกล (Figure of merit,  $FoM$ ) คือ  $MY$  ซึ่งเป็นตัวแปรบ่งบอกความสามารถในการแปลงพลังงานกลเป็นไฟฟ้าด้วยวัสดุ ซึ่งความสามารถนี้ขึ้นกับค่า  $\epsilon$ , คือไดอิเล็กทริกและ  $Y$  คือค่ายังมอดูลัส (Young's modulus) พบว่าหากต้องการพอลิเมอร์ที่สามารถแปลงพลังงานไฟฟ้าออกมามากๆ จำเป็นต้องใช้พอลิเมอร์ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงๆ จากความสัมพันธ์นี้ถูกนำไปใช้ในการพัฒนาปรับปรุงวัสดุอิเล็กโตรสตริกทีฟสำหรับการเก็บเกี่ยวพลังงาน[11]

การเพิ่มค่าไดอิเล็กทริกสำหรับพอลิเมอร์นั้นมีหลายวิธี หนึ่งในนั้นคือการเตรียมชั้นงานให้เป็นวัสดุประกอบ โดยวัสดุประกอบนั้นประกอบด้วยการรวมกันของวัสดุสองชนิดขึ้นไป ส่วนประกอบที่มารวมกันจะมีความแตกต่างกันในด้านรูปแบบ องค์ประกอบทางเคมี และไม่เป็นตัวละลายซึ่งกันและกัน การเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบนี้เป็นผลมาจากกฎการรวมของวัสดุไดอิเล็กทริกและกลไกการเกิดโพลาไรเซชันอินเทอร์เฟซเชียล (interfacial polarization) การเติมสารเจือ (Fillers) ที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูง เช่น สารเจือกลุ่มเซรามิกส์เป็นอีกวิธีหนึ่งในการเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่นการเติม Lead magnesium niobate diacrylate (PMM-PT) ร้อยละ 30 โดยปริมาตรในยางซิลิโคนให้ค่าไดอิเล็กทริกเป็นสี่เท่าที่ความถี่ 10 เฮิร์ต[12] แต่การเพิ่มไดอิเล็กทริกด้วยวิธีนี้ไม่เหมาะสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวกระตุ้นและการแปลงพลังงานไฟฟ้ากล เนื่องจากเซรามิกส์มีค่าความแข็ง (Stiffness) สูงทำให้ความสามารถในการยืดหดของวัสดุประกอบลดลง[13] ก่อนหน้านี้คณะผู้วิจัยได้ศึกษาอิทธิพลของสารเจือกลุ่มโลหะต่อสมบัติไดอิเล็กทริกของวัสดุประกอบพอลิยูรีเทน[14] สารเจือกลุ่มโลหะนี้สามารถเพิ่มค่าไดอิเล็กทริก

ของวัสดุประกอบซึ่งเป็นไปตามกฎของกำลัง (Power law) แต่อย่างไรก็ตามสารเจือกลุ่มโลหะมีความหนาแน่นสูงและเกิดการเกาะกลุ่ม (Agglomerate) ในเนื้อเมทริกซ์ได้ง่ายและมีการกระจายตัวของสารเจือเหล่านั้นส่งผลให้ค่าไดอิเล็กตริกและความสามารถในการเก็บเกี่ยวพลังงานลดลง[11] นอกจากนี้การนำพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามาผสมเข้าด้วยกันนั้นเป็นอีกวิธีหนึ่งที่มีความนิยมเนื่องจากพอลิเมอร์มีสภาพนำไฟฟ้าสูงและสามารถผสมรวมกันได้ดี มีขบวนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก[15-16] หนึ่งในพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่น่าสนใจคือพอลิอะนิลีน (Polyaniline, PANI) เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ถูกนำไปประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวาง ได้แก่ ขั้วไฟฟ้า (Electrodes) ตัวรับรู้ชีวภาพ (Biosensor) แบตเตอรี่ (Batteries) ไดโอด (Diode) และอุปกรณ์เก็บพลังงาน (Energy storage devices) เป็นต้น เนื่องแสดงสมบัติสภาพการนำไฟฟ้าสูง ( $10^{-4}$  S/cm) สมบัติทางแสงและทางกลสูง มีความเสถียร และเตรียมขึ้นรูปได้ง่าย[17,18] การเตรียมฟิล์มประกอบระหว่างพอลิยูรีเทนและพอลิอะนิลีนทำให้สามารถเพิ่มค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและให้การกระจายตัวที่ดี[15] นอกจากนี้กราฟีนเป็นหนึ่งในสารเจือที่น่าสนใจเนื่องจากค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูงซึ่งเป็นสิ่งที่นำมาพิจารณาในการเพิ่มประจุและค่าไดอิเล็กตริกของสารได้[19]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเป้าไปที่การเก็บเกี่ยวพลังงานการสั่นด้วยวัสดุประกอบพอลิเมอร์ระหว่างพอลิยูรีเทนเจือด้วยวัสดุนำไฟฟ้าชนิดพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและกราฟีน เริ่มต้นจากการเตรียมขึ้นรูปฟิล์มบางของวัสดุประกอบพอลิเมอร์นี้เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติไดอิเล็กตริกและลักษณะการกระจายตัวของสารเจือ อิทธิพลของสารเจือต่อโครงสร้างเฟสของพอลิยูรีเทน จากนั้นศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสตริกฟิฟและการเก็บเกี่ยวพลังงานจากพลังงานการสั่นเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าของฟิล์มวัสดุประกอบที่เตรียมขึ้น รวมถึงวิเคราะห์ความสามารถในการเก็บเกี่ยวพลังงานการสั่นจากวัสดุชนิดนี้

## 2. วัตถุประสงค์

- 2.1 ผลผลิตฟิล์มบางประกอบอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสตริกฟิฟที่เจือด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและสารนำไฟฟ้า
- 2.2 สังเคราะห์และศึกษาตัวแปรอนุภาคนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคการยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง
- 2.3 ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสตริกฟิฟของฟิล์มประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและอนุภาคนำไฟฟ้า
- 2.4 ศึกษาและเก็บเกี่ยวพลังงานจากการสั่นของวัสดุประกอบอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสตริกฟิฟที่เตรียมขึ้นได้

## 3. ระเบียบวิธีวิจัย

- 3.1 เก็บรวบรวมข้อมูลกระบวนการการเก็บเกี่ยวพลังงานกลโดยอาศัยวัสดุพอลิเมอร์ทางไฟฟ้ากล
- 3.2 เตรียมอนุภาคนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคการยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง
- 3.3 เตรียมฟิล์มวัสดุประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยกราฟีนและอนุภาคนำไฟฟ้า
- 3.4 ศึกษาสมบัติทางกายภาพของฟิล์มประกอบที่เตรียมได้
- 3.5 ศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสตริกฟิฟของชิ้นตัวอย่าง
- 3.6 ทดสอบการเก็บเกี่ยวพลังงานของการสั่นจากฟิล์มวัสดุประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยกราฟีน

## 4. งบประมาณทั้งโครงการ 600,000 บาท

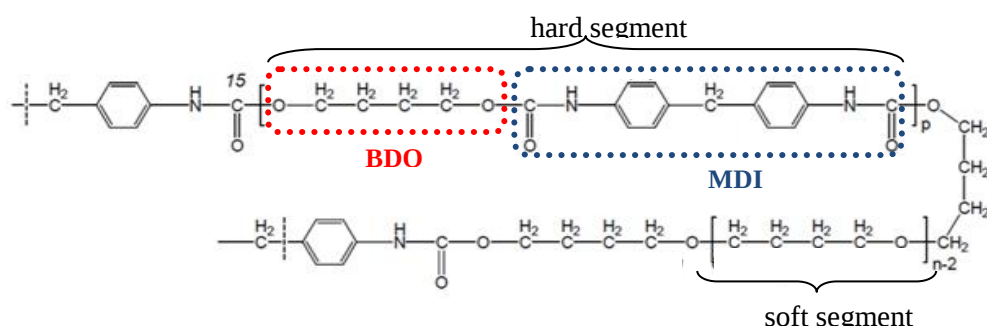
## 5. ผลผลิตที่ได้จากโครงการวิจัย

Ardimas, C. Putson and N. Muensit (2018) "High electromechanical performance of modified electrostrictive polyurethane three-phase composites", *Composites Science and Technology* 158, 164-174. (IF=5.202)

## 6. วิธีการทดลอง

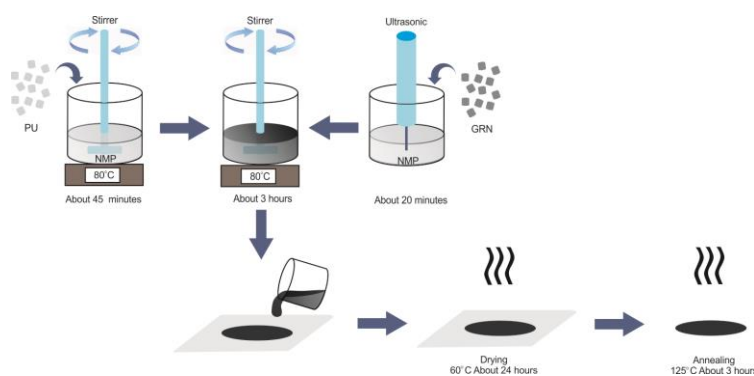
### 6.1 การเตรียมฟิล์มวัสดุฟิล์มวัสดุประกอบพอลิยูรีเทน

โครงการวิจัยนี้ได้เตรียมวัสดุประกอบพอลิเมอร์ระหว่างพอลิยูรีเทน (Polyurethane PU Estane 58888-NAT 021) ผลิตจาก Lubrizol Corporation ซึ่งมีสัดส่วนองค์ประกอบเฟสส่วนแข็ง (hard segment) แสดงกลุ่มไดไอโซไซยาเนต ได้แก่ MDI (4,4-methylene bis(phenyl isocyanate)), BDO (1,4-butanediol) คิดเป็นร้อยละ 46 ขณะที่ส่วนของเฟสส่วนอ่อน (soft segment) ซึ่งมีองค์ประกอบกลุ่มพอลิออลเป็น PTMO (poly tetramethylene oxide) ดังรูปที่ 1 โดยส่วนอ่อนนั้นเป็นส่วนของกลุ่มไดออลซึ่งมี  $-C-O-C-$  ทำให้มีความยืดหยุ่น ขณะที่ส่วนแข็งนั้นเป็นส่วนของกลุ่มไดไอโซไซยาเนตมี  $-NH-CO-$  ให้ความแข็งแรง และมีพันธะของไฮโดรเจนจากหมู่ฟังก์ชันของส่วนนี้ด้วย โดยปริมาณสัดส่วนระหว่างสองกลุ่มนี้เป็นตัวกำหนดคุณลักษณะของพอลิยูรีเทน โดยกลุ่มที่มีปริมาณของกลุ่มไดไอโซไซยาเนตสูงมีผลทำให้พอลิยูรีเทนมีความแข็งแรงสูง ซึ่งพอลิยูรีเทนมีเนื้อพอลิเมอร์ทั้งส่วนอ่อนและส่วนแข็งนั้นจัดเป็นวัสดุเนื้อต่างกัน

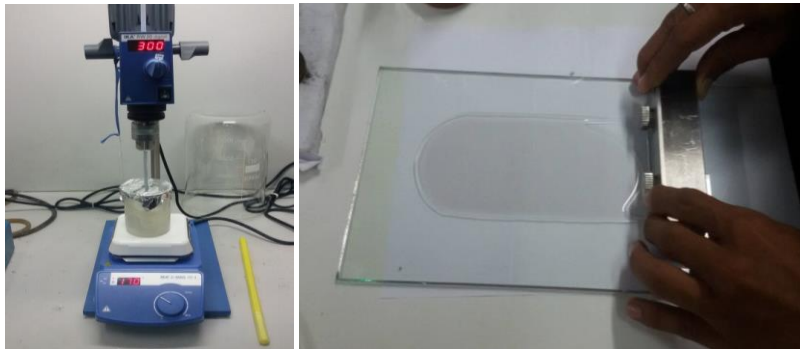


รูปที่ 1 โครงสร้างของพอลิยูรีเทน Estane 58888 [20]

เริ่มต้นจากการเตรียมสารละลายพอลิยูรีเทนทั้งที่เจือและไม่เจือสารนำไฟฟ้าอาศัยด้วยวิธีการผสมสารละลายแสดงดังรูปที่ 2 โดยมีตัวทำละลายเมทิล-2-ไพโรลิโดน (NMP) เริ่มต้นนำอบเม็ดพอลิยูรีเทนอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 2 ชั่วโมง เพื่งไล่ความชื้น จากนั้นชั่งน้ำหนักเม็ดพอลิยูรีเทนต่อปริมาณตัวทำละลาย 1:5 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 45 นาที จากนั้นนำสารเจือที่ผ่านการสั่นด้วยอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 นาที นำมาเจือในสารละลายพอลิยูรีเทนที่เจือไขความเข้มข้นของสารเจือและกวนต่ออีก 3 ชั่วโมงจนได้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และดังรูปที่ 3(ก) แล้วนำสารละลายมาเทใส่ขวดแล้วปิดฝา ทิ้งไว้จนฟองอากาศหายไปจึงสามารถนำไปใช้ได้ จากนั้นจึงนำสารละลายที่เตรียมได้มาปาดขึ้นรูปฟิล์มบางแสดงดังรูปที่ 3(ข)



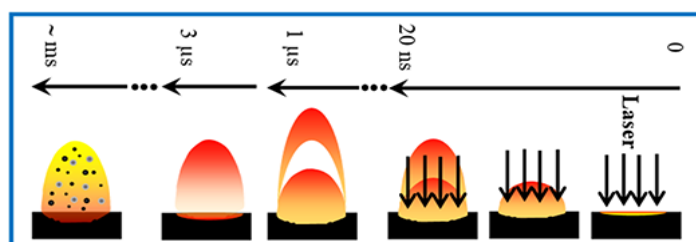
รูปที่ 2 ไตอะแกรมการเตรียมสารละลายพอลิยูรีเทนทั้งที่เจือสารนำไฟฟ้า



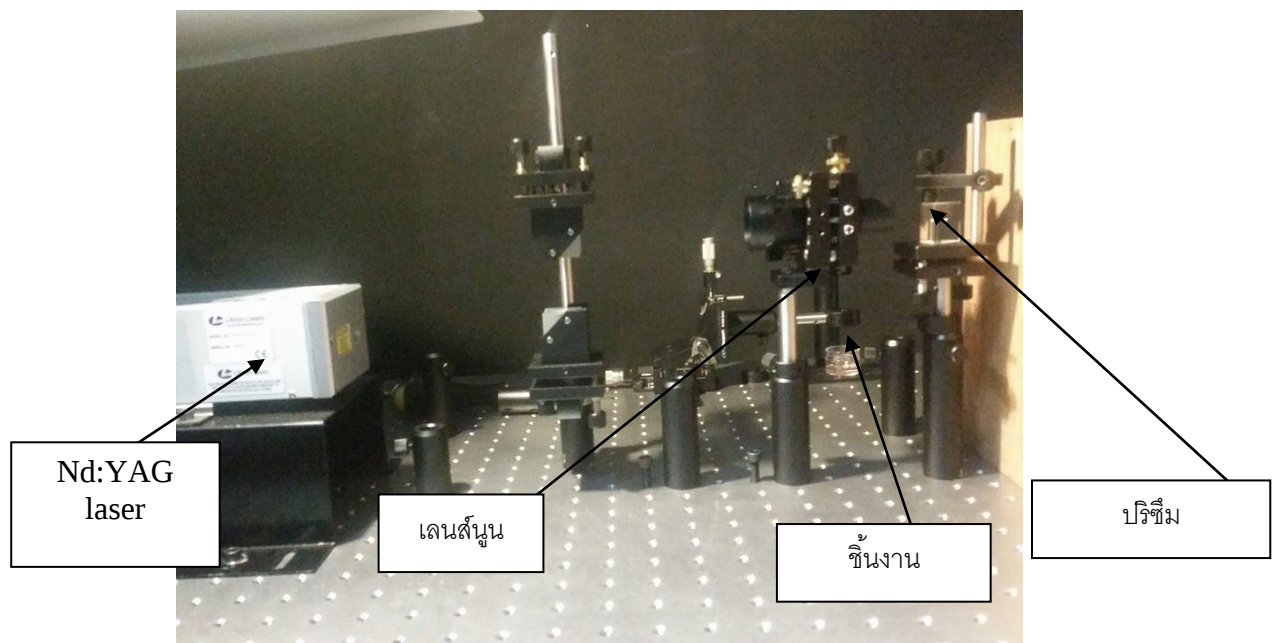
รูปที่ 3 (ก) การเตรียมสารละลายพอลิยูรีเทนด้วยวิธีการหล่อฟิล์มบาง  
และ (ข) การขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยชุดใบมีดปาดฟิล์ม

## 6.2 การสังเคราะห์อนุภาคโลหะนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคการยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง

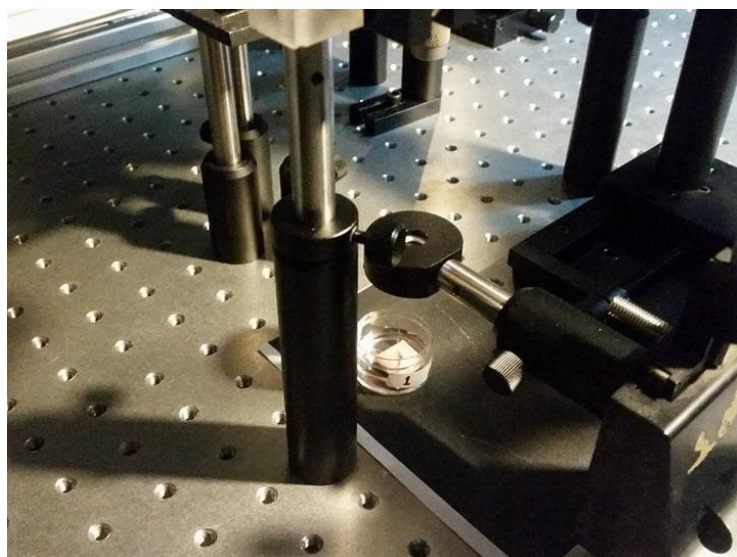
ออกแบบและสร้างโครงยัดอุปกรณ์การยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง เลเซอร์ชนิดติดตั้งที่ใช้เป็น Nd:YAG จะเป็นเลเซอร์ชนิด Nanosecond pulse laser ที่มีระยะเวลาในการแผ่รังสีต่อ 1 pulse อยู่ที่ 5-250 นาโนวินาที ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่สั้นมากๆ ให้ได้พลังงานที่สูง โดยปกติแล้วพลังงานสูงสุดของเลเซอร์ชนิดนี้จะอยู่ที่ 500 วัตต์ ที่ปล่อยลำแสงออกมาเป็นจังหวะ เนื่องจากสามารถให้ประสิทธิภาพในการตัดที่สูงกว่าเลเซอร์ชนิดที่ให้ลำแสงออกมาแบบต่อเนื่อง (Continuous-wave Laser) นี้จะให้พลังงานในการตัดวัสดุที่สูงมากภายในระยะเวลาอันสั้นเป็นผลให้วัสดุเกิดการหลอมตัว และระเหยแทบจะในทันทีที่ถูกฉายด้วยลำแสงเลเซอร์แสดงดังรูปที่ 4 แสดงลำดับกระบวนการยิงแสงเลเซอร์กำลังสูงในการสังเคราะห์ โดยรูปที่ 5-6 แสดงชุดการติดตั้งการสังเคราะห์อนุภาคทองแดงด้วยการยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง



รูปที่ 4 แสดงลำดับกระบวนการยิงเลเซอร์กำลังสูง



รูปที่ 5 ชุดเครื่องมือในการสังเคราะห์ห่อนุภาคนาโนทองแดง



รูปที่ 6 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ห่อนุภาคนาโนทองแดง

การสังเคราะห์ผงทองแดงด้วยเทคนิคการยิงแสงเลเซอร์กำลังสูงนี้ จำเป็นต้องเตรียมแผ่นทองแดงบริสุทธิ์ตัดเป็นชิ้นแล้วนำมาใส่ในขวดพลาสติกก่อนกระบวนการยิงเลเซอร์แบบเบลชันที่พลังงานแสงต่างๆ โดยการสังเคราะห์ห่อนุภาคนาโนด้วยกระบวนการยิงเลเซอร์กำลังสูงใช้พลังงาน

จากเลเซอร์ที่ต่างกัน ทั้งหมด 4 ค่า และที่ความยาวคลื่น 1064 นาโนเมตร เวลาในการยิง 5 นาที เท่ากัน และความถี่ 10 เฮิร์ต



รูปที่ 7 การเตรียมชั้นทองแดงในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทองแดงด้วยแสงเลเซอร์กำลังสูง

#### 6.2 การศึกษาลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคทองแดงด้วยทางกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

ลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron Microscope, TEM) ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ของแต่ละเงื่อนไข

#### 6.3 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มประกอบพอลิยูรีเทน

การกระจายตัวของสารเจือในเนื้อวัสดุประกอบพอลิยูรีเทนที่เงื่อนไขต่าง ๆ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น FEI Quanta 400 ที่กำลังขยาย 1000, 3000 และ 5000 เท่า และศึกษาลักษณะพื้นผิวของฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง Atomic Force Microscopy, AFM

#### 6.4 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR)

โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มพอลิยูรีเทนและฟิล์มประกอบโดยตรวจสอบด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR); Bruker EQUINOX 55) ซึ่ง FTIR จะใช้การวัดความเข้มของแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กันอย่างต่อเนื่องเปรียบเทียบกับเวลา จากนั้นจะถูกเปลี่ยนให้เป็นสเปกตรัมของความเข้มของแสงต่อเลขคลื่น (Wave number) โดยการ Fourier Transform ด้วยคอมพิวเตอร์ก็จะได้ออกมาเป็น Fourier Transform Spectrum โดยในการทดลองนี้ใช้สเปกตรัมของรังสีอินฟราเรด ในช่วง Mid Infrared Region (MIR) ซึ่งมีเลขคลื่นอยู่ในช่วง  $2700-3500\text{ cm}^{-1}$  และ  $1,000-1,800\text{ cm}^{-1}$

#### 6.5 การศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติทางไฟฟ้าของฟิล์มที่เตรียมได้

การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางบริสุทธิ์และฟิล์มบางประกอบนั้นทำได้โดยอาศัยเครื่อง LCR meter HIOKI รุ่น IM3533 แสดงดังรูปที่ 8 สามารถวัดค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance), ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric loss) แล้วนำมาคำนวณค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric

constant) และสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ที่มีความถี่ต่ำๆตั้งแต่ 1 Hz ถึง  $10^6$  Hz และหาค่าเฉลี่ยจากการทำซ้ำด้วยตัวอย่าง 5 ชิ้นต่อเงื่อนไข

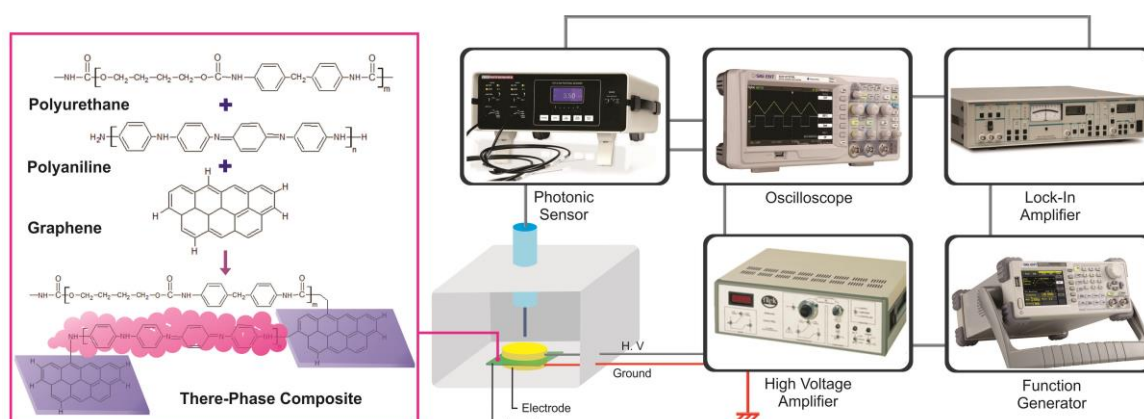


LCR Meter

รูปที่ 8 เครื่อง LCR Meter ยี่ห้อ HIOKI รุ่น IM3533

#### 6.6 การศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มวัสดุประกอบพอลิยูรีเทน

การศึกษาปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มวัสดุประกอบพอลิยูรีเทนเตรียมได้นี้อาศัยชุดความความเครียดภายใต้สนามไฟฟ้า ดังรูปที่ 9 โดยนำชิ้นตัวอย่างตัดเป็นแผ่นกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 cm มาวางระหว่างขั้วไฟฟ้า แล้วให้สนามไฟฟ้ากระแสสลับแก่สารตัวอย่าง (ตั้งแต่ 0 ถึง 6 MV/m) แล้ววัดค่าความเครียดด้วยหัววัดโฟโตนิคเซนเซอร์ อ่านค่าสัญญาณที่ได้จากเครื่องขยายล็อก-อิน (lock-in amplifier)



รูปที่ 9 ชุดการวัดปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ด้วยวัดการกระตุ้นโฟโตนิค

### 6.7 การศึกษาการเก็บเกี่ยวพลังงานของของฟิล์มวัสดุประกอบอิเล็กโตรสตริกทีฟพอลิยูรีเทน

พอลิเมอร์อิเล็กโตรสตริกทีฟยังสามารถนำมาใช้แปลงพลังงาน (Energy conversion) อาศัยปรากฏการณ์อิเล็กโตรสตริกทีฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและการกระจัดทางไฟฟ้าเป็นแบบกำลังสอง

$$S = sT + ME^2 \quad (1)$$

$$D = \varepsilon E + 2MTE \quad (2)$$

เมื่อ  $D$  คือเวกเตอร์การกระจัดทางไฟฟ้า  $S$  คือความเครียด  $T$  คือความเค้น  $E$  คือความเข้มสนามไฟฟ้า  $\varepsilon$  คือค่าสภาพยอมทางไฟฟ้า  $s$  คือค่าสัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่น (Elastic compliance coefficient) และ  $M$  คือสัมประสิทธิ์อิเล็กโตรสตริกทีฟ (Electrostrictive coefficient) เมื่อพอลิเมอร์ได้รับความเค้น ( $T$ ) พอลิเมอร์จะให้กระแสไฟฟ้า ( $I$ ) ไหลในวงจรอาศัยความสัมพันธ์กับค่าการกระจัดทางไฟฟ้า ( $I = \int_A \frac{dD}{dt} dA$  โดย

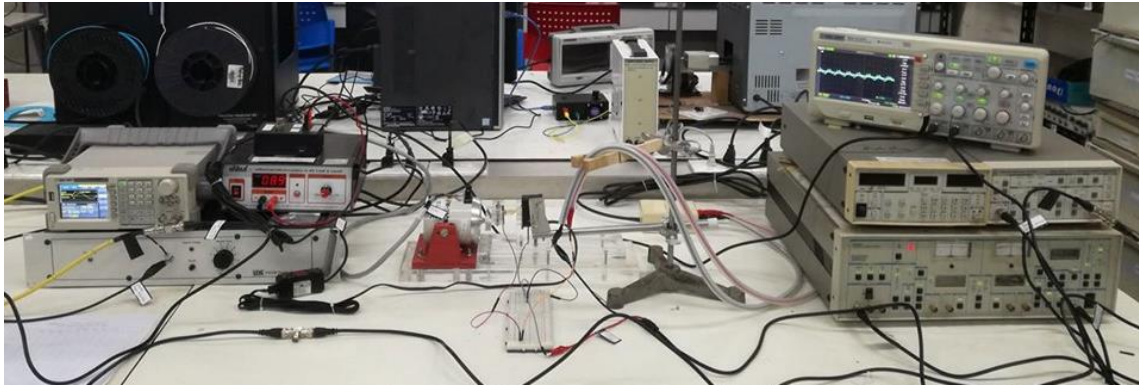
$A$  เป็นพื้นที่ของขั้วไฟฟ้า (Electrode) บนพอลิเมอร์ เช่นเดียวกันกับพอลิเมอร์ไพโซอิเล็กทริก แต่จากสมการที่ 5 นั้นการเกิดกระแสไฟฟ้าของพอลิเมอร์อิเล็กโตรสตริกทีฟจำเป็นต้องให้สนามไฟฟ้าภายนอกด้วยเพื่อเหนี่ยวนำโพลาริเซชันให้พอลิเมอร์เสมือนเป็นพอลิเมอร์ไพโซอิเล็กทริกเทียม (Pseudo piezoelectric) จากสมการข้างต้นค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากพอลิเมอร์อิเล็กโตรสตริกทีฟภายใต้การสั่นแสดงโดยสมการ [10]

$$I = 2MYE_{dc} \int_A \frac{dS_1}{dt} dA \quad (3)$$

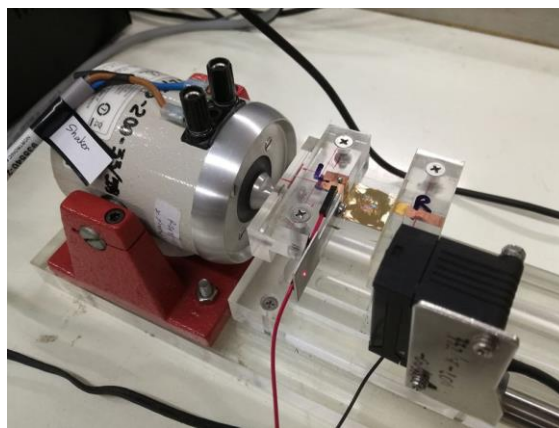
การทดสอบการเก็บเกี่ยวพลังงานการสั่นด้วยพอลิเมอร์อิเล็กโตรสตริกทีฟแสดงดังรูปที่ 8 และ 9 ปลายด้านบนของพอลิเมอร์จะถูกตรึงไว้บนคานเหล็ก และปลายอีกด้านหนึ่งตรึงไว้กับลำโพง โดยลำโพงจะเป็นตัวสั่นทำให้เกิดการยืดหดของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ซึ่งความถี่และแอมพลิจูดของการสั่นถูกควบคุมโดยเครื่องกำเนิดสัญญาณ (function generator) ผ่านตัวขยายขนาดสัญญาณ (power amplifier) ขณะเดียวกันป้อนสนามไฟฟ้ากระแสตรงให้กับพอลิเมอร์ เมื่อลำโพงสั่นเกิดความเค้นบนพอลิเมอร์ เกิดกระแสไฟฟ้าหรือค่าความต่างศักย์กระแสสลับบนตัวต้านทานตกคร่อมจะถูกวัดที่ความถี่ของการสั่นโดยอาศัยเครื่องขยายล็อกสัญญาณ(lock in amplifier) กำลังไฟฟ้าสามารถหาได้จากความต่างศักย์ตกคร่อม  $P = I^2 R$  ค่าศักย์ไฟฟ้าที่ได้นั้นสัมพันธ์กับแอมพลิจูดของการสั่น หากมีการเชื่อมต่อกับตัวต้านทานที่เหมาะสม (Optimal load,  $R_{opt}$ ) ก็จะได้กำลังงานไฟฟ้าสูง ซึ่งตัวต้านทานที่เหมาะสมมีความสัมพันธ์กับค่าความจุของวัสดุ

$$R_{opt} = 1 / 2\pi fC \quad (4)$$

เมื่อ  $C$  เป็นค่าตัวเก็บประจุของวัสดุไพโซอิเล็กทริก และ  $f$  เป็นความถี่การสั่น ซึ่งกำลังที่ได้เป็นสัดส่วนสัมพันธ์กับความถี่และความเค้นโดยกำลังไฟฟ้ามีค่าพลังงานมากที่สุดภายใต้การสั่นที่ความถี่กำหนด



รูปที่ 8 ชุดการทดสอบการเก็บเกี่ยวพลังงานการสั่น

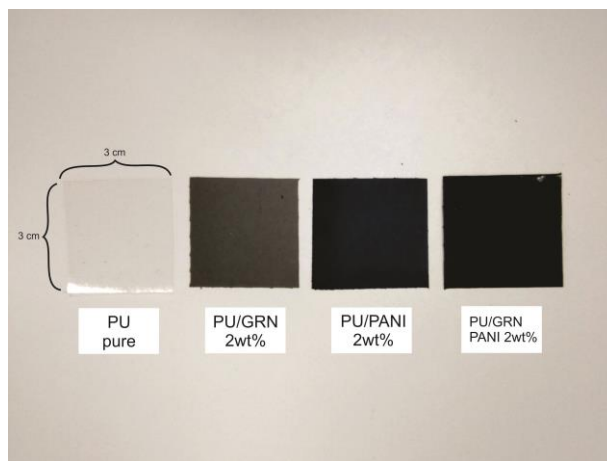


รูปที่ 9 ตำแหน่งฟิล์มพอลิเมอร์อิเล็กโตรสตริกทิฟบนชุดเก็บเกี่ยวพลังงานการสั่นด้วย

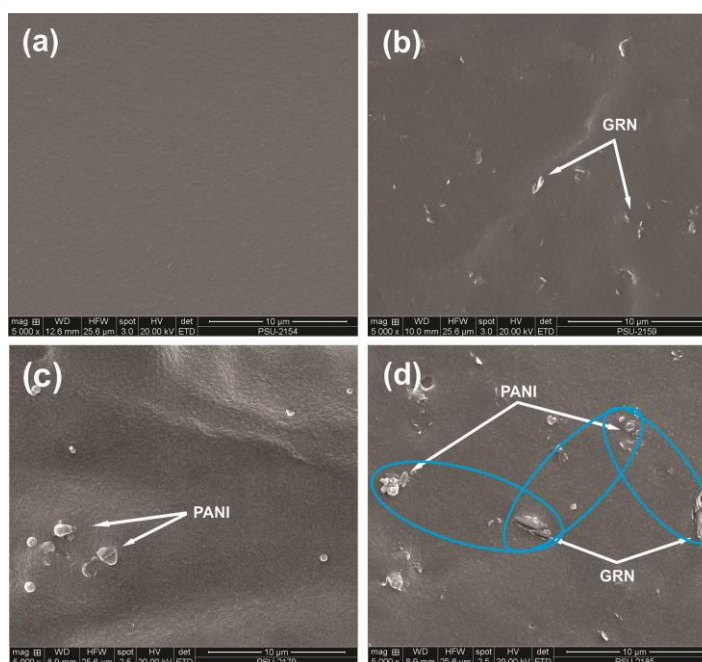
## 7. ผลการทดลอง

### 7.1 ลักษณะการกระจายตัวของวัสดุฟิล์มวัสดุประกอบพอลิยูรีเทน

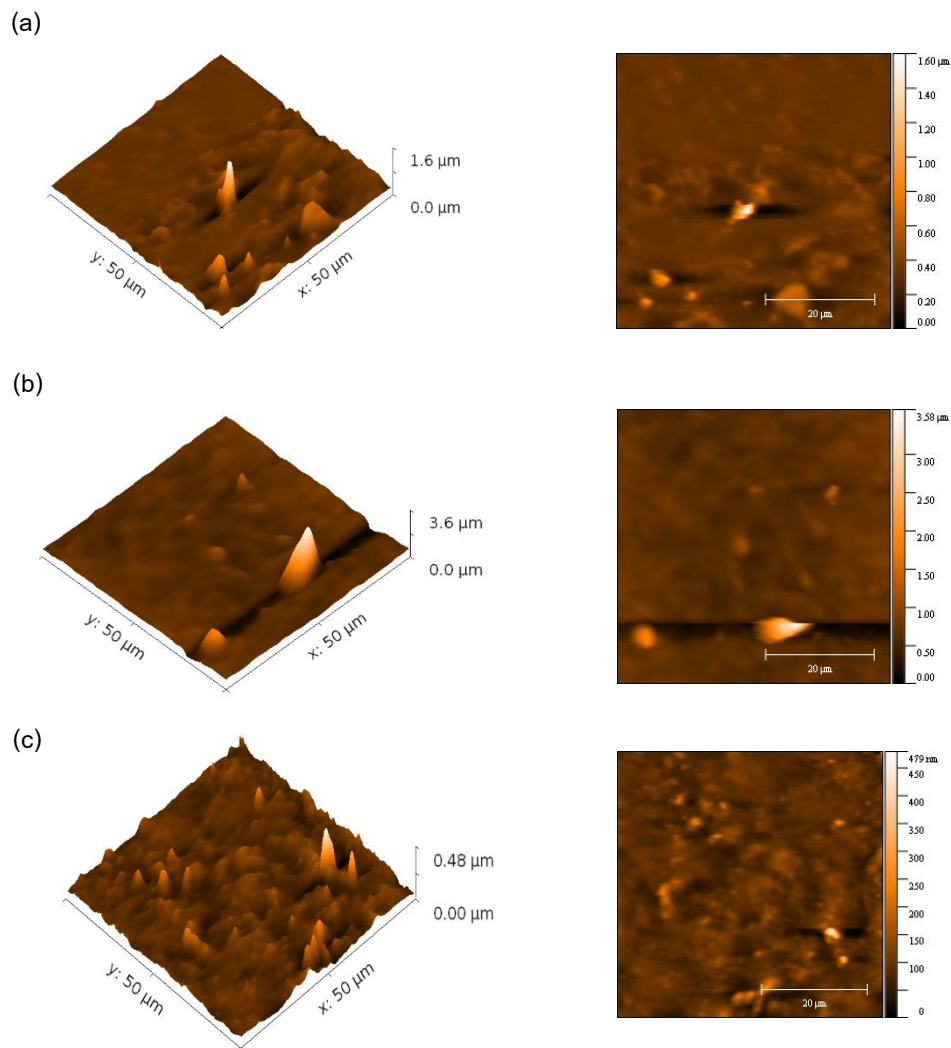
หลังจากการได้สารละลายพอลิยูรีเทนที่เป็นเนื้อเดียวกันแล้ว จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปขึ้นรูปฟิล์มบาง ภายใต้ฟิล์มประกอบที่สารเจือนำไฟฟ้าต่างชนิดกัน ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิแอนนิลีน (PANI) กราฟีน (GRN) และสารเจือผสม (GRN/PANI) แสดงดังรูปที่ 10 และศึกษาลักษณะการกระจายตัวของสารเจือแต่ละชนิดด้วย SEM และลักษณะพื้นผิวด้วย AFM แสดงดังรูปที่ 11 และ 12 ตามลำดับ และหากพิจารณาการกระจายตัวของสารเจือพอลิแอนนิลีนจะมีการเกาะกลุ่มของสารเจือและซึ่งการการกระจายตัวของพอลิอะนิลีนและกราฟีนในเนื้อพอลิยูรีเทนมีการกระจายตัวได้ดีและมีลักษณะการกระจายอย่างไม่เป็นระเบียบ



รูปที่ 10 ภาพถ่ายของฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้



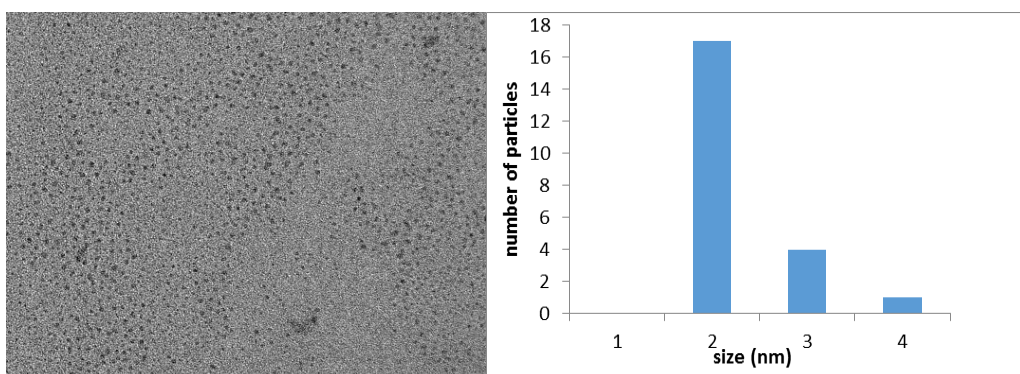
รูปที่ 11 SEM ของภาคตัดขวางของฟิล์มบางประกอบ (a) ฟิล์มบางพอลิยูรีเทนบริสุทธิ์ (b) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยกราฟีน (c) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิแอนนิลีน และ (d) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยการผสมของกราฟีนและพอลิแอนนิลีน



รูปที่ 12 AFM ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางประกอบที่เตรียมได้ (a) ฟิล์มบางพอลิยูรีเทนบริสุทธิ์ (b) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิแอนนิลีน และ (c) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยการผสมของกราฟีนและพอลิแอนนิลีน

## 7.2. ผลของการสังเคราะห์อนุภาคทองแดงด้วยเทคนิคการยิงแสงเลเซอร์กำลังสูง

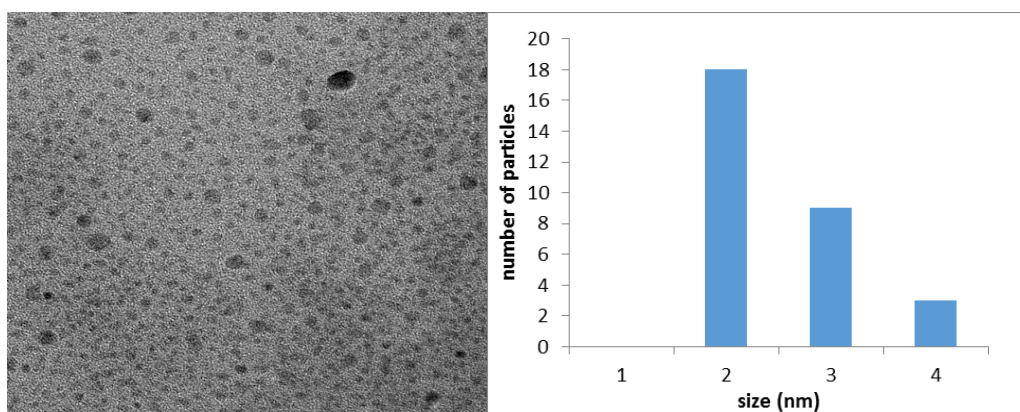
อนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองแต่ละเงื่อนไขนั้นจะนำไปวัดขนาดและรูปร่างโดยอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron Microscope, TEM) ซึ่งจะได้ภาพที่กำลังขยาย 100,000 เท่า และสามารถเขียนเป็นแผนภูมิแสดงการกระจายของขนาดอนุภาคที่ได้จากการสุมวัดในระดับพลังงานต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 13-16



(a)

(b)

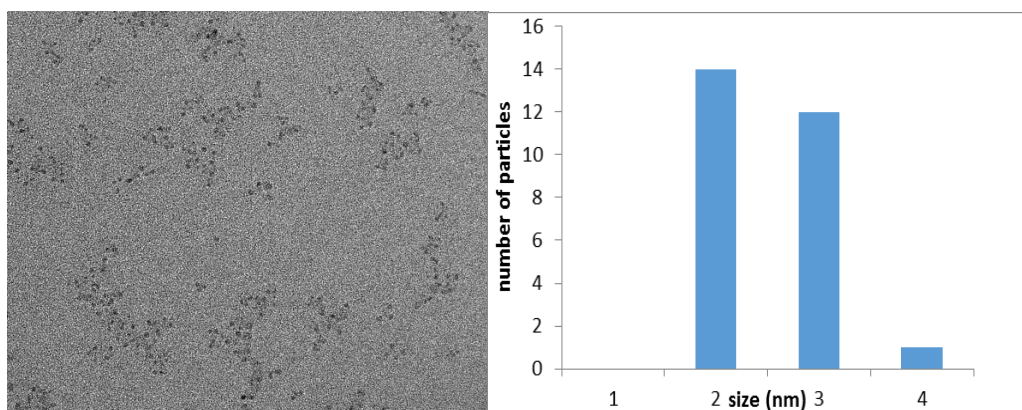
รูปที่ 13 (a) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่พลังงาน 47.26 mJ (b) แผนภูมิแสดงขนาดและจำนวนอนุภาคที่ได้จากการสุ่มวัดที่พลังงาน 47.26 mJ



(a)

(b)

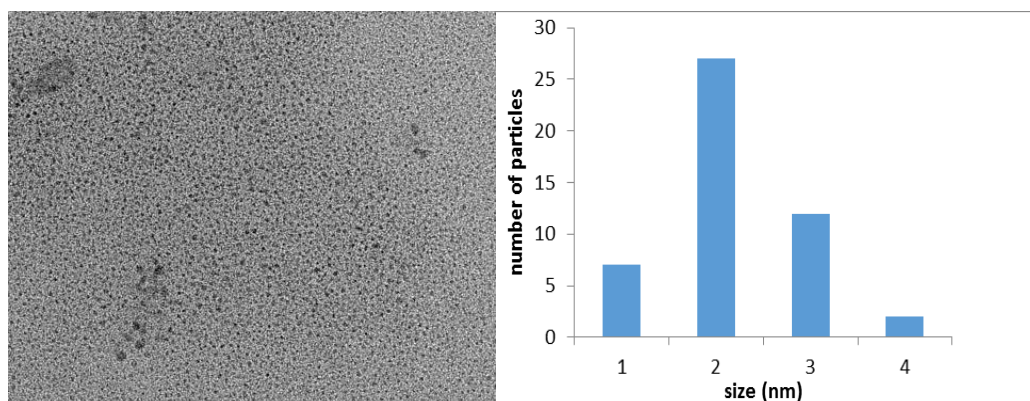
รูปที่ 14 (a) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่พลังงาน 65.65 mJ (b) แผนภูมิแสดงขนาดและจำนวนอนุภาคที่ได้จากการสุ่มวัดที่พลังงาน 65.65 mJ



(a)

(b)

รูปที่ 15 (a) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่พลังงาน 87.04 mJ (b) แผนภูมิแสดงขนาดและจำนวนอนุภาคที่ได้จากการสุ่มวัดที่พลังงาน 87.04 mJ



(a)

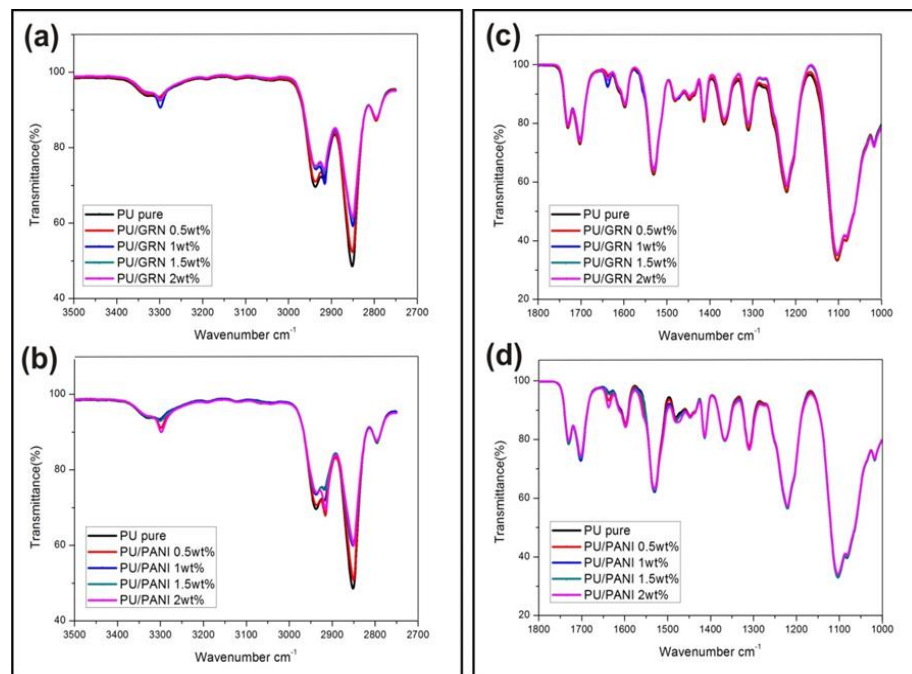
(b)

รูปที่ 16 (a) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ที่พลังงาน 105.80 m (b) แผนภูมิแสดงขนาดและจำนวนอนุภาคที่ได้จากการสุมวัดที่พลังงาน 105.80 mJ

จากแผนภูมิจะเห็นได้ว่าการกระจายของขนาดที่ทั้ง 4 พลังงานจะค่อนข้างไม่แตกต่างกันมากนัก คือขนาดของอนุภาคจะมีขนาดที่มากที่สุดคือช่วง 2 นาโนเมตรทั้ง 4 ระดับพลังงาน จึงทำให้สรุปได้ว่าพลังงานที่ใช้ไม่มีผลต่อขนาดของอนุภาค แต่จะส่งผลต่อปริมาณการเกิดอนุภาค โดยยิ่งพลังงานสูงจะยิ่งเกิดอนุภาคในปริมาณที่มากขึ้น ซึ่งจากการทดลองจะได้ว่าที่พลังงาน 105.8 นาโนเมตร มีปริมาณอนุภาคที่เกิดขึ้น 0.005 กรัม แต่ที่พลังงานที่ 46.76 และ 65.66 นาโนเมตร มีปริมาณอนุภาคเกิดขึ้นแค่ 0.002 กรัม ซึ่งปริมาณที่เตรียมได้นั้นมีปริมาณที่น้อยมากและใช้เวลานาน

### 7.3 ศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

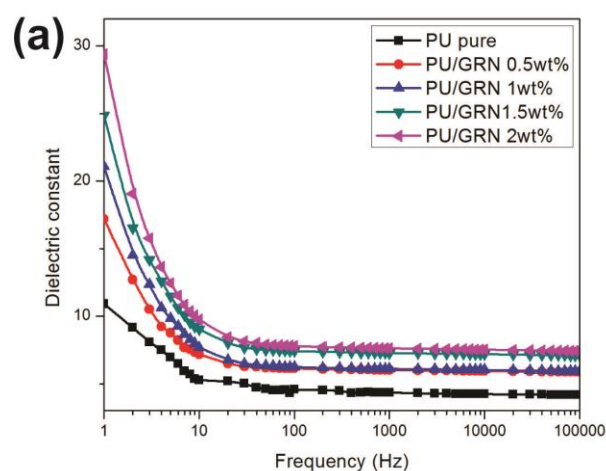
FTIR เป็นเทคนิคที่สำคัญที่ใช้ในการวิเคราะห์การเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ผสมสองชนิด หรือมากกว่านั้น และยังสามารถใช้ในการบอกหมู่ฟังก์ชันสำคัญๆ ในโมเลกุลสารที่เราสนใจได้อีกด้วย โดยในการทดลองนี้ใช้สเปกตรัมของรังสีอินฟราเรด ในช่วง Mid Infrared Region (MIR) ซึ่งมีเลขคลื่นอยู่ในช่วง  $2700-3500\text{ cm}^{-1}$  และ  $1,000-1,800\text{ cm}^{-1}$  โดยในงานวิจัยนี้ใช้ FTIR ระบุหมู่ฟังก์ชันและวิเคราะห์อันตรกิริยาระหว่างพอลิยูรีเทน และ สารเจือนาไฟฟ้า ที่เกิดขึ้นภายในฟิล์มบางประกอบ จากงานวิจัยก่อนหน้าพบหมู่ฟังก์ชัน Carbonyl ( $\text{C=O}$ ) ใน PU และ Amine ( $\text{N-H}$ ) ใน PANI ที่อยู่ในพอลิเมอร์ผสมของพอลิยูรีเทนและพอลิแอนนิลีน ซึ่งแสดงการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิยูรีเทนและพอลิแอนนิลีน รวมถึงสารเจือตัวอื่นๆ ดังรูปที่

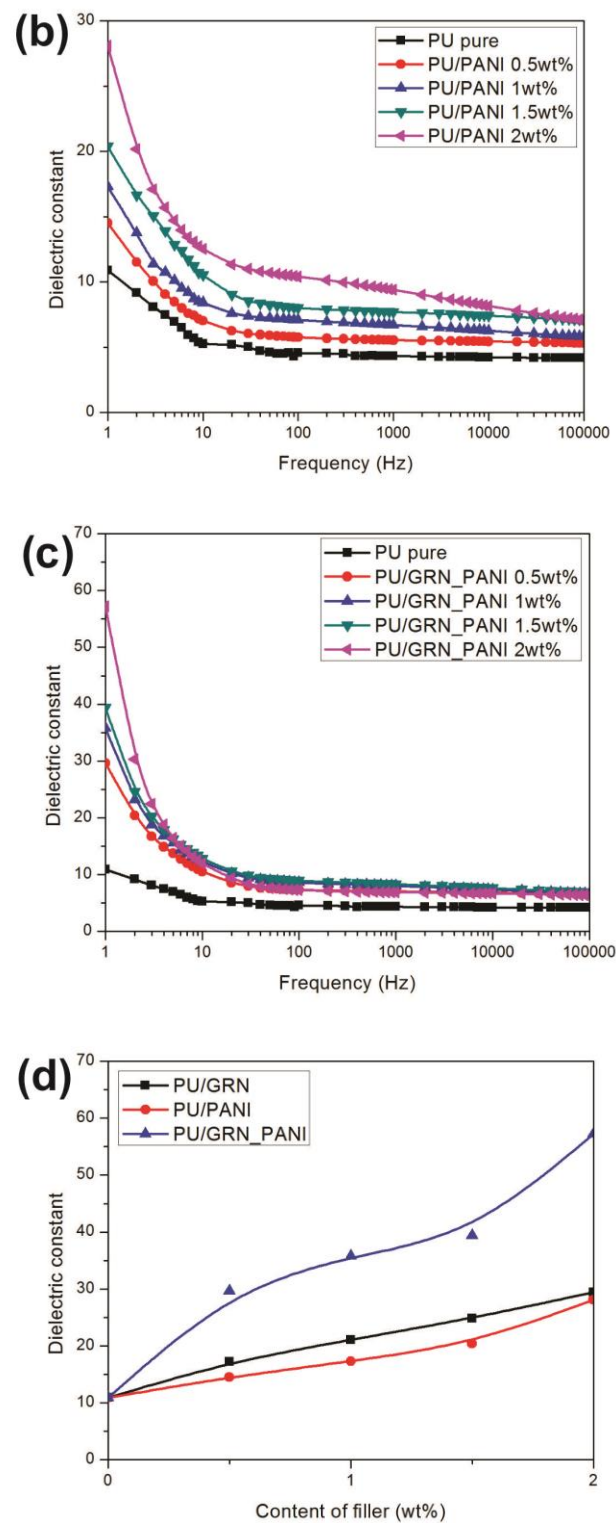


รูปที่ 17 FTIR spectra ของฟิล์มบางพอลิยูรีเทนบริสุทธ์และฟิล์มบางประกอบของสารเจือแต่ละสัดส่วนปริมาณ

#### 7.4 สมบัติไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางพอลิยูรีเทน

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและความถี่ของฟิล์มบางพอลิยูรีเทนบริสุทธ์และฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยกราฟีน พอลิแอนนิลีน และการผสมของกราฟีนและพอลิแอนนิลีน ตามสัดส่วนปริมาณของสารเจือ 0.5-2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ความหนา  $100 \pm 5$  ไมโครเมตร แสดงดังรูป 18(a)-(d) พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแสดงค่ามากที่ความถี่ต่ำและลดลงอย่างชัดเจนเมื่อความถี่สูงขึ้น และยังมีค่าเพิ่มมากขึ้นเพื่อเพิ่มปริมาณสารเจือสอดคล้องกับก่อนนี้ได้อธิบายไว้เกี่ยวข้องกับ Maxwell-Wagner polarization และยังพบว่าการเพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัดเมื่อเจือสารผสมทั้งสองชนิดซึ่งเกิดจากเหนี่ยวนำทำให้เกิดการปรับเปลี่ยนลักษณะโครงสร้างเฉพาะตำแหน่งของเนื้อพอลิเมอร์หลักทั้งให้ผลทำให้เกิดความเป็นลักษณะโครงสร้างผลึกที่เพิ่มขึ้นอีกด้วย

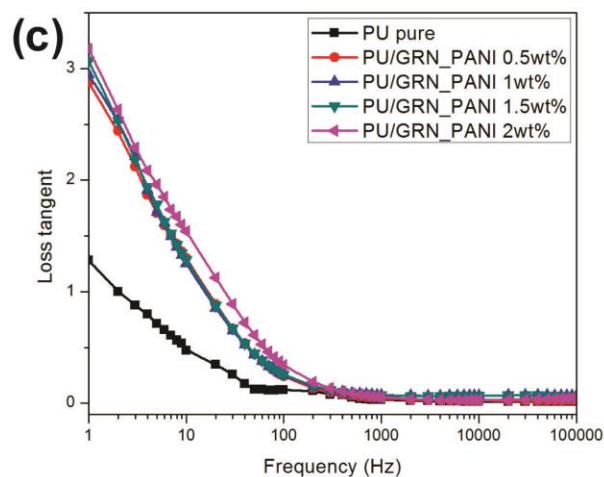
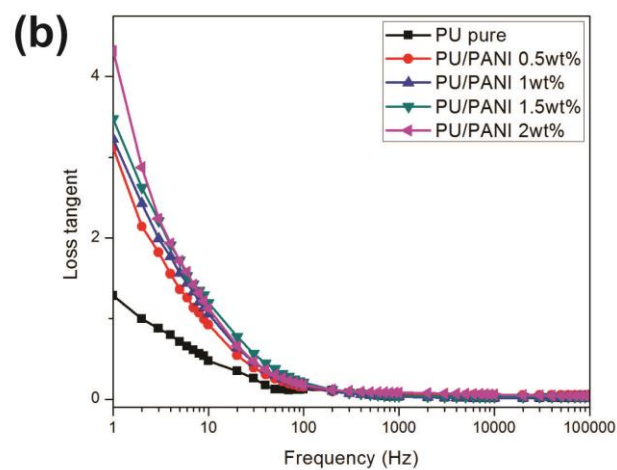
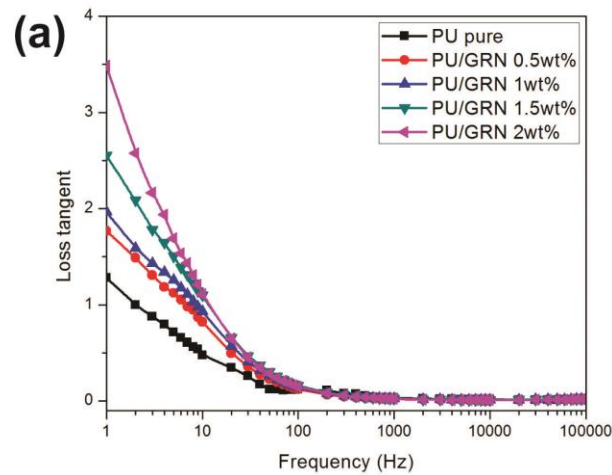


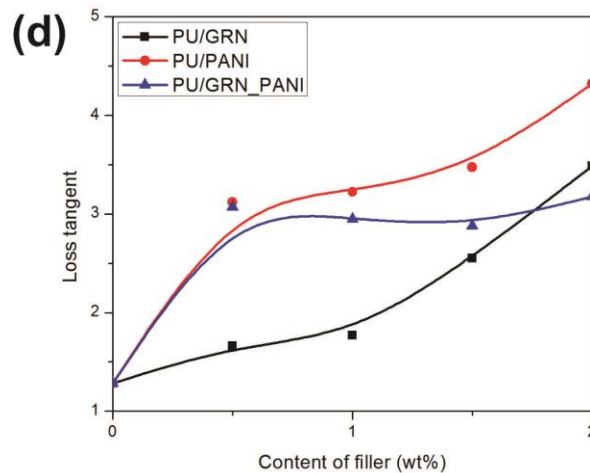


รูปที่ 18 ค่าไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับความถี่ของฟิล์มบางประกอบที่สัดส่วนปริมาณสารเจือ (a) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยกราฟีน (b) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิแอนนิลีน (c) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยการผสมของกราฟีนและพอลิแอนนิลีนและ (d) การเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กทริกของแต่ละสัดส่วนร้อยละปริมาณของสารเจือ

### 7.5 การศึกษาการสูญเสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบางพอลิยูรีเทน

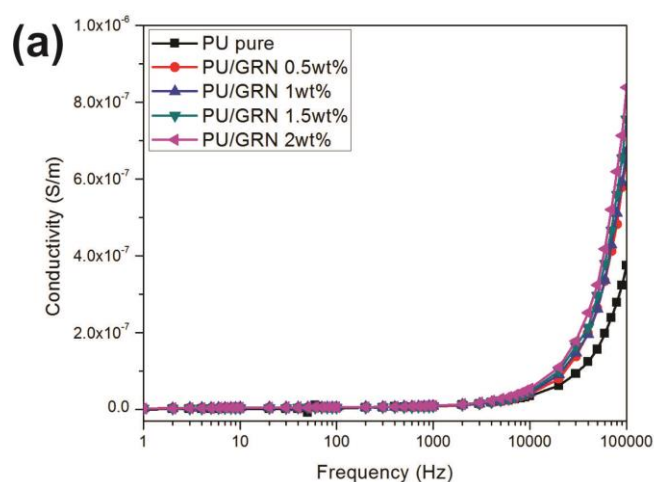
ค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกเป็นค่าที่บ่งบอกถึงการสูญเสียพลังงานในรูปความร้อน สามารถหาได้จากการวัดโดยใช้เครื่อง LCR meter แล้วนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกกับความถี่ของฟิล์มบางทั้งที่เจือที่ความเข้มข้น 0.5% - 2% โดยน้ำหนัก ที่ความหนา  $100 \pm 5$  ไมโครเมตร แสดงดังรูปที่ 19(a)-(d)

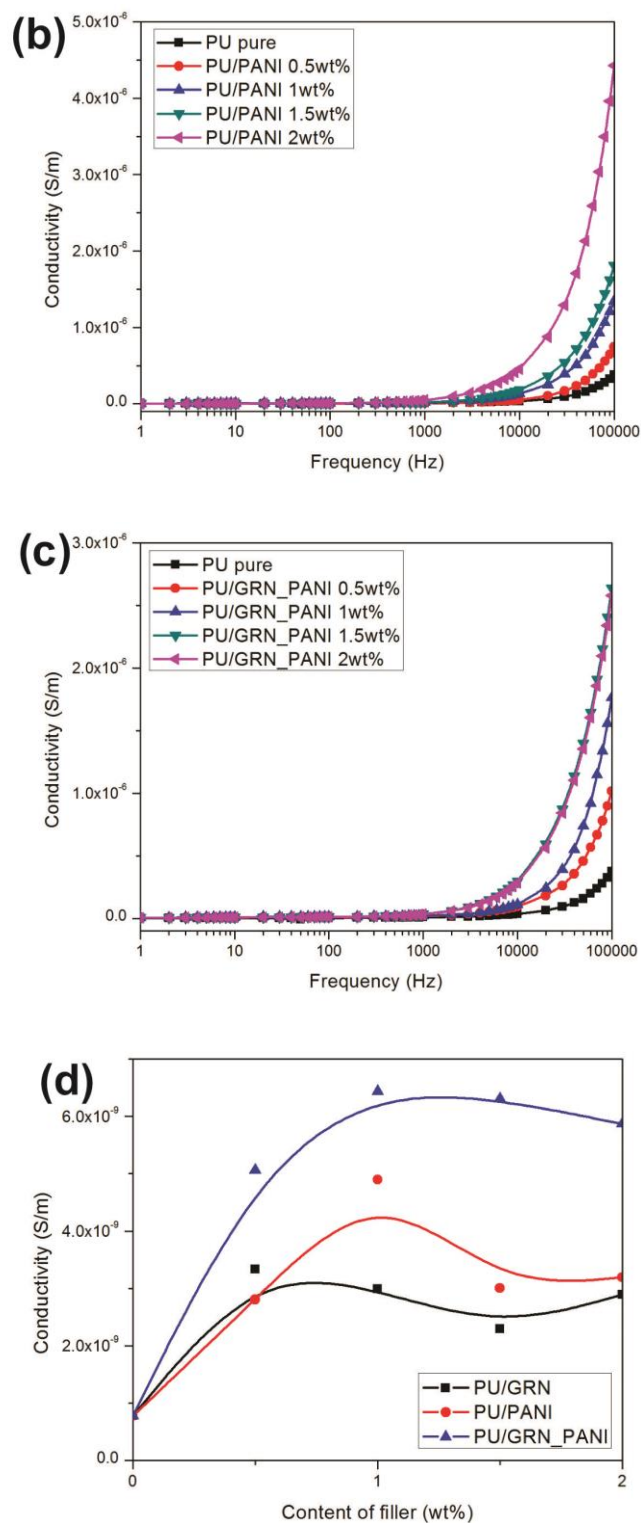




รูปที่ 19 ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับความถี่ของฟิล์มบางประกอบที่สัดส่วนปริมาณสารเจือ (a) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยกราฟีน (b) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิแอนนิลีน (c) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยการผสมของกราฟีนและพอลิแอนนิลีน และ (d) การเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กทริกของแต่ละสัดส่วนร้อยละปริมาณของสารเจือ

การวัดสภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุซึ่งจะวัดค่าการนำไฟฟ้าแล้วนำไปคำนวณหาสภาพการนำไฟฟ้าได้โดยตรง สามารถนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพการนำไฟฟ้าและความถี่ของฟิล์มบางที่เตรียมได้ตามเงื่อนไขที่ความเข้มข้น 0.5% - 2% โดยน้ำหนัก ที่ความหนา  $100 \pm 5$  ไมโครเมตร แสดงดังรูปที่ 20 (a)-(d) จะสามารถแบ่งความถี่ได้ออกเป็น 2 ช่วง ช่วงแรกคือ 1 Hz - 1,000 Hz สภาพการนำไฟฟ้ามีลักษณะคงที่ ไม่ขึ้นกับความถี่ และช่วงที่สอง ที่ความถี่ตั้งแต่ 1,000 Hz ขึ้นไป ค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ขึ้นกับความถี่เป็นไปตามสมการกฎของกำลัง นอกจากนี้จากกราฟรูปที่ 20(d) ยังพบว่า เมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์การเจือจะทำให้สภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นด้วยเนื่องจากมีประจุอยู่ที่ผิวของสารนำไฟฟ้ามากขึ้นและเป็นไปได้ว่าจากการรวมกลุ่มกันของอนุภาคสารเจือทำให้เกิดโครงข่ายการนำไฟฟ้ามีผลต่อเฟสของการนำไฟฟ้าเกิดขึ้นและเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เรียกบริเวณนี้ว่า Percolation Threshold ประจุในวัสดุจะเปลี่ยนจากพฤติกรรมเชิงความจุเป็นพฤติกรรมเชิงเหนี่ยวนำหากเจือเพิ่มขึ้นมากทำให้วัสดุที่เจือสารในช่วงนี้เปลี่ยนไปจากฉนวนเป็นตัวนำอย่างชัดเจน

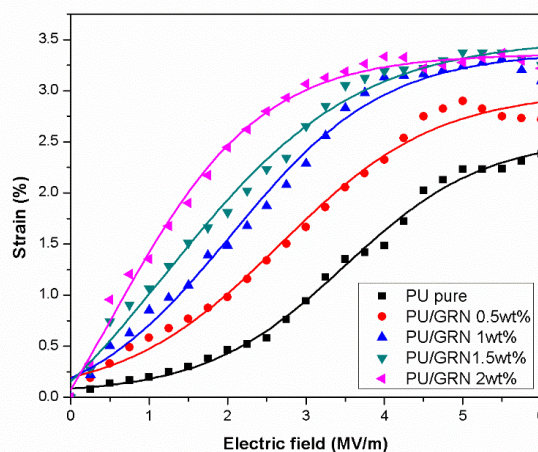
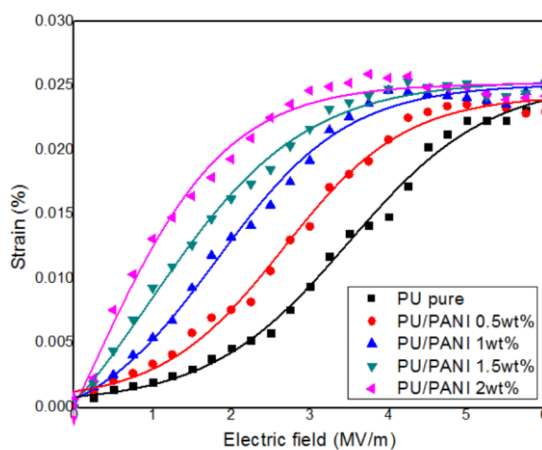


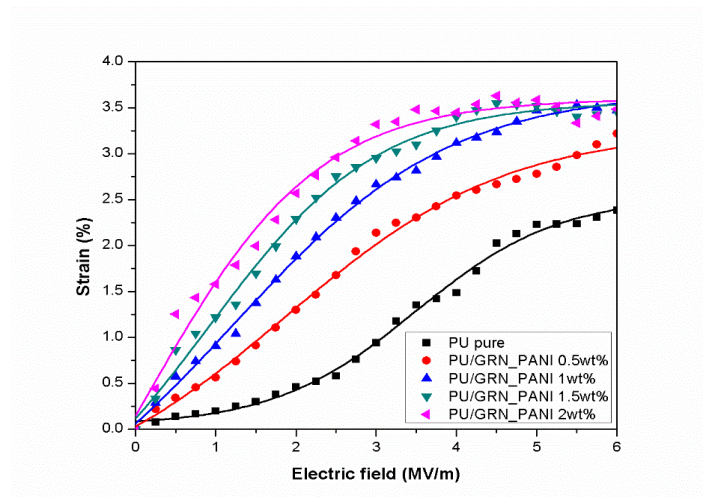


รูปที่ 20 ค่าสภาพนำไฟฟ้าสัมพันธ์กับความถี่ของฟิล์มบางประกอบที่สัดส่วนปริมาณสารเจือ (a) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยกราฟีน (b) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิแอนนิลีน (c) ฟิล์มบางประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยการผสมของกราฟีนและพอลิแอนนิลีนและ (d) การเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กทริกของแต่ละสัดส่วนร้อยละปริมาณของสารเจือ

### 7.6 สมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มวัสดุประกอบพอลิยูรีเทน

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าที่ป้อนให้ฟิล์มบางที่เจือด้วยพอลิแอนนิลีนโดยอาศัยจากชุดทดสอบความเครียดด้วยเครื่องวัดการกระจัดโฟโตนิกที่ความถี่ทดสอบ 1 Hz แสดงดังรูปที่ 21 พบว่าความเครียดตามแนวความหนามีค่าเพิ่มขึ้นในรูปแบบสมการกำลังสองเมื่อป้อนสนามไฟฟ้า ซึ่งแสดงถึงปรากฏการณ์อิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มบางที่เตรียมได้และเมื่อนำสนามไฟฟ้ามาয়ักกำลังสองตามสมการรูปแบบกำลังสองนั้นสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานสดักทิฟ จากค่าความชันจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดที่เกิดขึ้นกับค่ากำลังสองของสนามไฟฟ้าที่ป้อนแก่ชิ้นตัวอย่าง ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานสดักทิฟของฟิล์มบางบริสุทธิ์และเมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือพอลิแอนนิลีนที่ปริมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานสดักทิฟของฟิล์มบางประกอบที่เตรียมได้นี้เพิ่มเป็นเป็นเกือบ 2 เท่า จากรายงานก่อนหน้านี้ค่าสัมประสิทธิ์ของวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดักทิฟสัมพันธ์แปรผันตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและผกผันกับของมอดูลัส อย่างไรก็ตามผู้วิจัยจำเป็นต้องศึกษาวิเคราะห์เพิ่มเติม รวมถึงศึกษาสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดักทิฟของฟิล์มบางที่เจือด้วยสารนำไฟฟ้าอื่นเพื่อวิเคราะห์เปรียบเทียบและพัฒนาให้ได้ค่าค่าสัมประสิทธิ์อิเล็กทรอนิกส์ทรานสดักทิฟสูง พิจารณาผลจากลักษณะเฟสและบริเวณรอยต่อเฟสโดยมีผลโดยตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดักทิฟ หลังจากนั้นนำฟิล์มที่มีเตรียมได้แต่ละเงื่อนไขของเตรียมนำไปทำการศึกษาและทำการวัดค่าการเก็บเกี่ยวพลังงานจากการสั่นทางกล ซึ่งผลการเก็บเกี่ยวพลังงานจากฟิล์มที่เตรียมได้จะนำเสนอผลการวิจัยในคราวต่อไป





รูปที่ 21 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดและสนามไฟฟ้าของวัสดุประกอบ PU/PANI/GRN ที่ความเข้มข้นของสารเจือต่าง ๆ

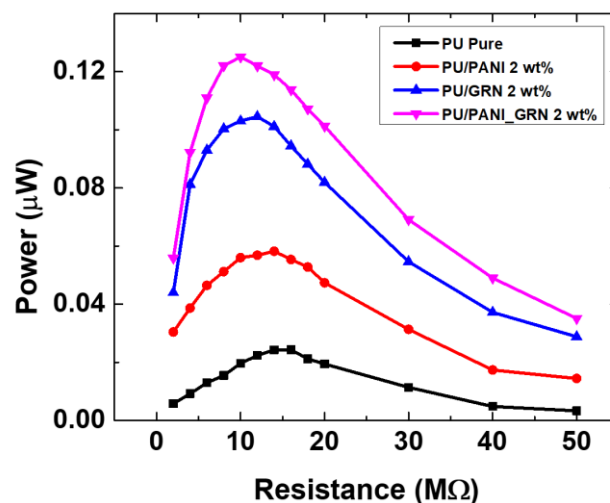
### 7.7 การเก็บเกี่ยวพลังงานของของฟิล์มวัสดุประกอบอิเล็กโทรสตริกทีฟพอลิยูรีเทน

การเก็บเกี่ยวพลังงานทางกลจากการสั่น

เป็นพลังงานไฟฟ้าของวัสดุประกอบพอลิยูรีเทนนั้นปรากฏความสามารถในแปลงพลังงาน เมื่อให้การสั่นเกิดความเค้นกระทำแก่พอลิยูรีเทนทำให้พอลิเมอร์สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าขึ้นสามารถอธิบายได้จาก

สมการ  $I = 2MYE_{dc} \int_A \frac{dS_1}{dt} dA$  และกำลังไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จากค่ากระแสไฟฟ้าที่วัสดุเตรียมขึ้นได้อาศัย

สมการ  $P = I^2 R$  รูปที่ 22 แสดงกำลังไฟฟ้าของวัสดุประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิอะนิลีน กราฟีน และพอลิอะนิลีนร่วมกับกราฟีนที่ปริมาณสารเจือร้อยละ 2 นั้นจากการทดลองพบว่าค่ากำลังไฟฟ้าวัสดุประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือพอลิอะนิลีนและกราฟีนนั้นมีค่าเพิ่มขึ้น และกำลังไฟฟ้าของวัสดุประกอบสามเฟสโดยน้ำหนักเจือด้วยพอลิอะนิลีนร่วมกับกราฟีนนั้นให้ค่ามากที่สุด และยังพบว่าสภาพด้านทางที่เหมาะสมลดลง ซึ่งสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์การแปลงพลังงานของพอลิเมอร์ชนิดนี้ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับค่าไดอิเล็กตริกของสาร



รูปที่ 22 กำลังไฟฟ้าที่ได้จากการสั่นของวัสดุประกอบพอลิรีเทนที่เจือต่าง ๆ

## 8 สรุปผลการทดลอง

วัสดุประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าสามารถเตรียมขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยวิธีหล่อฟิล์มบาง อนุภาคทองแดงสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีด้วยเทคนิคทางการยึงแสงเลเซอร์กำลังสูงอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดเฉลี่ยระดับนาโนเมตร แต่วิธีดังกล่าวนี้ให้อนุภาคปริมาณน้อยและใช้เวลานาน อีกทั้งขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ ฟิล์มประกอบพอลิยูรีเทนที่เจือด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดพอลิแอนนิลีนและกราฟีนนั้น รวมถึงการเตรียมฟิล์มพอลิยูรีเทนชนิดสามเฟสรวมนั้นสามารถเตรียมขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยวิธีหล่อฟิล์มบาง โดยค่าไดอิเล็กทริกของฟิล์มประกอบมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณสารเจือเพิ่มขึ้นซึ่งสัมพันธ์กับองค์ประกอบของประจุไฟฟ้าและโพลีไซเซชันชนิดอินเทอร์เฟสเชื่อมโยงระหว่างพอลิยูรีเทนและสารเจือ นอกจากนี้พบว่าค่าไดอิเล็กทริกของฟิล์มวัสดุประกอบชนิดสามเฟสรวมนั้นให้ค่าสูงเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างโครงสร้างเฟสของสารเจือและลักษณะการกระจายตัวหรือการเชื่อมโยงของสารเจือ ซึ่งส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ไดอิเล็กทริกของฟิล์มวัสดุประกอบชนิดสามเฟสรวมนั้นมีค่ามากขึ้น และยังพบว่ากำลังไฟฟ้าที่เกี่ยวเก็บได้จากการสั่นของฟิล์มวัสดุประกอบชนิดสามเฟสรวมนั้นให้ค่าสูงด้วยซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่เพิ่มสูงขึ้นจากการเพิ่มองค์ประกอบของโพลีไซเซชันอินเทอร์เฟสเชื่อมโยงและการสะสมประจุระหว่างพอลิยูรีเทนและสารเจือ งานวิจัยนี้ทำให้เห็นว่าฟิล์มประกอบพอลิยูรีเทนที่เตรียมขึ้นนั้นสามารถนำไปใช้งานเป็นตัวกระตุ้นและการเก็บเกี่ยวพลังงานจากการสั่นไหวได้

## 9 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

จากงานวิจัยเห็นได้ว่าหากต้องการให้ค่ากำลังไฟฟ้าที่เกี่ยวเก็บเกี่ยวได้สูงนั้นวัสดุไดอิเล็กทริกทึบสูงจำเป็นต้องมีค่าไดอิเล็กทริกที่สูง หากพัฒนาเทคนิคการเตรียมหรือการออกแบบลักษณะการจัดเรียงตัวของสารเจือสามารถที่จะเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์และประสิทธิภาพการเก็บเกี่ยวพลังงานจากวัสดุนี้ได้ นอกจากนี้การนำระบบเก็บเกี่ยวพลังงานจากวัสดุไดอิเล็กทริกทึบนี้ไปใช้งานร่วมกับระบบเก็บกักพลังงานเพื่อนำไปสู่การใช้งานของอุปกรณ์ในระบบพลังงานเลี้ยงตัวเองได้ในอนาคตต่อไป

## เอกสารอ้างอิง

1. Swallow, L. M., Luo, J. K., Siores, E., Patel, L., & Dodds, D. "A piezoelectric fiber composite based energy harvesting device for potential wearable applications" *Smart Materials and Structures* (2008) 17, pp. 025017.
2. Roundy, S., Wright, P., Rabaey, J. "A Study of Low Level Vibrations as a Power Source for Wireless Sensor Nodes" *Computer Communications* (2003) 26, pp. 1131–1144.
3. Sebald, G., Pruvost, S., & Guyomar, D. "Energy harvesting based on Ericsson pyroelectric cycles in a relaxor ferroelectric ceramic" *Smart Materials and Structures* (2008) 17(1), pp. 015012.
4. Wang L. and Yuan F. G., "Vibration energy harvesting by magnetostrictive material" *Smart Mater. Struct.* (2008) 17, pp. 045009.
5. Guillot, F.M., Balizer, E. "Electrostrictive effect in polyurethanes" *Journal of Applied Polymer Science* (2003) 89, pp. 399-404.
6. Bar-Cohen, Y. (2010) "Electroactive polymers as actuators. Advanced Piezoelectric Materials" In: Uchino K, editor: Woodhead Publishing, pp. 287-317.
7. Wongtimnoi, K., Guiffard, B., Bogner-Van de Moortèle, A., Seveyrat, L., Gauthier, C., Cavallé, J.Y. "Improvement of electrostrictive properties of a polyether-based polyurethane

- elastomer filled with conductive carbon black" *Composites Science and Technology* (2011) 71(6), pp. 885-892.
8. Guiffard, B., Guyomar, D., Seveyrat, L., Chowanek, Y., Bechelany, M., Cornu, D. "Enhanced electroactive properties of polyurethane films loaded with carbon-coated SiC nanowires" *Journal of Physics D: Applied Physics* (2009) 42(5), pp. 055503.
  9. Sukwisute, P., Koyvanitch, K., Putson, C., Muensit, N. "Electrostrictive energy conversion of polyurethane with different hard segment aggregations" *Advances in Materials Science and Engineering* (2013) 2013, pp. 8.
  10. Guyomar, D., Lebrun, L., Putson, C., Cottinet, P.-J., Guiffard, B., Muensit, S. "Electrostrictive energy conversion in polyurethane nanocomposites" *Journal Applied Physics* (2009) 106, pp. 014910.
  11. Lebrun L., Guyomar, D., Guiffard, B., Cottinet, P.-J., Putson, C. "The Characterisation of the harvesting capabilities of an electrostrictive polymer composite" *Sensors and Actuators:A* (2009) 253, pp. 251-257.
  12. Gallone, G., Carpi, F., De Rossi, D., Levita, G., Marchetti, A. "Dielectric constant enhancement in a silicone elastomer filled with lead magnesium niobate–lead titanate" *Materials Science and Engineering: C* (2007) 27(1), pp. 110-116
  13. Szabo, J. P., Hiltz, J. A., Cameron, C. G., Underhill, R. S., Massey, J., White B., Leidner J. "Elastomeric composites with high dielectric constant for use in Maxwell stress actuators" *Proceedings of Electroactive polymer actuators and devices (EAPAD)*, SPIE, Bellingham WA, USA (2003) 0-8194-4856-7, pp. 556-567.
  14. Putson, C., Jaaoh, D., Meauma, N., Muensit, N. "Effect of micro- and nano-particle fillers at low percolation threshold on the dielectric and mechanical properties of polyurethane/copper composites" *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* (2012) 22(6), pp. 1300-1307.
  15. Putson, C., Jaaoh, D., and Muensit, N. "Interface Polarization Effect on Dielectric and Electrical Properties of Polyurethane (PU) /Polyaniline (PANI) Polymer Composites" *Advanced Materials Research* (2013) 770(9), pp. 275-278.
  16. Barra, G.M.O., Matins, R.R., Kafer, K.A., Paniago, R., Vasques, C.T., Pires, A.T.N. "Thermoplastic elastomer/polyaniline blends: Evaluation of mechanical and electromechanical properties" *Polymer Testing*. (2008) 27(7). pp. 886-892.
  17. Sarifah, F. S. D., Rusli, D., Musa, A., "Synthesis and Studies on Fluorescence Spectroscopy of CSA-Doped Polyaniline Solution in DMF when Exposed to Oxygen Gas" *Malaysian Polymer Journal* (2009) 4(1), pp. 7-18.
  18. Norma A. R. V., Delgado R. S., Edgar G. H., Ana M. M. M. "Characterization of Copolymer based in Polyurethane and Polyaniline (PU/PANI)" *J. Mex. Chem. Soc.* (2009) 53, pp. 248-252.
  19. F. He, M. Sarkar, S. Lau, J. Fan, L. H. Chan, *Polymer Testing* (2011) 30, pp. 436-441.
  20. Wallace, G. G., Lewis, T.W., Kane-Maguire, L.A.P. (2002) "Conductive polymers. In *Encyclopedia of Smart Materials*" New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.

**ภาคผนวก**

**A. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.**

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ
  - Ardimas, C. Putson and N. Muensit (2018) "High electromechanical performance of modified electrostrictive polyurethane three-phase composites", *Composites Science and Technology* 158, 164-174. (IF=5.202)
2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์
  - เชิงวิชาการ  
ได้มีการพัฒนาการเรียนการสอนด้านวิชาฟิสิกส์ของวัสดุและนาโนเทคโนโลยีสำหรับพลังงานทดแทน
  - สร้างนักวิจัยใหม่ในด้าน materials physics for energy conversion and energy harvesting ประกอบด้วยนักศึกษาระดับปริญญาตรี โทและเอก
3. อื่นๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)
  - C. Putson, N. Muensit "Enhanced electrostrictive performance of modified polyurethane three-phase composites" TRF-OHEC Annual Congress 2019 , Cham, Thailand

**B. ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ**



# High electromechanical performance of modified electrostrictive polyurethane three-phase composites

Ardimas<sup>a</sup>, Chatchai Putson<sup>a,b,\*</sup>, Nantakan Muensit<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University (PSU), Songkhla, 90112, Thailand

<sup>b</sup> Center of Excellence in Nanotechnology for Energy (CENE), Songkhla, 90112, Thailand

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 21 December 2017

Received in revised form

3 February 2018

Accepted 10 February 2018

Available online 15 February 2018

### Keywords:

Polyurethane

Polyaniline

Graphene

Electrostriction

Electromechanical properties

## ABSTRACT

In order to enhance the electrostrictive polymer, the polyurethane has been modified with conductive fillers that are promising for actuator applications, energy conversion, and sensors. The polyurethane (PU) matrix and the conductive fillers such as graphene nanosheets (GRN) and polyaniline nanopowder (PANI) were prepared to gain films by solution casting method. The morphology, structure and thermal behavior of PU three-phase composite were observed by SEM imaging, FTIR, and DSC techniques. In addition, the electrical and mechanical properties of polyurethane filled with both composites were investigated by an LCR meter and strain gauge setup. In order to study the electrostriction behavior, the electric field induced strain of PU three-phase composite films was monitored via lock-in amplifier at a low frequency of 1 Hz. A greater electrostriction effect of the PU three-phase composites at low electric field significantly related with contribute to conduction and interfacial polarization base on space charges distribution, filler-filler network and microstructure on crystallinity in the HS domain of PU matrix. Therefore, electrostriction behavior in the PU three-phase composites has been discussion. It was known that why the three-phase composites can provide high electromechanical performance for actuator applications.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Over the last decade, much interest on current technology has been devoted to the polymers due to the limited performance of conventional materials for instance metals, ceramics, and alloys. Electroactive polymers (EAPs) are smart materials which have the capability to convert energy from mechanical energy to electrical energy and vice versa. It has been greatly studied for energy harvesting, sensor and actuator applications [1]. Compared to other materials, the EAPs, especially the dielectric elastomers (DEs), have various advantages such as flexibility, large dimensional change, easy processing, light weight, and low cost [2–4]. EAPs can be categorized into electromagnetic, dielectric elastomers, electrostatic, electrostrictive, and piezoelectric. Electrostrictive polymers and dielectric elastomers are promising candidates for high-strain actuator due to their quadratic strain in the electric field. They can be found in every dielectric material. Moreover, previous work

mainly focused on piezoelectric materials. In comparison to the electrostrictive polymers, the piezoelectric materials have brittleness, heavy, large stress and depolarization problems in long-term operation. Therefore, new smart electrostrictive polymers have been suggested as great promising materials for energy harvesting, actuator application, artificial muscles, et cetera [5].

Recently, the enhancement electrostrictive coefficient has been studied based on polyurethane composites [6]. As an electrostrictive polymer, polyurethane is of great interest for a wide range of actuator and transducer applications because of it is large deformations, high specific energy, and short response time. The dielectric permittivity and Young's modulus are the key factors to enhance the electrostrictive abilities of polyurethane. The last results showed that polyurethane enhanced the dielectric permittivity because of a strong polarization to be induced under an electric field. Increasing the dielectric constant leads to enhancing electrostrictive coefficient. Based on Eq. (1) the enhancement strain deformation ( $S_{33}$ ) depends on the dielectric permittivity through

$$S_{33} = Q \cdot \epsilon_0^2 \cdot (\epsilon_r - 1)^2 \cdot E_3^2 \quad (1)$$

\* Corresponding author. Department of Physics, Faculty of Science, Prince of Songkla University (PSU), Songkhla, 90112, Thailand.

E-mail address: [chatchai.p@psu.ac.th](mailto:chatchai.p@psu.ac.th) (C. Putson).

where  $\epsilon_r$  is the real part of the relative dielectric permittivity,  $\epsilon_0$  is permittivity of free space,  $Q$  is the intrinsic electrostrictive coefficient, and  $E$  is electric field. Hence, the relationship with the electrostrictive coefficient ( $M$ ) might be defined as

$$M_{33} = \epsilon_0^2 \cdot (\epsilon_r - 1)^2 \cdot Q_{33}^2 \quad (2)$$

So the electrostrictive coefficient from (1) and (2) equals

$$M_{33} \propto \frac{\epsilon_0(\epsilon_r - 1)^2}{\epsilon_r Y} \quad (3)$$

Thus the electrostrictive coefficient ( $M_{33}$ ) is proportional to the dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and inversely proportional to Young's modulus ( $Y$ ) [6]. It is clearly understood that the dielectric permittivity is one of the key factors for affecting electromechanical properties as shown in Eq. (3).

Several papers presented in order to enhance the electromechanical properties of electroactive polymers with incorporated of conductive fillers based on carbon family such as carbon black (CB), carbon nanotubes (CNTs), and graphene nanosheet (GRN) [7–10]. Recently, Ning et al. proposed that the electromechanical properties of thermoplastic polyurethane filled with graphene oxide (GO) and polyethylene glycol (PEG) [9]. They presented that the large dielectric constant of TPU composites was observed due to synergistic effect of PEG and GO fillers. This effect was explained that the increase in dipole polarizability of TPU chains caused by the disruption of hydrogen bonds and the increase in interfacial polarizability caused by the favorable electron transfer from partially reduced GO coated by PEG to TPU. Moreover, the elastic modulus ( $Y$ ) of the TPU/PEG/rGO composites largely decreased because of the plasticizing effect of PEG and the separation of GO from TPU. Besides, the different of filler dimensionality, zero dimensional CB and one-dimensional CNTs conductive fillers, were studied on the strain responsibility in polydimethylsiloxane (PDMS) matrix [10]. It was reported that the percolation threshold of CB/PDMS is much higher than that of CNTs/PDMS, explained by the instinct structure and geometry of fillers. Compared to one-dimensional CNTs, which can form conductive network by the filler entanglement, higher content CB particles are needed for the construction of interlinked carbon networks due to their low aspect ratio. In fact, the larger aspect ratio of GRN lattice corresponded to the high number of micro-capacitor and leads to great electrical conductivity, hence the GRN has been considered to be a good candidate for high dielectric permittivity filler [11]. A different type of filler such as polyaniline has been proposed to influence the electrostrictive effect [12]. As great interfacial polarization, the addition of 2 wt% polyaniline in PU matrix with dielectric permittivity of 23.75 was found to enhance the electrostrictive coefficient up to  $6.12 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$  in electric field under 2 MV/m [13]. The latest article proposes the effect of hybrid blend where graphene coupled with the variation of carbon for instance carbon black (CB) and multi-walled carbon nanotube (MWCNT). However, the incorporation of higher amounts of MWCNTs reduce the nanocomposites maximum elongation, due to the increase of the crosslinking density with the addition of the filler to polymer matrix [14]. The effect of hybrid blend improved the electrical conductivity and mechanical properties on account of good dispersion and high interaction with the elastomer matrix [15]. Therefore, the three-phase composites including the polymer matrix, the conductive carbon, and conductive polymer are of great interest due to their high electromechanical performance.

Having considered from the previous mentions in several papers, therefore in this work, the two-phase composites and three-phase composites were prepared with two different types of

filler. Graphene nanosheets (GRN) and polyaniline (PANI) in incorporated with PU matrix. All composites were prepared via solution casting method. In order to minimize variations, all samples were prepared with the same thickness of 100  $\mu\text{m}$ . The morphological structure, chemical bonds, and phase structure were assessed by using SEM, FTIR, and DSC, respectively. The dielectric coefficient was determined as functions of filler content and frequency with the range of  $10^0$ – $10^5$  Hz, while Young's modulus was determined as well. In addition, the strain deformation was assessed as a function of DC electric field and the electrostrictive coefficient was calculated and compared to each other to gain new understanding.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials preparation

Thermoplastic polyurethane elastomers (DP 9370A) were supplied from Covestro AG (Germany). This PU was used as a matrix based on MDI (4,4 methylene bis(phenyl isocyanate) BDO (1,4–butanediol) as the hard segment and PTMO (poly (tetramethylene oxide)) as the soft segment. Graphene nanosheets and polyaniline powders used as fillers were provided by Sigma Aldrich. The conductivity and particle size of graphene was about 4–6 S/cm and 2–3  $\mu\text{m}$ . The 1–Methyl–2–pyrrolidone (NMP, 99% purity, M79603, Sigma Aldrich) with the 99% purity as a solvent was purchased from Sigma Aldrich.

First, the PU granules were dried at 80 °C for 24 h. Then PU granules were dissolved in NMP under mixing at 80 °C for 45 min to obtain a homogeneous solution. Graphene and polyaniline were added into the NMP and dispersed for 20 min by using ultrasonic. Then graphene and polyaniline solutions were added into PU matrix and continuously mixed at 80 °C for 3 h until gaining a homogeneous solution. The final solution was cast onto a glass surface at 60 °C by casting method and dried in the oven for 24 h to remove the solvent. Finally, the PU/GRN-PANI film was taken off from the glass surface and annealed at 125 °C for 3 h to remove remaining solvent and the final thickness of the films was 100  $\mu\text{m}$ .

### 2.2. Characterization methods

#### 2.2.1. Structure and morphology

The PU three-phase composites were characterized in the matter of their morphology and dispersion of the fillers by scanning electron microscopy (SEM, FEI Quanta 400, USA). In order to observe the cross-section, the specimens were sliced using liquid nitrogen, whereas the magnification and the high voltage was conducted in the specimen of 5000 $\times$  and 20 kV, respectively.

#### 2.2.2. FTIR characterization

By using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR, Bruker EQUINOX 55), the infrared spectra were recorded in the region of 800–4000  $\text{cm}^{-1}$ . The FTIR was used to determine the different aspect of functional groups in the PU composites. The curve-fitting results of the specimen were divided into two region where the first region was the amine region of 2700–3500  $\text{cm}^{-1}$  and the second region was carboxyl region of 1000–1800  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.3. Thermal analysis

A Differential Scanning Calorimeter (DSC, Perkin Elmer DSC7, USA) was used to investigate the thermal stability, including the glass temperature ( $T_g$ ), the melting transition temperature ( $T_m$ ) and the enthalpy changes ( $\Delta H$ ) of the composites. The specimen of 10 mg was sealed in the hermetically aluminum crucible, and then with the help of liquid nitrogen, the DSC cell was maintained in an equilibrated atmosphere. The specimen was cooled by using liquid

nitrogen, then it was heated from  $-150^{\circ}\text{C}$  to  $250^{\circ}\text{C}$  with the heating rate at  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

#### 2.2.4. Electrical properties

The electrical properties such as dielectric permittivity, loss tangent, and conductivity were assessed by an LCR meter (IM 3533 HIOKI). All of that was determined along the frequency range of  $1\text{--}10^5$  Hz at room condition. The sample was placed in between two electrodes with the diameter size of  $21.38\text{ mm}$  and the same thickness of  $100\text{ }\mu\text{m}$ . The dielectric constant and the electrical conductivity were calculated by the value of parallel capacitance and conductivity readings, respectively.

#### 2.2.5. Mechanical properties

The strain gauge setup with the assist of force gauge (BFG50N, Mecmesin, UK) was developed to determine the elastic modulus of each composite film. The dimension of the sample was  $3\text{ cm}$  long,  $0.5\text{ cm}$  wide and the thickness  $100\text{ }\mu\text{m}$ . The sample was stretched with the strain maximum of 10% at  $5\text{ mm}/\text{min}$  elongation rate in the length direction. The fixed side of the sample was clamped to the force gauge and the other side was clamped to the moving motor (RC ROBO Cylinder Model RCP 2CR-SA6,  $220\text{ mm}$  long). The strain versus stress was determined to obtain their Young's modulus ( $Y$ ).

#### 2.2.6. Electrostrictive properties

The electrostriction of polyurethane three-phase composites was assessed by measuring the deformation in the low electric field ( $E \leq 6\text{ MV}/\text{m}$ ) using a photonic displacement apparatus (MTI-2100 Fotonic sensor, sensitivity  $0.0058\text{ }\mu\text{m}/\text{mV}$ ) as illustrated in Fig. 1. The composite films were sandwiched between two brass electrodes (diameter  $20\text{ mm}$ ) and it was connected to the high voltage. The small displacement of the composite films was detected by the photonic sensor and a lock-in amplifier (Trek model 610E) will measure as voltage peak-to-peak.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. SEM characterization

Fig. 2 presents a photograph of the specimens for PU pure, PU/GRN, PU/PANI, and PU three-phase composites. Fig. 3 shows morphologies of the PU pure and PU three-phase composites by using the SEM at the magnifications of  $5000\times$ . It can be clearly seen that

PU pure without filler was the smoothest as presented in Fig. 3a. The SEM images of PU filled with GRN as depicted in Fig. 3b, some nanosheets with different size in the PU matrix is presented. The GRN sheets are observed to have a good dispersion in the PU matrix. The good dispersion of filler can be affected by the high electrical properties. However, only a few folded and wrinkled GRN nanosheets are observed. In addition, the micro-agglomerates were found when the content of filler to be change to PANI which is displayed in Fig. 3c and this lead to increase the conductivity of the polymer matrix [6]. The micro-agglomerates in PU matrix exhibit greater than PU/GRN composites. In the same magnification, the strong interfacial interaction was seen in PU three-phase composites (Fig. 3d). It can be clearly seen that both fillers in the PU matrix are better dispersed and distributed than the two-phase composites. Both fillers are accidentally incorporated into the PU matrix. It can be concluded that the GRN nanosheets have a better interface area than PANI nanopowders, while the PANI fillers taking action as filler-filler networks. This synergistic effect might improve to the electrical and mechanical properties.

#### 3.2. FTIR characterization

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to investigate the functional group interactions between PU and both composites. The infrared spectra were recorded in the range of  $800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . Curve fitting amine and carboxyl regions of the PU/GRN composites in their several contents of filler are interpreted in Fig. 4a and Fig. 4b, respectively. It shows that all FTIR spectra transmittance of the PU pure was increased upon increasing content of GRN. However, new free N–H approximately stretching at  $3301.88\text{ cm}^{-1}$  is formed. While the transmittance of hydrogen bond N–H approximately stretching at  $3326.95\text{ cm}^{-1}$  is increased. In addition, the hydrogen bond N–H at  $3301.88\text{ cm}^{-1}$ , free N–H at  $3326.95\text{ cm}^{-1}$ , symmetric hydrogen bond C–H<sub>2</sub> at  $2852.50\text{ cm}^{-1}$ , and asymmetric hydrogen bond C–H<sub>2</sub> at  $2937.36\text{ cm}^{-1}$  shift significantly to a higher frequency to  $3321.16\text{ cm}^{-1}$ ,  $3298.01\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850.57\text{ cm}^{-1}$  and  $2935.43\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The curve fitting of Carbonyl groups of PU/GRN composites is presented in Fig. 4b. The C=O stretching peaks at  $1703.01\text{ cm}^{-1}$  and  $1730.01\text{ cm}^{-1}$  shift to the higher transmittance, except for C=C at  $1635.51\text{ cm}^{-1}$  is increased. This confirmed the graphene nanosheets greatly influenced to the PU matrix [16]. On the other hand, FTIR spectra of PU filled with various content of PANI are displayed in Fig. 4c and d. The stretching transmittance peak at  $3326.95\text{ cm}^{-1}$ ,  $2852.50\text{ cm}^{-1}$ ,

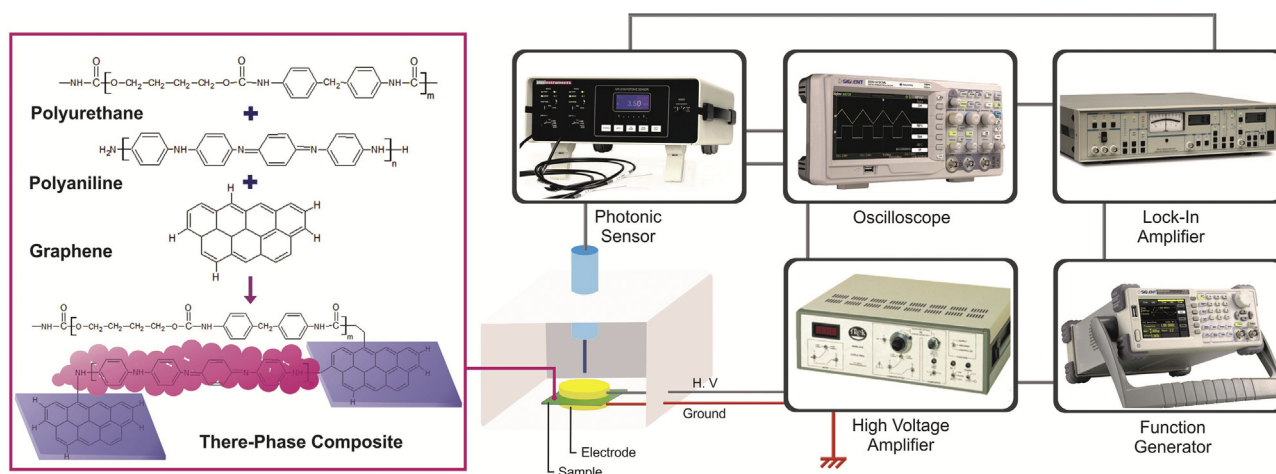
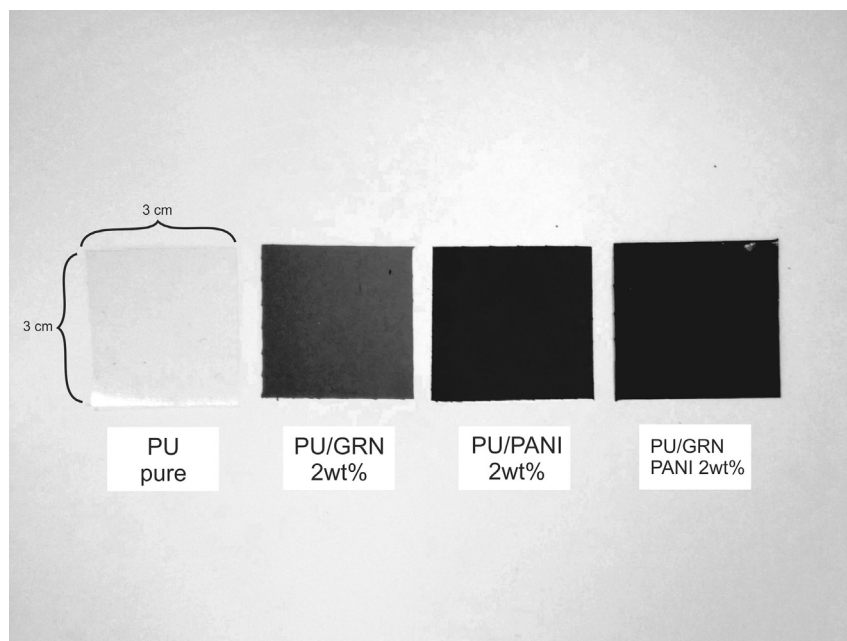
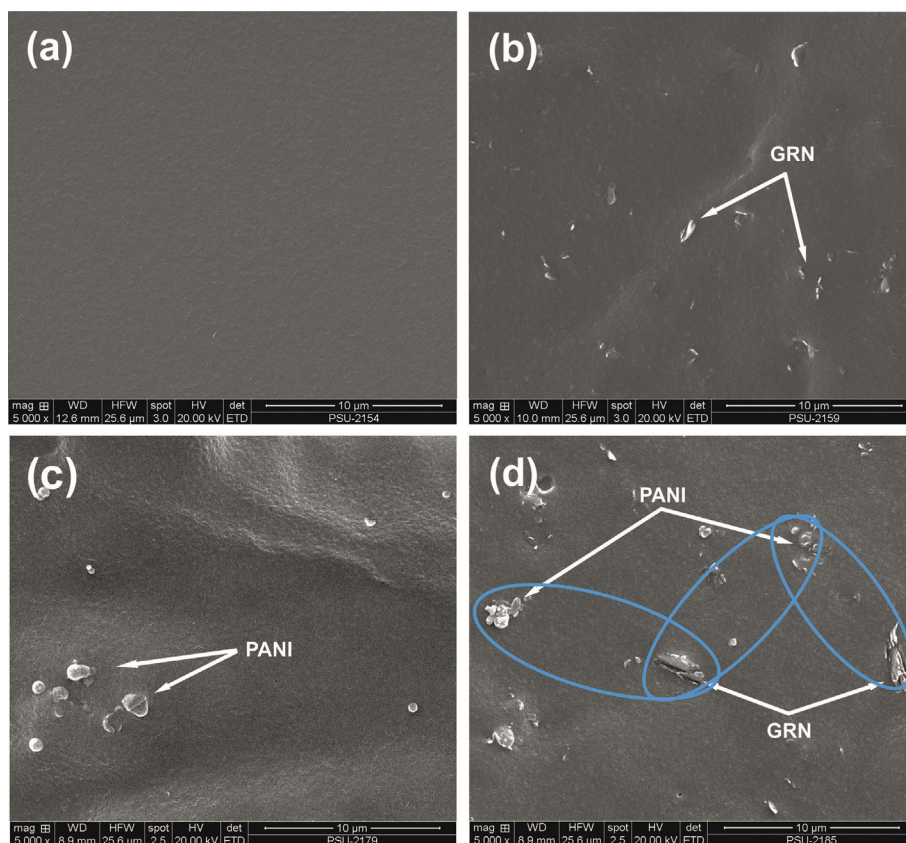


Fig. 1. The electrostriction setup.



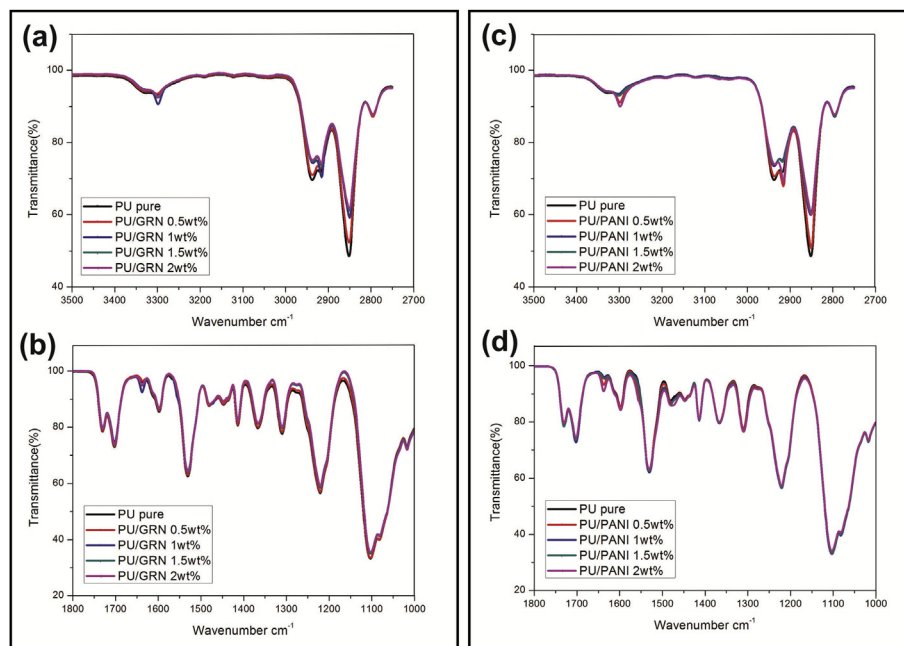
**Fig. 2.** A photograph of specimens for PU pure, PU/GRN, PU/PANI, and PU three-phase composites.



**Fig. 3.** SEM images at high magnitude of PU pure and PU three-phase composites: the PU pure cross section (a); the PU filled with GRN of 2 wt% (b); the PU filled with PANI of 2 wt% (c); and PU three-phase composites with the same ratio content of 2 wt% (d).

$1703.01\text{ cm}^{-1}$ ,  $1531.36\text{ cm}^{-1}$ , and  $1365.59\text{ cm}^{-1}$  corresponded to hydrogen bond N–H, symmetric C–H<sub>2</sub>, hydrogen bonded carbonyl C=O, symmetric amine N–C–N, and C–N stretching, respectively. In comparison with the curve fitting of PU filled with GRN 2 wt%, all

of their stretching band shift to the lower wavenumber, the shifting peak of N–H and C–N may correspond to the interaction between urethane segment in PANI and carbonyl groups in the PU matrix [17]. Moreover, Miangwei Tian et al. described that the FTIR spectra



**Fig. 4.** FTIR spectra in the ranges of (a) 2700–3500  $\text{cm}^{-1}$  (b) 1000–1800  $\text{cm}^{-1}$  of the PU/GRN composites; (c) 2700–3500  $\text{cm}^{-1}$  (d) 1000–1800  $\text{cm}^{-1}$  of the PU/PANI composites.

of N–C–N shifts to the higher frequency as a result of the –NCO groups influenced by N–H<sub>2</sub> after incorporating PANI into PU matrix shift [18]. By that mean the PANI filler has a better interaction compared to the GRN nanosheets, thus such kind of conductive filler network between GRN nanosheets and hard segment domain of PU matrix is formed.

### 3.3. Thermal behavior

In order to study thermal behavior of PU pure and PU three-phase composites were obtained by DSC technique where the composite films of 10 mg were cooled under liquid nitrogen till –150 °C and after that heated till 250 °C with the heating rate at 5 °C/min. The glass transition temperature ( $T_g$ ), the melting transition temperature ( $T_m$ ) and the enthalpy changes ( $\Delta H$ ) every composite are presented in Table 1. The following thermal around –67 °C is attributed to the  $T_g$  of soft segment (SS). The  $T_g$  of PU pure and PU with various fillers are observed. It can be seen that the  $T_g$  of PU matrix filled with PANI or GRN is only slightly increased. However, the PU three-phase composites significantly increased up to –65.86 °C. The increase of  $T_g$  is indicated that micro-crystalline of GRN and PANI dissolved in the soft segments. The mixing micro transition ( $T_{MMT}$ ) can be attributed to the disruption of the structure observed at 130 °C. In addition, the endotherm transition can be found within the range of 140 °C to 180 °C which corresponds to the  $T_m$  of crystalline in the hard segments [19]. The  $T_m$  of the hard segment in the PU pure has the lowest value compared to the PU three-phase composites, it

indicates that a greater crystallinity with increasing hard segment domains [20,21]. In addition, the crystallinity of the polymer composites depends on the melting enthalpy [22]. Several papers proposed that the shape of fillers and fillers distribution might influence the tensile strength of the composites materials. The tensile strength of the composites which is larger than that of neat, may be explained by change of crystalline polymer degree and polymer crystalline structure [6,23]. Decreased crystallinity can contribute to a decrease in mechanical properties of composites materials. The increased tensile stress may be due to good interaction and interfacial adhesion between polymer matrix and filler, which seems that the inclusion restricting molecular motion. In our case, the studied PU exhibits the heterogeneous materials which consists of the hard segments (HS) and soft segments (SS). The presence of hard domains in segmented polyurethanes is very important to the mechanical properties. In segmented polyurethanes, hard domains act as physical crosslinks, playing a role similar to chemical crosslinks in vulcanizates and imparting the material's elastomeric behavior. General, the elastic modulus is proportional to the crosslinking density [14]. Moreover, the physical properties depended partially on the degree of phase separation between the hard and soft phases. Our previous work, the micro-phase morphology of the PU composites filled with PANI was presented. The modulus slightly increases with the PANI content by reason of low PANI quantities. It was clearly shown that the melting temperature of HS related to the enthalpy change of crystallization domain [24]. In this work, it is observed that the melting enthalpy of PU/PANI composites is greater than PU/GRN composites, thus it can be attributed to the agglomeration of PANI filler inside the matrix as shown in SEM result. In addition, increment of  $T_m$  raised from the HS aggregations of polymer composites. Moreover, the increase of HS domain formation leads to the increase of  $T_g$  that may indicate how the hard domains restrict soft segment mobility. As the glass transition temperature shift to higher position, the percentage of the soft segment being restricted by the induced HS domains. It's implied that the composites with greater phase mixing, resulted in lower soft segment mobility which leads to a higher modulus."

**Table 1**

The parameters obtained from the DSC thermograms of PU pure and PU three-phase composites.

| Samples     | $T_g$ (°C) | $T_{MMT}$ (°C) | $T_m$ (°C) | ( $\Delta H_m$ ) (J/g) |
|-------------|------------|----------------|------------|------------------------|
| PU Pure     | –67.37     | 123.22         | 143.17     | 16.03                  |
| PU/GRN      | –66.86     | 123.72         | 147.90     | 21.84                  |
| PU/PANI     | –67.00     | 133.91         | 153.08     | 24.58                  |
| PU/GRN_PANI | –65.86     | 136.99         | 174.80     | 27.82                  |

### 3.4. Electrical properties

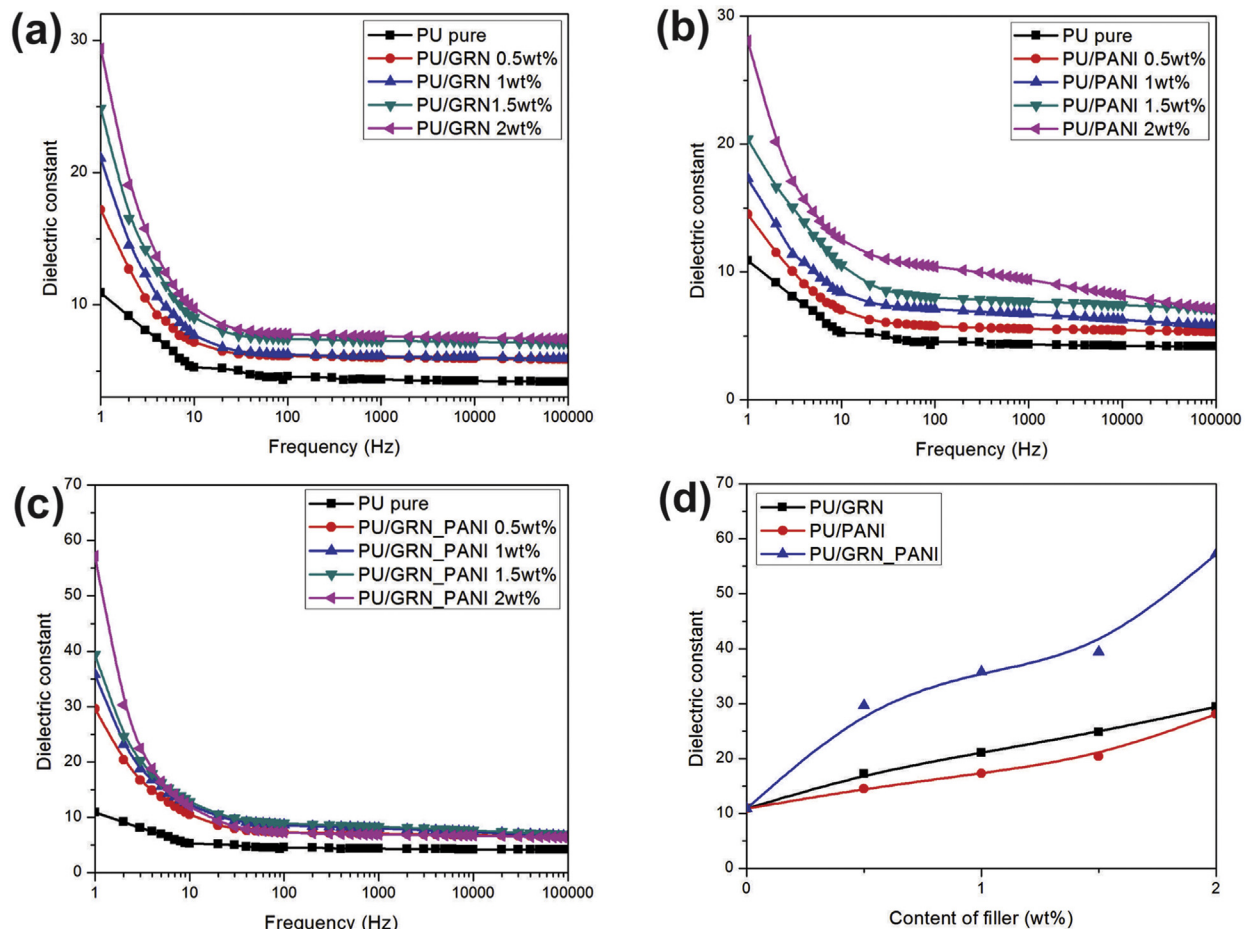
Fig. 5 presents the dielectric constant of PU pure and PU three-phase composites as a function of frequency from 1 Hz to 100 kHz. From Fig. 5a–c, it can be observed that all composites have the highest dielectric constant at the lowest frequency. The decrease of the dielectric constant is observed when the frequency slightly increase since the Maxwell-Wagner type polarization disappeared. As consequence the contribution of conductive filler, the dielectric constant of PU filled with 2 wt% GRN composites value is nearly 2 times higher than PU pure and no obviously different result with PU/PANI composites was found, as presented in Fig. 5a and b, respectively. It was found that the dielectric constant increases as both filler contents increased. According to the percolation threshold theory, it has been known that the dielectric constant of the two-phase composites depends on the percolation threshold and the fraction of filler. In addition, it has explained the contribution of conducting filler, that the charge quantity will increase due to the polarization of the conducting filler interface is increased [25,26]. That means an increase of charge carriers because of the incorporation of effective areas of the conductive filler interface. In recent work, the increase of the dielectric constant depended on the crystal fraction of the polymer [16]. In particular, the crystal fraction usually accompanied the dipole polarization, resulting in the increase of the melting enthalpy of crystallinity in the HS domain can greatly increase the dielectric constant.

The observed dielectric constant of PU filled with 0.5 wt% GRN

was higher than the dielectric constant of PU filled with 0.5 wt% PANI. It was found the different morphology of both fillers caused the improved of the dielectric properties. The larger surface area of GRN nanosheets is the key to gain the dielectric constant. In a good agreement that GRN has excellent electrical properties due to larger quantities of free  $\pi$  electron in the surface lattice of GRN nanosheets. It has been explained as well that the carrier mobility of GRN can achieve  $15,000 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  at room temperature [27].

The dielectric of the PU three-phase composites with the same percentage of filler is higher than both dielectric of two-phase composites and it was raised up to 59 at 1 Hz as shown in Fig. 5d. It clearly exhibits that the GRN nanosheets as conductive filler have a strong Maxwell-Wagner interfacial polarization. Moreover, it has been known that the behavior of conducting filler, as the PANI are able to build filler-filler networks between the gaps of GRN with the hard segment (HS) domain [15]. The PANI contributes to conducting polymer which is dispersed in the soft segment (SS) domain as presented in Fig. 6c. Therefore, the PU three-phase composites have cooperative interaction and possibly result in a combined effect behavior which is greater than their separate effects and leads to achieve the extremely high dielectric constant.

Meanwhile as well as the dielectric constant, the dielectric loss is increased as the frequency is decreased as presented in Fig. 7a–c. This is related to the effect of agglomeration of PANI inside the matrix and it leads to increase the dielectric loss of PU/PANI composites. The result is in a good agreement with the dielectric loss equation which is given by  $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ , where  $\tan \delta$  is dielectric loss,



**Fig. 5.** The dielectric constant as a function of frequency for (a) PU/GRN composites, (b) PU/PANI composites and (c) PU three-phase composites. (d) The plot of dielectric constant versus content for PU two-phase composites and three phase composite at frequency of 1 Hz.

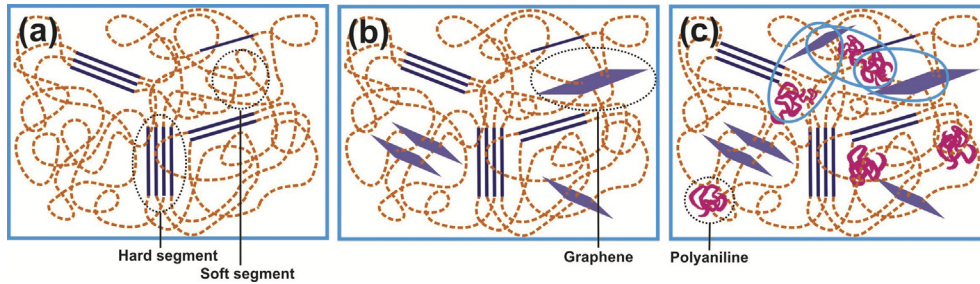


Fig. 6. The schematic of structure deformation of (a) PU pure, (b) PU/GRN and (c) PU three-phase composites.

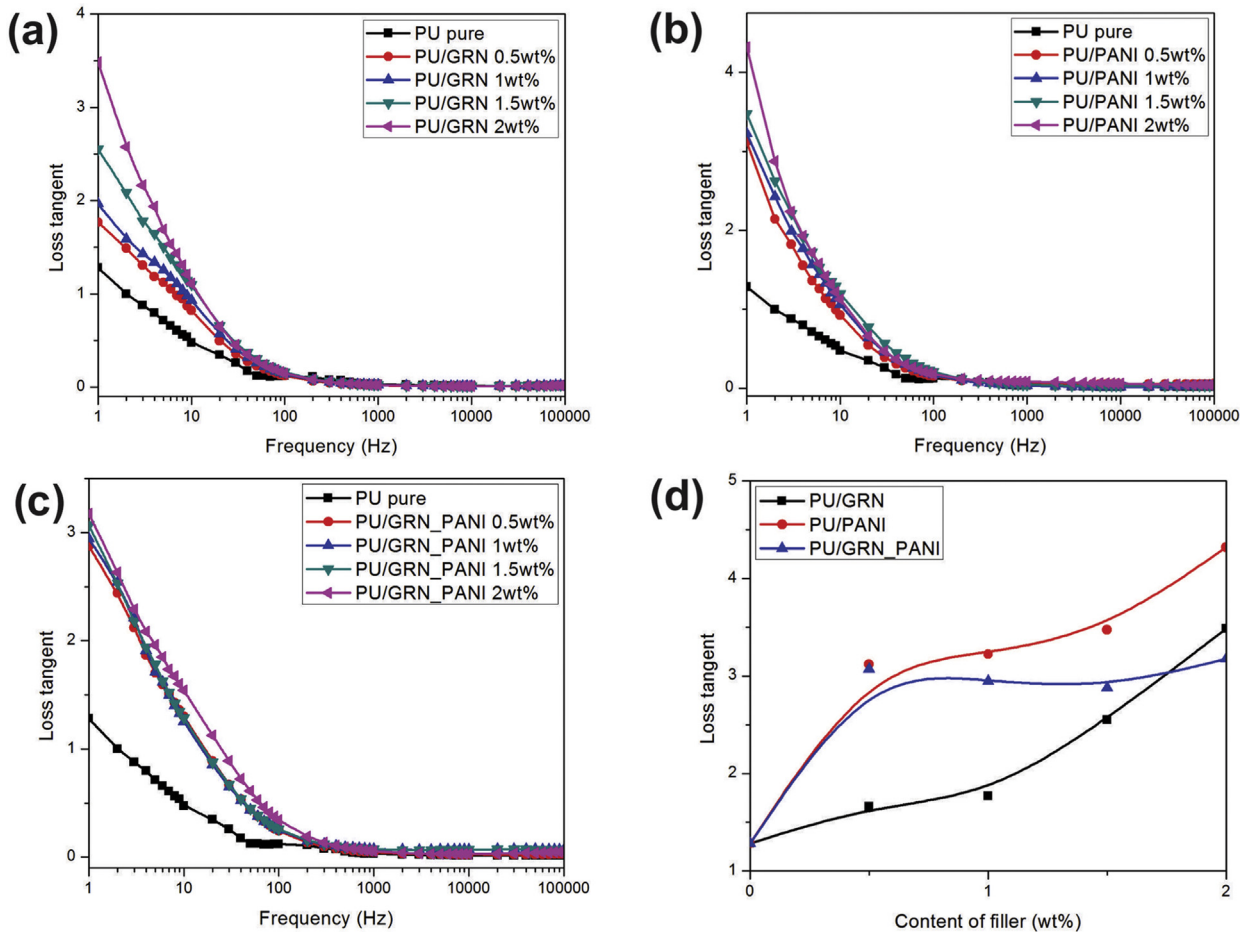
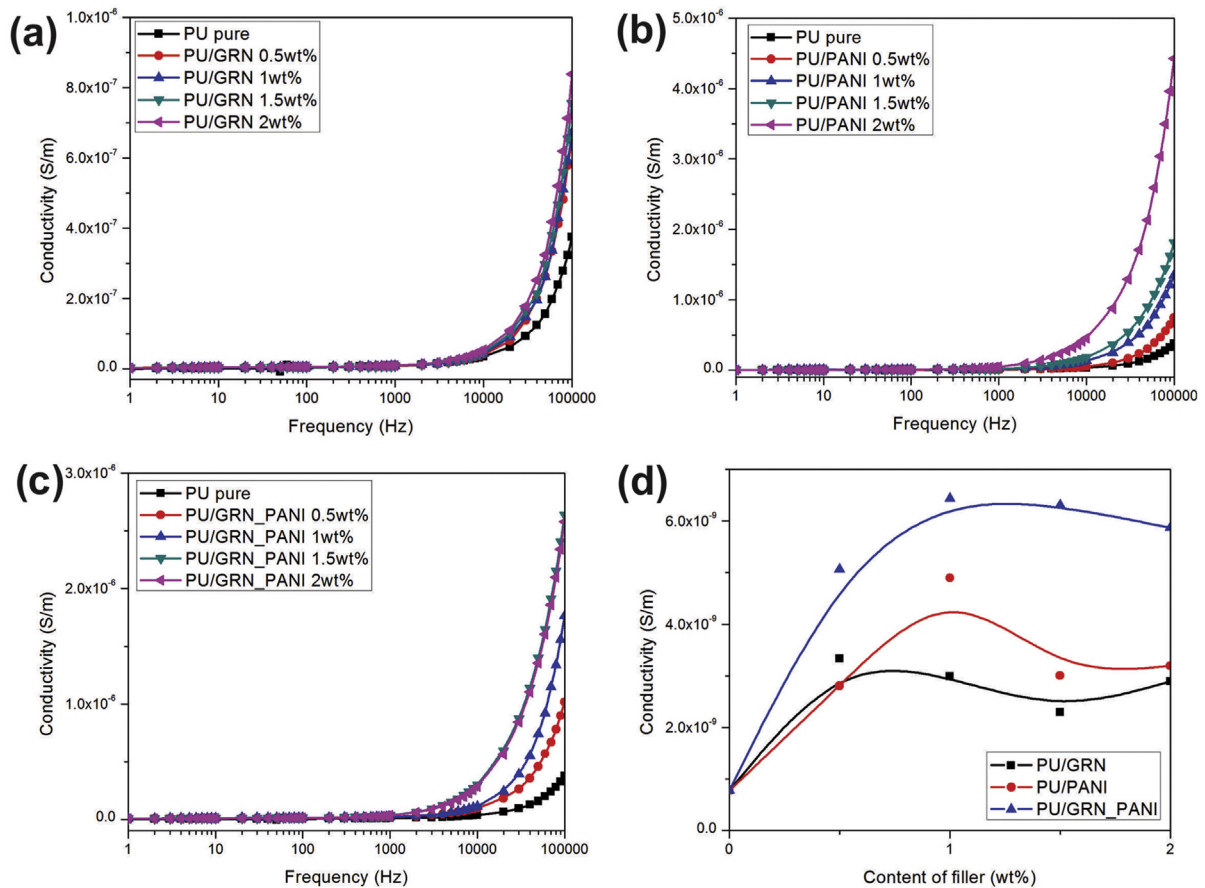


Fig. 7. The dielectric loss as a function of frequency for (a) PU/GRN composites, (b) PU/PANI composites and (c) PU three-phase composites. (d) The plot of dielectric loss versus content of the PU two-phase composites and PU three-phase composites at frequency of 1 Hz.

$\epsilon''$  is the imaginary parts of the complex dielectric constant, and  $\epsilon'$  is the real parts of the complex dielectric constant. In other hand, increase of the dielectric constant also relates to the reducing the dielectric loss effect. It presents that the great amount of crystalline on the graphene sheets can reduce the dielectric loss caused by the isolation effect to the PANI crystallites. Fig. 7d depicts that the dielectric loss versus filler content of the three-phase composites at 2 wt% of 3.12 has lowest dielectric loss compared with the other composites.

The electrical conductivity of all composites as function frequencies at  $10^1$ – $10^5$  Hz with various content of filler was shown in Fig. 8a–c. As we can see, the electrical conductivity linearly

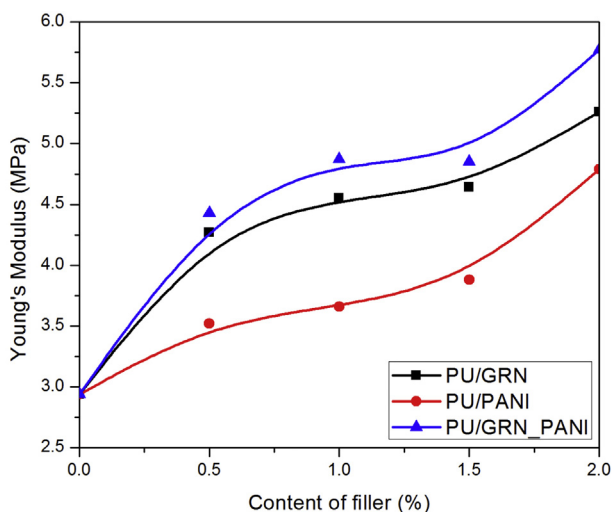
increases when the frequency is increased. The observed increases in electrical conductivity may be attributed to the polarization of bound charge [28]. Moreover, Fig. 8d presents the electrical conductivity also increasing with the amount of filler content, indicating that the number of charge carries is increased [6]. The results in the electrical conductivity slightly different between both of two-phase composites. The electrical conductivity of PU/PANI is higher than the electrical conductivity of PU/GRN, and this might be attributed to the conducting networks formed between PANI with the matrix and the free electrons can easily transported. In addition, the electrical conductivity can be affected by the dielectric loss.



**Fig. 8.** The plot of conductivity as a function of frequency for (a) PU/GRN composites, (b) PU/PANI composites and (c) PU three-phase composites. (d) The conductivity versus content of the PU two-phase composites and PU three-phase composites.

### 3.5. Mechanical properties

The representative Young's Modulus versus content of the filler is shown in Fig. 9. Young's modulus was determined from the slope of stress versus strain at strain rate of 1 Hz in clamp-clamp setup. For all the composites, Young's Modulus exhibits slowly increased



**Fig. 9.** Young's Modulus as a function of content for PU two-phase composites and PU three-phase composites at frequency of 1 Hz.

when the content of filler was increased. It can be assumed that Young's Modulus strongly depends on the stiffness in the composite. Increasing the filler content leads to increasing the stiffness. The result indicates that Young's Modulus of the incorporation of PU with 0.5 wt%, 1 wt%, 1.5 wt%, and 2 wt% GRN was significantly larger than PU/PANI composites of 4.27 MPa, 4.55 MPa, 4.64 MPa, and 5.26 MPa, respectively. In the case of GRN filler, the reinforcement effect may occur due to the larger area of GRN lattice [29,30]. The surface area of GRN is larger than PANI, there is a higher chance of GRN nanosheets exhibit relatively higher interface areas and leads to the strong adhesion of the polymer matrix. In previous work, it was also reported that the increased Young's modulus can be affected by the strong interaction of covalent bonding and subsequent improved efficient load transfer between the filler with the Polyurethane [31]. Furthermore, the aforementioned of  $T_g$  might be ascribed to the increase of HS domain and it may indicate the HS restrict to the SS mobility. The restricted SS increase following the significant increase in  $T_g$ , in which a high reinforcement is achieved. However, it can be seen that the maximum content of GRN and PANI filler does not have an impact on the increased Young's modulus.

### 3.6. Electrostriction

The electromechanical performance of PU three-phase composites was measured by using the photonic sensor. The results depicted in Fig. 10 show the thickness electric field-induced strain to the applied electric field. A typical increase of percentage electric

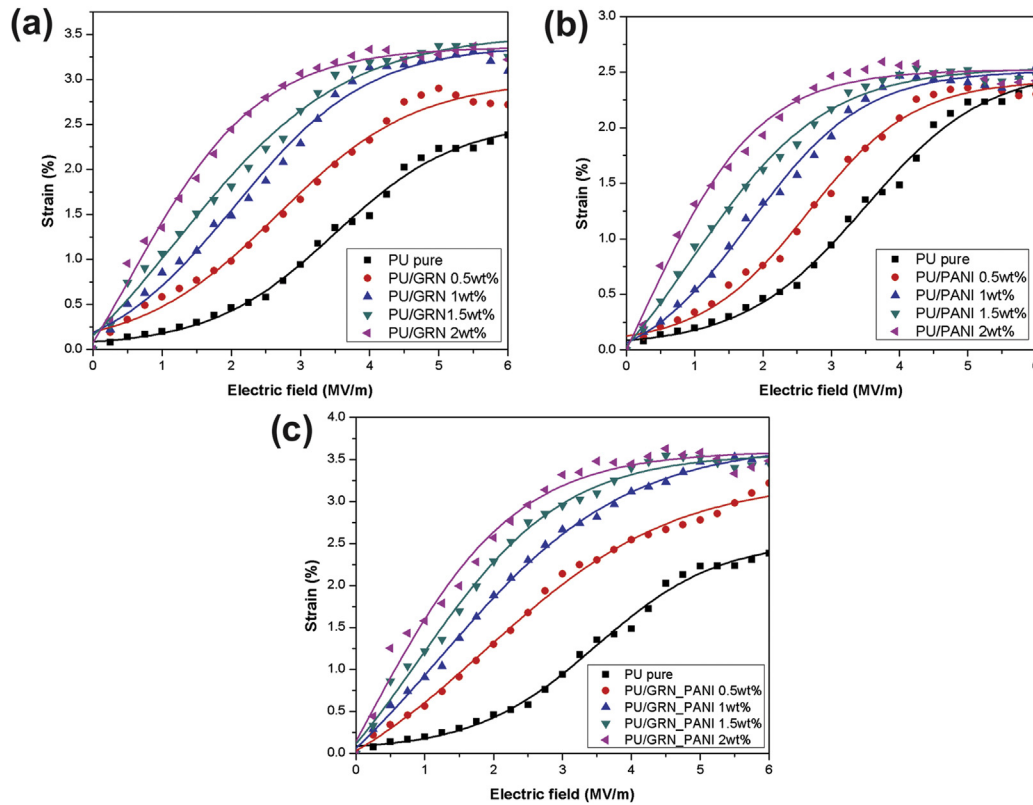


Fig. 10. Variation of strains induced versus the electric field for (a) PU/PANI composites, (b) PU/GRN composites and (c) PU three phase composites at frequency of 1 Hz.

field-induced strain with increasing the electric field was observed. The electric field-induced strain of all composites was proportionally increased to the square of the applied electric field. The saturated strain was occurred beyond 3 MV/m and might be caused by the saturation of the electric field induced polarization and the hard segment mobility [32,33]. So that the maximum of the thickness strain induced the electric field observed at 3 MV/m before saturated. The PU/PANI composites with the content of filler from 0 wt% to 2 wt% exhibit transfer the approximately strain percentage of 27.7%, while the PU/GRN exhibit larger strain response of 30%. In addition, the modified PU three-phase composites can improve the strain-induced electric field performance at 3 MV/m. And then the highest percentage of strain response was found from the PU three-phase composites of 40%. As previously discussed, the PU three-phase composites contribute to the greatly dielectric constant as a result of the polarization which can enhance the strain response at the low electric field. In addition, it can be approved that the strain depended on polarization of PU three-phase composites can also be presented by the following equation  $S_3 = Q_{33} \cdot P_3^2$ , with the same strain direction in the applied electric field [34].

The saturation occurred in the high electric field regime due to the saturated polarization. When the composite films were applied to an electric field, their electric polarization appears. After turning off the electric field in the composite film, the residual polarization disappears. The generated polarization is supposed to be saturated after the maximum electric field requirements in every sample.

Table 2 presents summaries of their dielectric constant and Young's modulus, while electrostrictive coefficient ( $M_{33}$ ) with the Maxwell stress effect included for comparison. The electrostrictive coefficient ( $M_{33}$ ) was taken from the slope of the transverse strain as a function of quadratic electric field, which can be given by  $S_{33} = M_{33} E_3^2$ , where  $S_{33}$  is the transverse strain and  $E_3$  is the electric field. In comparison with the Maxwell stress effect, the electrostrictive

effect has higher value than the Maxwell stress effect. It can be comprehended that there is no electrostatic interaction between the electrode with the PU composites, and hence the Maxwell stress effect can be minor influenced [35]. Therefore, in this case can be assumed that the transverse strain in consequence of the electrostrictive effect. The electrostrictive coefficient was highly enhanced with increased content of filler. The electrostrictive coefficient depends on the dielectric constant and the Young's modulus by following Eq. (2) [36]. Several works reported that the electrostrictive effect of PU can be enhanced with various conductive filler [8,12,14]. The interfacial charge of conducting

Table 2

The comparison of the dielectric constant ( $\epsilon_r$ ), Young's modulus ( $Y$ ),  $M_{33}$  coefficient, and the Maxwell stress effect for the synthesized PU two-phase composites and PU three-phase composites.

| Samples             | $\epsilon_r$<br>at 1 Hz | $Y$ (Mpa)<br>at 1 Hz | $M_{33}(\text{m}^2/\text{V}^2)$<br>at 1 Hz | $\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{Y}$ |
|---------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------|
| PU pure             | 10.89                   | 2.94                 | $0.91 \times 10^{-15}$                     | $3.28 \times 10^{-17}$            |
| PU/GRN 0.5 wt%      | 17.19                   | 4.27                 | $1.45 \times 10^{-15}$                     | $3.56 \times 10^{-17}$            |
| PU/GRN 1 wt%        | 21.08                   | 4.55                 | $1.87 \times 10^{-15}$                     | $4.10 \times 10^{-17}$            |
| PU/GRN 1.5 wt%      | 24.86                   | 4.66                 | $1.92 \times 10^{-15}$                     | $4.72 \times 10^{-17}$            |
| PU/GRN 2 wt%        | 29.41                   | 5.26                 | $2.11 \times 10^{-15}$                     | $4.95 \times 10^{-17}$            |
| PU/PANI 0.5 wt%     | 14.52                   | 3.52                 | $1.32 \times 10^{-15}$                     | $3.65 \times 10^{-17}$            |
| PU/PANI 1 wt%       | 17.31                   | 3.66                 | $1.43 \times 10^{-15}$                     | $4.18 \times 10^{-17}$            |
| PU/PANI 1.5 wt%     | 20.39                   | 3.88                 | $1.59 \times 10^{-15}$                     | $4.65 \times 10^{-17}$            |
| PU/PANI 2 wt%       | 28.09                   | 4.79                 | $1.75 \times 10^{-15}$                     | $5.18 \times 10^{-17}$            |
| PU/GRN_PANI 0.5 wt% | 29.63                   | 4.43                 | $1.95 \times 10^{-15}$                     | $5.92 \times 10^{-17}$            |
| PU/GRN_PANI 1 wt%   | 35.82                   | 4.87                 | $2.22 \times 10^{-15}$                     | $6.51 \times 10^{-17}$            |
| PU/GRN_PANI 1.5 wt% | 39.44                   | 4.85                 | $2.28 \times 10^{-15}$                     | $7.19 \times 10^{-17}$            |
| PU/GRN_PANI 2 wt%   | 57.24                   | 5.77                 | $2.31 \times 10^{-15}$                     | $8.78 \times 10^{-17}$            |

fillers can contribute to the dielectric constant and lead to enhancing the electrostrictive effect. The electrostrictive performances of polymer composites filled with conductive particles is not only determined by their dielectric constant and Young's modulus, but also their dielectric breakdown strength. Conductive particles/polymer composites are commonly used to increase the low electric field electrostrictive strain by an increase of the relative dielectric permittivity of the composites. However, it is also well known that conductive particles have dramatic impact on the dielectric breakdown strength of the composites. Recently, Capsal and Guyomar's research group proposed that the introduction of conductive carbon black in P(VDF-TrFE-CFE) terpolymer enhanced dielectric permittivity, but more significantly reduced dielectric breakdown strength, leading to declined electrostrictive performances of terpolymer [37]. The reduced breakdown strength will limit the operation electric field and consequently the achievable strain. They also found that the improved electromechanical performances of modified terpolymer with DEHP arises from the enhanced interfacial polarization of the trapped charge carriers in the interface region between crystalline and amorphous regions, and moderately decreased dielectric breakdown strength with leading to a dramatically increased dielectric permittivity at low frequency [38]. In our case studies, the value of electrostrictive coefficient of PU/GRN composites is larger than value of PU/PANI composites. While comparing between GRN and PANI, not only in term of the interfacial charge of conducting fillers but also in term of the shape and distribution in PU matrix, the nanosheets of GRN are broader than PANI which contributes to enhancing the free electrons and leads to increase the dielectric constant, nevertheless somewhat the electrostrictive coefficient of PANI slightly occurred because of the agglomeration of PANI which affected to the increasing dielectric loss. Moreover, the electrostrictive coefficient of the PU three-phase composites is much higher than PU two-phase composites.

#### 4. Conclusions

The PU two-phase composite and PU three-phases composite films were synthesized with GRN nanosheets and PANI as the conducting fillers in the PU matrix using solution casting method. The electrostrictive effect with the various fillers was observed using the electrostrictive setup with the help from the photonic sensor. The morphological, structure, thermal behavior, electrical and mechanical properties were studied in deep discussion to support the knowledge. The PU three-phase composites presented the incredible electrostrictive effect and showed a good dispersion which improved the interfacial charge. The increasing dielectric properties of the PU three-phase composites indicated the cooperative interaction between matrix and fillers. As larger free charge quantities, filler network formed and charge carrier effect has increased, a combined effect behavior is achieved. Compared to the two-phase composites, Young's modulus of PU three-phase composites slightly increased. The last experiment resulted in significantly better electrostrictive effect of PU three-phase composites than separate composite.

#### Acknowledgements

We sincerely acknowledge the financial support of the Thailand's Education Science Hub for ASEAN Countries (TEH-AC) scholarship awards, Research funding from graduate school, Prince of Songkla University, Thailand and the Thailand Research Fund (MRG6080149). The authors also gratefully acknowledge the Center of Excellent in Nanotechnology for Energy (CENE), PSU, Songkhla, Thailand.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.02.012>.

#### References

- [1] P. Brochu, Q. Pei, Advances in dielectric elastomers for actuators and artificial muscles, *Macromol. Rapid Commun.* 31 (2010) 10–36.
- [2] X. Niu, H. Stoyanov, W. Hu, R. Leo, P. Brochu, Q. Pei, Synthesizing a new dielectric elastomer exhibiting large actuation strain and suppressed electromechanical instability without prestretching, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 51 (2013) 197–206.
- [3] M. Tian, Z. Wei, X. Zan, L. Zhang, J. Zhang, Q. Ma, N. Ning, T. Nishi, Thermally expanded graphene nanoplates/polydimethylsiloxane composites with high dielectric constant, low dielectric loss and improved actuated strain, *Compos. Sci. Technol.* 99 (2014) 37–44.
- [4] K. Petcharoen, A. Sirivat, Electrostrictive properties of thermoplastic polyurethane elastomer: effects of urethane type and soft–hard segment composition, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1119–1127.
- [5] J.F. Capsal, J. Galineau, M.Q. Le, F. Domingues Dos Santos, P.-J. Cottinet, Enhanced electrostriction based on plasticized relaxor ferroelectric P (VDF-TrFE-CFE/CTFE) blends, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 53 (2015) 1368–1379.
- [6] C. Putson, D. Jaah, N. Meauma, N. Muensit, Effect of micro-and nano-particle fillers at low percolation threshold on the dielectric and mechanical properties of polyurethane/copper composites, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 22 (2012) 1300–1307.
- [7] L. Lebrun, D. Guyomar, B. Guiffard, P.J. Cottinet, C. Putson, The Characterisation of the harvesting capabilities of an electrostrictive polymer composite, *Sens. Actuators Phys.* 153 (2009) 251–257.
- [8] L. Petit, B. Guiffard, L. Seveyrat, D. Guyomar, Actuating abilities of electroactive carbon nanopowder/polyurethane composite films, *Sens. Actuators Phys.* 148 (2008) 105–110.
- [9] N. Ning, S. Li, H. Sun, Y. Wang, S. Liu, Y. Yao, B. Yan, L. Zhang, M. Tian, Largely improved electromechanical properties of thermoplastic polyurethane dielectric elastomers by the synergistic effect of polyethylene glycol and partially reduced graphene oxide, *Compos. Sci. Technol.* 142 (2017) 311–320.
- [10] Y. Zheng, Y. Li, Z. Li, Y. Wang, K. Dai, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, The effect of filler dimensionality on the electromechanical performance of polydimethylsiloxane based conductive nanocomposites for flexible strain sensors, *Compos. Sci. Technol.* 139 (2017) 64–73.
- [11] S. Liu, M. Tian, B. Yan, Y. Yao, L. Zhang, T. Nishi, N. Ning, High performance dielectric elastomers by partially reduced graphene oxide and disruption of hydrogen bonding of polyurethanes, *Polymer* 56 (2015) 375–384.
- [12] J.Y. Li, C. Huang, Q. Zhang, Enhanced electromechanical properties in all-polymer percolative composites, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3124–3126.
- [13] D. Jaah, C. Putson, N. Muensit, Enhanced strain response and energy harvesting capabilities of electrostrictive polyurethane composites filled with conducting polyaniline, *Compos. Sci. Technol.* 122 (2016) 97–103.
- [14] Y. Yan, V. Sencadas, J. Zhang, G. Zu, D. Wei, Z. Jiang, Processing, characterisation and electromechanical behaviour of elastomeric multiwall carbon nanotubes-poly (glycerol sebacate)nanocomposites for piezoresistive sensors applications, *Compos. Sci. Technol.* 142 (2017) 163–170.
- [15] S. Mondal, D. Khastgir, Elastomer reinforcement by graphene nanoplatelets and synergistic improvements of electrical and mechanical properties of composites by hybrid nano fillers of graphene-carbon black & graphene-MWCNT, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 102 (2017) 154–165.
- [16] C. Zhu, S. Guo, Y. Fang, S. Dong, Reducing sugar: new functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets, *ACS Nano* 4 (2010) 2429–2437.
- [17] C. Putson, D. Jaah, N. Muensit, Large electromechanical strain at low electric field of modified polyurethane composites for flexible actuators, *Mater. Lett.* 172 (2016) 27–31.
- [18] M. Tian, Y. Wang, L. Qu, S. Zhu, G. Han, X. Zhang, Q. Zhou, M. Du, S. Chi, Electromechanical deformation sensors based on polyurethane/polyaniline electrospinning nanofibrous mats, *Synth. Met.* 219 (2016) 11–19.
- [19] A. Lapprand, F. Méchin, J.P. Pascault, Synthesis and properties of self-crosslinkable thermoplastic polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 99–113.
- [20] D.J. Martin, G.F. Meijs, P.A. Gunatillake, S.J. McCarthy, G.M. Renwick, The effect of average soft segment length on morphology and properties of a series of polyurethane elastomers. II. SAXS-DSC annealing study, *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (1997) 803–817.
- [21] X. Li, T. Hua, B. Xu, Electromechanical properties of a yarn strain sensor with graphene-sheath/polyurethane-core, *Carbon* 118 (2017) 686–698.
- [22] Q. Liu, C. Richard, J.F. Capsal, Control of crystal morphology and its effect on electromechanical performances of electrostrictive P (VDF-TrFE-CTFE) terpolymer, *Eur. Polym. J.* 91 (2017) 46–60.
- [23] M. Rusu, N. Sofian, D. Rusu, Mechanical and thermal properties of zinc powder filled high density polyethylene composites, *Polym. Test.* 20 (2001) 409–417.
- [24] D. Jaah, C. Putson, N. Muensit, Deformation on segment-structure of electrostrictive polyurethane/polyaniline blends, *Polymer* 61 (2015) 123–130.
- [25] Z.M. Dang, Y.H. Zhang, S.C. Tjong, Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites, *Synth. Met.* 146

- (2004) 79–84.
- [26] C.Q. Li, J.W. Zha, H.Q. Long, S.J. Wang, D.L. Zhang, Z.M. Dang, Mechanical and dielectric properties of graphene incorporated polypropylene nanocomposites using polypropylene-graft-maleic anhydride as a compatibilizer, *Compos. Sci. Technol.* 153 (2017) 111–118.
- [27] J. Wang, F. Ma, W. Liang, M. Sun, Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures, *Mater. Today Phys.* 2 (2017) 6–34.
- [28] Z. Wang, T. Wang, M. Fang, C. Wang, Y. Xiao, Y. Pu, Enhancement of dielectric and electrical properties in BFN/Ni/PVDF three-phase composites, *Compos. Sci. Technol.* 146 (2017) 139–146.
- [29] S.K. Yadav, S.S. Mahapatra, J.W. Cho, J.Y. Lee, Functionalization of multiwalled carbon nanotubes with poly (styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene) by click coupling, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11395–11400.
- [30] G. Gonçalves, P.A. Marques, A. Barros-Timmons, I. Bdkin, M.K. Singh, N. Emami, J. Grácio, Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9927–9934.
- [31] S.K. Yadav, J.W. Cho, Functionalized graphene nanoplatelets for enhanced mechanical and thermal properties of polyurethane nanocomposites, *Appl. Surf. Sci.* 266 (2013) 360–367.
- [32] A. Eddiai, M. Meddad, K. Sbiaai, Y. Boughaleb, A. Hajjaji, D. Guyomar, A new technique for maximizing the energy harvested using electrostrictive polymer composite, *Opt. Mater.* 36 (2013) 13–17.
- [33] P. Sukwisute, K. Koyvanitch, C. Putson, N. Muensit, Electrostrictive energy conversion of polyurethane with different hard segment aggregations, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2013 (2013).
- [34] B. Guiffard, D. Guyomar, L. Seveyrat, Y. Chowanek, M. Bechelany, D. Cornu, P. Miele, Enhanced electroactive properties of polyurethane films loaded with carbon-coated SiC nanowires, *J. Phys. Appl. Phys.* 42 (2009), 055503.
- [35] J.W. Zhang, L. Lebrun, B. Guiffard, P.J. Cottinet, R. Belouadah, D. Guyomar, L. Garbuio, Influence of corona poling on the electrostrictive behavior of cellular polypropylene films, *Sens. Actuators Phys.* 175 (2012) 87–93.
- [36] F.M. Guillot, E. Balizer, Electrostrictive effect in polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 399–404.
- [37] X. Yin, J.F. Capsal, D. Guyomar, A comprehensive investigation of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer nanocomposites with carbon black for electrostrictive applications, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014), 052913.
- [38] X. Yin, Q. Liu, J. Galineau, P.J. Cottinet, D. Guyomar, J.F. Capsal, Enhanced electromechanical performances in plasticizer modified electrostrictive polymers, *Eur. Polym. J.* 76 (2016) 88–98.