การเตรียมและสมบัติเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงค์ออกไซด์

นางสาวนพรัตน์ รุ่งเรื่องวิริยะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF POLYDIACETYLENE/ZnO NANOCOMPOSITES

Miss Nopparat Rungruangviriya

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology Department of Materials Science Faculty of Science Chulalongkorn University Academic Year 2010 Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและสมบัติเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโน	
	พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงค์ออกไซด์	
โดย	นางสาวนพรัตน์ รุ่งเรื่องวิริยะ	
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก	
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิศานาถ ไตรผล	

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิศานาถ ไตรผล)

.....กรรมการ

(อาจารย์ ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รักชาติ ไตรผล)

นพรัตน์ รุ่งเรืองวิริยะ : การเตรียมและสมบัติเชิงแสงของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโน พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงค์ออกไซด์. (PREPARATION AND OPTICAL PROPERTIES OF POLYDIACETYLENE/ZnO NANOCOMPOSITES) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ หลัก : ผศ.ดร.นิศานาถ ไตรผล, 96 หน้า.

งานวิจัยนี้น้ำเสนอวิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบชนิดใหม่ของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิ เคิลกับอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์สำหรับประยุกต์ในเทคโนโลยีการตรวจวัด โดยปรับเปลี่ยน ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็นร้อยละ 5 9 17 33 และ 50 โดยน้ำหนักของไดแอเซทิลีนมอนอ เมอร์ 10,12-เพนตะโคซะไดอายน์โนอิกแอซิด อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ในวัสดุเชิงประกอบ ้จะทำหน้าที่เป็นซับสเตรตให้ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ยึดเกาะและจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ เมื่อทำการฉายแสงยูวีเพื่อให้เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันจะสามารถเตรียมวัสดุเชิง ประกอบพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลกับอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีสีฟ้าได้ และเมื่อศึกษา พฤติกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นจากอุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความ เข้มข้นของตัวทำละลายประเภทแอลกอฮอล์พบว่า วัสดุเชิงประกอบมีพฤติกรรมการเปลี่ยนสี ้ที่แตกต่างไปจากพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบริสุทธิ์อย่างมาก ในขณะที่ฟิล์มพอลิไดแอเซทิลีน เวสิเคิลบริสุทธิ์เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ โดยเปลี่ยนเป็นสีแดงที่อุณหภูมิ ~80 องศา เซลเซียส ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบจะเกิดการเปลี่ยนสีเป็น 2 ระดับเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คือ กระบวนการผันกลับได้ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 140 องศาเซลเซียส และเกิดกระบวนการผัน กลับไม่ได้ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียสขึ้นไป สำหรับการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อ ้ได้รับการกระตุ้นจากความเป็นกรด-เบส พบว่า สารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบริสุทธิ์ เปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงที่ค่าพีเอช 8 ในขณะที่สารละลายวัสดุเชิงประกอบจะเกิดการ เปลี่ยนสีจากสีฟ้าเป็นสีม่วงที่ค่าพีเอช 12.5 ขึ้นไป และเมื่อศึกษาการตอบสนองต่อตัวทำ ้ละลาย พบว่า การเติมแอลกอฮอล์ทำให้สารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบริสุทธิ์เปลี่ยนสี จากน้ำเงินเป็นแดงที่ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 45 และความเข้มข้นของไอโซโพรพา ้นอลร้อยละ 35 โดยปริมาตร สำหรับสารละลายวัสดุเชิงประกอบจะไม่สังเกตพบการเปลี่ยนสี เมื่อเติมแอลกอฮอล์

ภาควิชา <u>วัสดุศาสตร์</u> ลายมือชื่อนิสิต สาขาวิชา <u>เทคโนโลยีเซรามิก</u> ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก<u></u> ปีการศึกษา <u>2553</u>

5172328223 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

NOPPARAT RUNGRUANGVIRIYA : PREPARATION AND OPTICAL

KEYWORDS: POLYDIACETYLENE VESICLES / ZnO / COLORIMETRIC RESPONSES

PROPERTIES OF POLYDIACETYLENE/ZnO NANOCOMPOSITES. THESIS ADVISOR : ASST.PROF.NISANART TRAIPHOL, Ph.D., 96 pp.

This research presents a method to prepare a new class of polydiacetylene/ZnO nanocomposites for sensing applications. The ZnO concentrations are varied from 5, 9, 17, 33 and 50 wt% of the diacetylene monomer 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA). ZnO nanoparticles function as substrates for self-assembling of PCDA monomers in an ordered arrangement. After UV irradiation to induce polymerization, blue colored poly(10,12-pentacosadiynoic acid) (PPCDA)/ZnO nanocomposites can be prepared. The colorimetric responses of the nanocomposites to temperature, pH, types and concentrations of solvents are rather different compared to those of the pure PPCDA vesicles. While the pure PPCDA vesicles film exhibit irreversible color transition at ~80°C, the nanocomposite films show two steps reversible and irreversible color transition upon increasing of temperature. The reversible process ranges from room temperature to 140°C and the irreversible process occurs over 145°C. For colorimetric response to pH, it is found that pure PPCDA solution changes from blue to red at pH of 8 while the nanocomposite solutions exhibit the color transition from blue to purple at pH higher than 12.5. Study of the response to solvents show that the addition of alcohols into pure PPCDA vesicles solution causes the transition from blue to red color at 45 vol% ethanol and 35 vol% isopropanol. For nanocomposite solutions, a chromic transition from blue to red color is not observed.

Department : Materials Science	Student's Signature
Field of Study Ceramic Technology	Advisor's Signature
Academic Year: 2010	

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ต้องขอขอบพระคุณบุคคลและหน่วยงาน ต่างๆ ที่ให้ความความอนุเคราะห์ช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการและการดำเนินการวิจัย ซึ่งมีรายนาม ดังต่อไปนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิศานาถ ไตรผล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ (ภาควิชาวัสดุ ศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) ซึ่งกรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ แนวทาง ในการดำเนินงานวิจัย และแนวทางในการแก้ไขปัญหาต่างๆ ด้วยดีตลอดมา

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์และคณาจารย์สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุ ศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกๆ ท่านที่สั่งสอนวิชาและให้คำปรึกษา ปัญหาต่างๆ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รักซาติ ไตรผล (ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย นเรศวร) ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ ตลอดจนให้ความรู้ ความช่วยเหลือ และให้คำปรึกษา ปัญหาต่างๆ ในการทำวิจัยมาโดยตลอด

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เติมศักดิ์ ศรีคิรินทร์ และศูนย์นาโนเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือที่ใช้ในการทำวิจัย

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนทางด้านบุคลากร สถานที่ เครื่องมือ และค่าใช้จ่ายในระหว่างทำ วิจัย

ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ที่ให้การสนับสนุน ด้านทุนการศึกษาและทุนวิจัยตลอดระยะเวลาการศึกษา

โครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มีศักยภาพสูง กองทุนรัชดาภิเษก สมโภช ปีงบประมาณ 2553 กลุ่มวิจัยวัสดุขั้นสูง (Advanced Materials Cluster)

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ และคณะทันตแพทยศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ ให้ความอนุเคราะห์สารเคมีที่ใช้ในการทำวิจัย

เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษา และคอยเป็นกำลังใจด้วยดีเสมอมา

สุดท้ายขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และสมาชิกในครอบครัว ที่อบรมสั่งสอน ให้การ สนับสนุน และเป็นกำลังใจในการศึกษามาโดยตลอด

สารบัญ

หน้า

บทคดยอยากษาเพย	
บทคดยอภาษาองกฤษ จ.จ.จ.	۹
กตตกรรมประกาศ	የኔ
สารบัญ	บ
สารบัญตาราง	ງ
สารบัญภาพ	ຖິ
บทที่ 1 บทน้ำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล (Polydiacetylene Vesicles)	4
2.2 ซึ่งค์ออกไซด์	
2.3 การเตรียมพอลิ (10,12-เพนตะโคซะไดอายน์โนอิกแอซิด) (PPCDA) เวสิเคิ	ง และ
วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	10
2.4 สมบัติการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล	12
2.4.1. การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อได้รับการรบกวนจากความ	มร้อน13
2.4.2. การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อได้รับการรบกวนจากความ	มเป็น
กรด-เปลี	16
2.4.3. การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อได้รับการรบกวนจากตัวทำ	าละลาย 17
2.5 ฟิล์มพอลิไดแอเซทิลีน และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีนกับอนุภา	คระดับ
นาโนที่ฝังตรึงในพอลิไวนิลแอลกอฮอล์	18
2.6 หลักการและเทคนิคในการวิเคราะห์	19
2.6.1. อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี	19
2.6.2. Laser light scattering	23
2.6.3. อิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Electron microscopy)	25

2.6.4. กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM)	27
2.7 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	38
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	38
3.1.1. ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์	38
3.1.2. ซึ่งค์ออกไซด์	38
3.1.3. ตัวทำละลาย	38
3.1.4. สารปรับสภาพความเป็นเบส	38
3.1.5. พอลิเมอร์สำหรับสร้างแผ่นฟิล์ม	39
3.2 สมบัติของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	39
3.2.1. สมบัติทางกายภาพ	39
3.2.2. สมบัติการดูดกลืนรังสียูวี	39
3.3 กระบวนการเตรียมสารละลาย PPCDA เวสิเคิล	39
3.4 กระบวนการเตรียมสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ	
ซิงค์ออกไซด์	40
3.5 สมบัติของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน	
ของซิงค์ออกไซด์	41
3.5.1. ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค	41
3.5.2. สัณฐานวิทยา	41
3.5.3. โครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยว	42
3.5.4. สมบัติการดูดกลืนแสง	42
3.6 การศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลาย	
วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ต่อสิ่งกระตุ้น	
ภายนอก	42
3.6.1. การศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิ	42
3.6.2. การศึกษาการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส	43
3.6.3. การศึกษาการตอบสนองต่อชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย	43
3.7 การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ	
PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	43

3.7.1.	กระบวนการเตรียมฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA	
	เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	43
3.7.2.	การศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิง	
	ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยวิเคราะห์สมบัติ	
	การดูดกลื่นแสง	44
3.8 แผง	มผังงานวิจัย	45
บทที่ 4 ผลเ	าารทดลองและอภิปรายผล	46
4.1 สมบ	บัติของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	46
4.1.1.	สมบัติทางกายภาพ	46
4.1.2.	สมบัติการดูดกลืนรังสี่ยูวี	46
4.2 สมบ	บัติของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน	
ของ	าซิงค์ออกไซด์	48
4.2.1.	ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค	48
4.2.2.	สัณฐานวิทยา	49
4.2.3.	โครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยว	49
4.2.4.	สมบัติการดูดกลื่นแสง	50
4.3 พฤ	ติกรรมการเปลี่ยนสีของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ	
อนุม	กาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้น	
ภาย	บนอก	54
4.3.1.	การตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุ	
	เชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	54
4.3.2.	การตอบสนองต่ออุณหภูมิของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ	
	PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	63
4.3.3.	การตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส	68
4.3.4.	การตอบสนองต่อชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย	74
4.4 พฤเ	ติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ	
ซึ่งคื	โออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก	80
4.4.1.	การตอบสนองต่ออุณหภูมิ	80
4.4.2.	การตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส	83

4.4.3. การตอบสนองต่อชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย	84
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	86
5.1 สรุปผลการวิจัย	86
5.2 ข้อเสนอแนะ	87
รายการอ้างอิง	88
ภาคผนวก	93
ภาคผนวก ก	94
ภาคผนวก ข	95
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	. 96

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1	โครงสร้างของไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ การเกิดไฮเดรชัน และสีของสาร
	แขวนลอยเวสิเคิลเมื่อเกิดพอลิเมอร์ขึ้น โดย Y แสดงถึงการเกิดไฮเดรชัน และ N
	แสดงถึงไม่เกิดไฮเดรชัน หรือ ไม่เกิดพอลิเมอร์ขึ้น7
ตารางที่ 3.1	ส่วนผสมของ PCDA และผงซิงค์ออกไซด์ในการเตรียมสารแขวนลอยวัสดุเชิง
	ประกอบ

สารบัญภาพ

	2	
	หน	Ŋ

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล4
รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อได้รับการกระตุ้นจากความเป็นกรด-เบส4
รูปที่ 2.3 ความสามารถในการจัดเรียงตัวได้เองของโมเลกุล6
รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเมื่อได้รับการกระตุ้นจากสิ่งแวดล้อม 6
รูปที่ 2.5 โครงสร้างโมเลกุลของ 10,12-เพนตะโคซะไดอายน์โนอิกแอซิด (PCDA)
รูปที่ 2.6 รูปผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่พบมากที่สุด9
รูปที่ 2.7 การเตรียมพอลิ (10,12-เพนตะโคซะไดอายน์โนอิกแอซิด) (PPCDA) เวสิเคิล โดยใช้
PCDA เป็นสารตั้งต้น11
รูปที่ 2.8 กลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีน (ก) แบบผันกลับไม่ได้ (ข) แบบผันกลับได้
เมื่อได้รับการรบกวนจากความร้อน14
รูปที่ 2.9 โครงสร้างของไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้
รูปที่ 2.10 กลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเมื่อทำการเพิ่มค่าความเป็นกรด-เบส
รูปที่ 2.11 กลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเมื่อได้รับการรบกวนจากเอทานอล 17
รูปที่ 2.12 ฟิล์มพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ฝังตรึงในพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
รูปที่ 2.13 แบบจำลองการฉายแสงผ่านสารตัวอย่าง
รูปที่ 2.14 การจัดเรียงระดับพลังงานและการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน
รูปที่ 2.15 การเปลี่ยนแปลงของสเปกตราการดูดกลืนแสง23
รูปที่ 2.16 แบบจำลองการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Laser light scattering
รูปที่ 2.17 รูปแบบการกระเจิงของแสงตามทฤษฎีของมี (Mie theory)
รูปที่ 2.18 แบบจำลองแสดงการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม
รูปที่ 2.19 โหมดการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (ก) แบบสัมผัส (ข) แบบไม่
สัมผัส (ค) แบบกึ่งสัมผัส
รูปที่ 2.20 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของสารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล (ก) เมื่อทำการเติม
เอทานอล และ 1-เพนทานอลที่ปริมาณต่างๆ (ข) เมื่อทำการเติม CTAB SDS และ
Triton X-100 ที่ปริมาณต่างๆ (ค) เมื่อทำการเติม CTAB และปรับค่าความเป็น
กรด-เบส และ (ง) เมื่อทำการเติม alkylamine hydrochloric salts ที่ความยาว
โซ่แอลคิลแตกต่างกัน

รูปที่ 2.21 การสังเคราะห์ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างที่หัวของโซ่ข้างด้าน
หนึ่งเป็น phenylacetamide32
รูปที่ 2.22 การเปลี่ยนสีของสารละลายพอลิไดแอเซทิลีนที่สังเคราะห์ขึ้นใหม่ เมื่อมีการให้ความ
ร้อนจากอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และทำให้
เย็นตัวลงมา
รูปที่ 2.23 การเปลี่ยนสีของสารละลายพอลิไดแอเซทิลีนที่ทำการปรับ head groups
รูปที่ 2.24 การสร้างฟิล์มพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบนซับสเตรตของแข็งโดยเทคนิคการยึดติด
ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้า34
รูปที่ 2.25 การสร้างฟิล์มบางแบบหลายชั้นของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบนซับสเตรตของแข็ง
โดยเทคนิคการยึดติดด้วยประจุทางไฟฟ้าของพอลิอิเล็กโทรไลต์
รูปที่ 2.26 การดูดซับของกลุ่มก้อน PCDA บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา และการจัดเรียงตัว
อย่างเป็นระเบียบของ PCDA บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา
รูปที่ 2.27 ภาพจากเทคนิค TEM แสดงโครงสร้างของผลึกลูกผสมระดับนาโนซึ่งประกอบด้วย
อนุภาคนาโนของโลหะเงินอยู่ที่แกนและมีพอลิไดแอเซทิลีนหุ้มอยู่
รูปที่ 2.28 สเปกตรายูวี-วิสิเบิลของ (ก) ผลึกลูกผสมระดับนาโนในน้ำทั้งก่อน (เส้นประ) และ
หลังฉายแสงยูวี (เส้นทึบ) (ข) ผลึกพอลิไดแอเซทิลีนระดับนาโนในน้ำในเฟสสีน้ำเงิน
(เส้นประ)
รูปที่ 4.1 ภาพจากเทคนิค TEM แสดงลักษณะการกระจายตัวและขนาดของอนุภาคซิงค์
ออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัย (ก) กำลังขยาย 18,500 เท่า และ (ข) กำลังขยายเท่ากับ
59,000 เท่า
รูปที่ 4.2 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออน
แล้ว ก่อนผ่านการกรองด้วยฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร
รูปที่ 4.3 สเปกตราการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออนแล้ว
ที่ผ่านการกรองด้วยฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร
รูปที่ 4.4 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%)
และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์
ที่เตรียมโดยใช้ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.%
รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาจาก AFM ของ (ก) PPCDA เวสิเคิล และ (ข) วัสดุเชิงประกอบ PPCDA
เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.%

รูปที่ 4.6 สัณฐานวิทยาจาก SEM ของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ
ซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% (ก) กำลังขยาย 4,000 เท่า และ
(ข) กำลังขยาย 10,000 เท่า53
รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของ (ก) PPCDA เวสิเคิล (ข) อนุภาคของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA
เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 17 wt.% ที่
กำลังขยาย 195,000 เท่า และ (ค) ที่กำลังขยาย 500,000 เท่า
รูปที่ 4.8 สเปกตราการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิห้องของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล
(ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน
ของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.%
รูปที่ 4.9 สเปกตราการดูดกลืนแสงเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ
100 °C ของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) – (ง) สารละลายวัสดุเชิง
ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์
5 9 และ 17 wt.% ตามลำดับ59
รูปที่ 4.10 การเปลี่ยนสีเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C ของ
(ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA
เวสิเคิล
รูปที่ 4.11 กลไกการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลแบบผันกลับไม่ได้ เมื่อได้รับการ
รบกวนจากความร้อน
รูปที่ 4.12 (ก) ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด ($\lambda_{\scriptscriptstyle max}$) และ
(ข) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%)
และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์
ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้อง
จนถึงอุณหภูมิ 100 °C61
รูปที่ 4.13 โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ
รูปที่ 4.14 อันตรกิริยาของ PPCDA บนผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์
รูปที่ 4.15 ลักษณะการจัดเรียงตัวของ PPCDA ในน้ำ และในวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ
อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์
รูปที่ 4.16 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 100 °C และ
เมื่อเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) – (ง)

สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	
5 9 และ 17 wt.% ตามลำดับ6	3
รูปที่ 4.17 สเปกตราการดูดกลื่นแสงและสีของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิลในเมทริกซ์ของ PVA ที่	
อุณหภูมิต่างๆ ที่ทำการอบฟิล์ม 6	6
รูปที่ 4.18 (ก) – (ค) สเปกตราการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ	
อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในเมทริกซ์ของ PVA ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ	
17 wt.% ตามลำดับ (ง) สีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ทำการอบ	
ฟิล์ม และเมื่อฟิล์มเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้อง	7
รูปที่ 4.19 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และฟิล์มวัสดุเชิง	
ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์	
5 9 และ 17 wt.% เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ	
160 °C 6	8
รูปที่ 4.20 กลไกการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ	
ซิงค์ออกไซด์ เมื่อได้รับการรบกวนจากความร้อน	8
รูปที่ 4.21 สเปกตราการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มค่าความเป็นเบสของ	
(ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) – (ง) สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA	
เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.%	
ตามลำดับ7	3
รูปที่ 4.22 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มค่าความเป็นเบสของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล	
และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	
ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% (ก) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) และ	
(ข) ความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ _{max})7	3
รูปที่ 4.23 กลไกการเปลี่ยนสีของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) สารละลายวัสดุเชิง	
ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อได้รับการรบกวน	
จากความเป็นเบส7	4
รูปที่ 4.24 สเปกตราการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เมื่อ	
เพิ่มความเข้มข้นของ (ก) เอทานอล และ (ข) ไอโซโพรพานอล	7
รูปที่ 4.25 (ก) – (ค) สเปกตราการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล	
กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.%	

	ตามลำดับ และ (ง) สีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ	
	เอทานอลและไอโซโพรพานอล	78
รูปที่ 4.26	ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลาย PPCDA	
_	เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค	
	นาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการ	
	กระตุ้นจาก (ก) เอทานอล (ข) ไอโซโพรพานอล	79
รูปที่ 4.27	้ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสาร	
_	ละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	
	ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการกระตุ้นจาก (ก) เอทานอล	
	(ข) ไอโซโพรพานอล	79
_ิ ูรูปที่ 4.28	s (ก) – (ข) สเปกตราการดูดกลื่นแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA	
	เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.%	
	ตามลำดับ และ (ค) สีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ เมื่อผ่านการให้ความร้อนที่	
	อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C	82
รูปที่ 4.29	(n) – (ข) สเปกตราการดูดกลื่นแสงของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล	
_	กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.%	
	ตามลำดับ และ (ค) สีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วง	
	อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 160 °C	82
รูปที่ 4.30	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน	
	ของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อผ่านการให้ความ	
	ร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 160 °C	83
รูปที่ 4.31	(ก) – (ข) สเปกตราการดูดกลื่นแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA	
	เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.%	
	ตามลำดับ และ (ค) สีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ เมื่อทำการเพิ่มค่าความ	
	เป็นเบส	84
รูปที่ 4.32	! (ก) – (ข) สเปกตราการดูดกลื่นแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA	
	เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.%	
	ตามลำดับ และ (ค) สีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ	
	เอทานอลและไอโซโพรพานอล	85

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันนี้ได้มีการคิดค้นนวัตกรรมที่เกี่ยวข้องกับนาโนเทคโนโลยีขึ้นอย่างมากมายเพื่อ เพิ่มความสะดวกสบายและความปลอดภัยในการใช้งานให้แก่ผู้บริโภค หนึ่งในนวัตกรรมที่ น่าสนใจและเป็นประโยชน์ต่อผู้บริโภคเป็นอย่างมากคือการพัฒนาเซนเซอร์ระดับโมเลกุลที่มี ประสิทธิภาพโดยใช้คอนจูเกตพอลิเมอร์เป็นวัสดุตรวจวัด (sensing materials)⁽¹⁻²⁾ เนื่องจากวัสดุ ชนิดนี้มีความสามารถในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงของสิ่งแวดล้อมโดยรอบที่เข้ามา กระตุ้นได้เป็นอย่างดี จึงมีตัวอย่างการนำมาใช้เป็นวัสดุตรวจวัดสารเคมีหรือโมเลกุลชีวภาพที่มี ความเป็นพิษ เช่น เชื้อไวรัส และแบคทีเรีย Escherichia coli เป็นต้น โดยวัสดุหนึ่งที่น่าสนใจใน กลุ่มนี้คือพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล ซึ่งเป็นอนุภาคในระดับนาโนเมตรของสารในกลุ่มคอนจูเกตพอ ลิเมอร์ที่สามารถเตรียมได้ง่ายในน้ำและทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันได้ง่ายโดยการฉาย แสงยูวี สมบัติเด่นของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ทำให้มีการนำมาใช้ในงานต่างๆ มากมายคือ ความสามารถในการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินไปเป็นสีแดงเมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกันหรือ เกิดการจับกับสารบางชนิด ยกตัวอย่างเช่น เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่า ความเป็นกรด-เบส หรือเติมสารบางชนิดเข้าไปในระบบ⁽³⁾ ซึ่งจากสมบัติดังกล่าวนี้ทำให้ นักวิทยาศาสตร์มีแนวคิดที่จะนำพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลมาประยุกต์เป็นเซนเซอร์เพื่อตรวจวัด อุณหภูมิ สารเคมี และสารชีวภาพต่างๆ ที่สนใจ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาเพื่อพัฒนาสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลให้มี ความสามารถในการตอบสนองต่อสิ่งแวดล้อมที่เข้ามากระตุ้นในระดับที่แตกต่างออกไป เช่น เกิด การเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิ และ/หรือค่าความเป็นกรด-เบสที่สูงขึ้นหรือต่ำลง หรือตอบสนองต่อ ปริมาณตัวทำละลายแตกต่างไปจากพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล เป็นต้น ซึ่งพบว่าวิธีการหนึ่งที่มี ประสิทธิภาพในการปรับปรุงสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลสามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยน โครงสร้างทางเคมีของโซ่ข้างของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล⁽⁴⁻⁵⁾ ซึ่งจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของ สายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกต จึงทำให้สถานะของอิเล็กตรอนและการดูดกลืนแสง เกิดการเปลี่ยนแปลง และส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีขึ้นในระดับที่แตกต่างกันไป อย่างไรก็ตาม ้วิธีการนี้มีความซับซ้อนในการสังเคราะห์สารเป็นอย่างมากและจำเป็นต้องใช้สารเคมีตั้งต้นที่มี ราคาแพงอีกด้วย

การเตรียมพอลิไดแอเซทิลีนในรูปของวัสดุเชิงประกอบเป็นอีกวิธีการหนึ่งในการพัฒนา สมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเพื่อใช้งานเป็นเซนเซอร์ระดับโมเลกุลให้มีการตอบสนองต่อสิ่ง กระตุ้นในระดับที่แตกต่างออกไปซึ่งสามารถทำได้โดยการเติมอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ เพื่อให้เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบขึ้น ตัวอย่างงานวิจัยที่ผ่านมา ได้แก่ การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ของพอลิไดแอเซทิลีนและอนุภาคนาโนของซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO₂)⁽⁶⁾ โดยอนุภาคนาโนของ ซิลิกอนไดออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นเทมเพล็ต (template) เพื่อช่วยปรับปรุงความสามารถในการ จัดเรียงตัวได้เองของโมเลกุลไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ ซึ่งวิธีการนี้สามารถเตรียมขึ้นได้ง่าย รวดเร็ว และสารเคมีที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมีราคาไม่แพงมากอีกด้วย

การเติมอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์เพื่อให้เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีน กับอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ นอกจากจะช่วยพัฒนาความสามารถในการจัดเรียงตัวได้เอง ของโมเลกุลไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์แล้ว สมบัติเด่นของโลหะออกไซด์ที่เลือกใช้ยังช่วยในการ ปรับปรุงสมบัติของวัสดุเชิงประกอบให้เป็นไปตามต้องการได้อีกด้วย ตัวอย่างของอนุภาคนาโน ของโลหะออกไซด์ที่มีความน่าสนใจ อย่างเช่น อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ (ZnO)⁽⁷⁾ และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)⁽⁸⁾ ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติที่ดีในด้านการดูดซับรังสียูวี และอนุภาคนาโน ของเหล็กออกไซด์ (TiO₂)⁽⁸⁾ ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติที่ดีในด้านการดูดซับรังสียูวี และอนุภาคนาโน ของเหล็กออกไซด์ เช่น แมกนีไทต์ (Fe₃O₄)⁽⁹⁾ ที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก เป็นต้น อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่ผ่านมายังไม่พบการเตรียมวัสดุเชิงประกอบของพอลิไดแอเซทิลีน เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ดังกล่าวข้างต้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาวิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของพอลิไดแอเซทิลีนและซิงค์ออกไซด์ และทำการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้เมื่อได้รับการรบกวนจาก สิ่งกระตุ้นภายนอก ได้แก่ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย ซึ่ง คาดว่าวัสดุเชิงประกอบชนิดใหม่ที่เตรียมได้จะมีสมบัติการตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นภายนอกที่ แตกต่างไปจากพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ไม่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ และ นำไปสู่การพัฒนาสมบัติในการตรวจวัดของวัสดุในกลุ่มนี้ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

 เพื่อเตรียมและศึกษาสมบัติเชิงแสงของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่มีอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์เป็นแกน

 เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่มีอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์เป็นแกน เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

 เตรียมและศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงแสงของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็นแกน โดยเปรียบเทียบกับสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ ไม่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ

 ศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ ออกไซด์เป็นแกน เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก โดยเปรียบเทียบกับพฤติกรรมของ พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ไม่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็นแกนซึ่ง มีสมบัติเหมาะสมสำหรับประยุกต์ในเทคโนโลยีการตรวจวัด

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล (Polydiacetylene Vesicles)

พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเป็นอนุภาคในระดับนาโนเมตรของสารในกลุ่มคอนจูเกตพอลิ เมอร์ (conjugated polymers) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งมีสมบัติเด่นคือมีความสามารถในการ เปลี่ยนสีได้เมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกันหรือเกิดการจับกับสารบางชนิด ยกตัวอย่างเช่น เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่า ความเป็นกรด-เบส ดังแสดงในรูปที่ 2.2 นอกจากนี้ยัง เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หรือเติมสารบางชนิดเข้าไปในระบบ⁽¹⁰⁾ ซึ่งจาก สมบัตินี้ทำให้นักวิทยาศาสตร์มีแนวคิดที่จะนำพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลมาประยุกต์เป็นเซนเซอร์ เพื่อตรวจวัดโมเลกุลเป้าหมายที่สำคัญในงานทางด้านชีววิทยา สิ่งแวดล้อม และเคมี



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล⁽¹⁰⁾



รูปที่ 2.2 การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อได้รับการกระตุ้นจากความเป็นกรด-เบส

คอนจูเกตพอลิเมอร์ เป็นวัสดุที่มีความน่าดึงดูดใจในการนำมาใช้เป็นวัสดุตรวจวัดต่างๆ เพราะมีสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าที่น่าสนใจ เนื่องจากอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ภายใน โครงสร้างได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในสมบัติการดูดกลืนแสง การเปล่งแสง และรีดอกซ์ ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่มีความไวต่อการรบกวนจากสิ่งแวดล้อมต่างๆ จึงทำให้สามารถนำมา ประยุกต์เป็นวัสดุตรวจวัดที่มีประสิทธิภาพได้เป็นอย่างดี

คอนจูเกตพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นวัสดุตรวจวัดมีมากมายหลายชนิด⁽¹¹⁾ เช่น พอลิไทโอฟีน (polythiophenes) พอลิแอนิลีน (polyanilines) พอลิฟีนิลีน (polyphenylenes) พอลิฟีนิลีนเอทิลนิ ลีน (polyphenylene ethynylenes) พอลิแอเซทิลีน (polyacetylenes) และ พอลิไดแอเซทิลีน (polydiacetylene) แต่พอลิไดแอเซทิลีนเป็นคอนจูเกตพอลิเมอร์ที่มีความน่าดึงดูดใจในการ นำมาใช้เป็นวัสดุตรวจวัดเป็นอย่างมาก เนื่องจากพอลิไดแอเซทิลีนแสดงสมบัติทางด้านโครงสร้าง และสมบัติทางแสงที่น่าสนใจซึ่งแตกต่างจากคอนจูเกตพอลิเมอร์ตัวอื่นๆ⁽¹²⁾ ได้แก่

 พอลิไดแอเซทิลีนสามารถเตรียมได้จากไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่สามารถเกิดการ จัดเรียงตัวเองของโมเลกุลให้ประกอบเข้ากันได้เอง ดังแสดงในรูปที่ 2.3

 พอลิไดแอเซทิลีนสามารถเกิดขึ้นได้โดยการฉายรังสียูวีหรือแกมมา ของไดแอเซทิลีน โดยไม่จำเป็นต้องมี ตัวเริ่มต้น (initiator) หรือ ตัวเร่งอันตรกิริยา (catalyst) ทางเคมี ดังนั้นพอลิได แอเซทิลีนที่ได้จึงไม่มีการปนเปื้อนจากผลิตผลพลอยได้ที่ไม่ต้องการ

3. พอลิไดแอเซทิลีนสามารถเตรียมได้ง่ายในน้ำในรูปของไลโพโซม (liposomes) หรือเวลิ เคิล ซึ่งทำให้สามารถนำมาใช้เป็นเมทริกซ์สำหรับไบโอเซนเซอร์ ซึ่งโดยปกติแล้วการสังเคราะห์ คอนจูเกตพอลิเมอร์ที่สามารถละลายหรือเข้ากันได้กับน้ำนั้น จะต้องอาศัยขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ ยุ่งยากและยาวนาน เนื่องจากได้รับอิทธิพลจากหมู่ฟังก์ชันของโซ่ข้าง (side chain) ที่มีความเป็น ขัวเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ดังนั้น พอลิไดแอเซทิลีนจึงมีความน่าดึงดูดใจเป็นอย่างมากเพราะสามารถ เตรียมได้อย่างง่ายในน้ำ

4. พอลิไดแอเซทิลีนมีสมบัติพิเศษด้านการเปลี่ยนสี โดยสามารถเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินซึ่งมี ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 nm ไปเป็นสีแดงซึ่งมีค่าการดูดกลืนแสง สูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 nm เมื่อได้รับการตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นต่างๆ เช่น ความ ร้อน ความเป็นกรด-เบส ตัวทำละลายอินทรีย์ ความเค้นเชิงกล และ อันตรกิริยาของลิแกนด์กับ ตัวรับ (ligand-receptor) เป็นต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.4 (ก) ซึ่งสมบัติข้อนี้ถือเป็นสมบัติเด่นที่ทำให้ พอลิไดแอเซทิลีนเป็นที่สนใจนำมาประยุกต์เป็นเซนเซอร์เพื่อตรวจวัดสารต่างๆ 5. พอลิไดแอเซทิลีนมีสมบัติด้านฟลูออเรสเซนซ์ โดยพอลิไดแอเซทิลีนจะไม่ปรากฏสมบัติ ฟลูออเรสเซนซ์ในเฟสสีน้ำเงิน แต่จะปรากฏสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ในเฟสสีแดง ดังแสดงในรูปที่ 2.4
(ข) ซึ่งการเปลี่ยนเฟสจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงนี้ สามารถตรวจสอบได้อย่างง่ายโดยใช้ fluorescence microscopy จากสมบัติด้านฟลูออเรสเซนซ์นี้ จึงทำให้สามารถใช้ในการตรวจติดตามอุณหภูมิ ภายใน microchannel ได้ โดยไม่จำเป็นต้องใช้เทอร์มอคัปเปิล



Blue-Phase

Red-Phase

รูปที่ 2.4 การเปลี่ยนแปลงสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเมื่อได้รับการกระตุ้นจากสิ่งแวดล้อม (ก) การเปลี่ยนสี และ (ข) ฟลูออเรสเซนซ์⁽¹⁴⁾

พอลิไดแอเซทิลีนสามารถเตรียมได้จากการเกิดพอลิเมอไรเซชันของไดแอเซทิลีนมอนอ เมอร์เมื่อได้รับแสงยูวีภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ซึ่งไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ต่างชนิดกัน จะมี ความสามารถในการรวมตัวกับน้ำจนเกิดเป็นลักษณะเวสิเคิลได้ต่างกัน นอกจากนี้ยังมี ความสามารถในการเกิดพอลิเมอร์แตกต่างกันไปด้วย โดยจะสามารถสังเกตกระบวนการพอลิเมอ ไรเซชันที่เกิดขึ้นได้ จากการพิจารณาการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยเวสิเคิลหลังจากทำการฉาย แสงยูวี ซึ่งโครงสร้างของไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ ความสามารถในการรวมตัวกับน้ำ รวมถึงสีของสารแขวนลอยเวสิเคิลเมื่อเกิดพอลิเมอร์ขึ้น แสดงในตารางที่ 2.1 **ตารางที่ 2.1** โครงสร้างของไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ชนิดต่างๆ การเกิดไฮเดรชัน และสีของสาร แขวนลอยเวสิเคิลเมื่อเกิดพอลิเมอร์ขึ้น โดย Y แสดงถึงการเกิดไฮเดรชัน และ N แสดงถึงไม่เกิดไฮ เดรชัน หรือ ไม่เกิดพอลิเมอร์ขึ้น⁽¹⁵⁾

Diacetylene Linid Structure	Hydration	Polymer
		Formation
но	Y	Blue
	Y	Blue
	Y	Purple
но	Y	Orange
	Y	Purple
$H_{N} \sim 0 \sim 0 \sim 0 \sim N_{H}$	Y	Purple
сн,о	Y	Red
	Y	N
0,N N H H H N O N O N O N O N O N O N O N	Y	Black
	Y	Red
	Ν	Ν
HO CH HO LO AC O HO CH O HO OH N S N N HO OH OH OH H	Y	N
HO HO COOH ANH HO N HO N HO N HO N HO N HO N HO	Y	Ν
	Y	N

สำหรับในงานวิจัยนี้เลือกใช้สารตั้งต้นคือ 10,12-เพนตะโคซะไดอายน์โนอิกแอซิด (PCDA) มีสูตรโมเลกุลคือ C₂₅H₄₂O₂ ซึ่งเป็นหนึ่งในไดแอเซทิลีนลิปิดที่ได้รับความนิยมและสนใจ นำมาใช้ในงานต่างๆอย่างมาก จากโครงสร้างของ PCDA ดังแสดงในรูปที่ 2.5 จะพบว่ามีหมู่ไดแอ เซทิลีนซึ่งประกอบด้วยพันธะสาม 2 พันธะ อยู่ที่ตำแหน่ง 10 และ 12 ของโครงสร้าง บริเวณส่วน หางของโครงสร้างที่เป็นสายโซ่แอลคิลจะมีสมบัติไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) ซึ่งไม่ชอบน้ำ และที่ บริเวณส่วนหัวของโครงสร้างจะมีหมู่ฟังก์ชัน คาร์บอกซิล (-COOH) ซึ่งแสดงความมีขั้วอยู่ ทำให้ สามารถรวมตัวเข้ากับน้ำได้หรือมีสมบัติไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) จึงทำให้สามารถเตรียม PCDA ให้อยู่ในรูปของเวสิเคิลซึ่งกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในน้ำได้ง่ายโดยใช้กระบวนการอัลตราโซนิกส์ ซึ่งมีความเหมาะสมอย่างมากที่จะนำไปใช้เป็นเซนเซอร์ระดับโมเลกุล เนื่องจากโดยส่วนใหญ่แล้ว โมเลกุลเป้าหมายที่ต้องการตรวจวัดในงานทางด้านชีววิทยา เช่น โปรตีน คาร์โบไฮเดรต และ นิวคลีอิกแอซิด เป็นต้น จะสามารถละลายได้ในน้ำเท่านั้น ดังนั้น ความสามารถในการละลายน้ำ (water solubility) หรือ สภาพเข้ากันได้กับน้ำ (water compatibility) จึงเป็นเกณฑ์สำคัญที่ใช้ใน การออกแบบ คอนจูเกตพอลิเมอร์เซนเซอร์ (conjugated polymer sensors)



รูปที่ 2.5 โครงสร้างโมเลกุลของ 10,12-เพนตะโคซะไดอายน์โนอิกแอซิด (PCDA)⁽¹⁶⁾

2.2 ซึ่งค์ออกไซด์

ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)⁽¹⁷⁾ เป็นสารประกอบอนินทรีย์ โดยเป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะ สังกะสี (Zn) มีมวลโมเลกุล 81.408 กรัม เป็นแอมโฟเทอริกออกไซด์ (amphoteric oxide) คือ สามารถทำหน้าที่ได้ทั้งกรดและเบส แทบจะไม่ละลายน้ำและแอลกอออล์ รูปผลึกของซิงค์ออกไซด์ แบ่งออกได้เป็น 3 ชนิด ดังต่อไปนี้

1. เฮกซะโกนอล เวิร์ทไซด์ (hexagonal wurtzite) เป็นโครงสร้างที่มีความเสถียรมากที่สุด ที่สภาวะปกติ จึงเป็นรูปแบบที่พบมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.6

 คิวบิก ซิงค์เบลน (cubic zincblend) เป็นรูปแบบที่สามารถสร้างขึ้นโดยการปลูกซิงค์ ออกไซด์ขึ้นบนซับสเตรตด้วยโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก

3. คิวบิก ร็อกซอล์ท (cubic rocksalt) จะพบได้ที่ความดันสูงประมาณ 10 จิกะปาสกาล (GPa) เท่านั้น



รูปที่ 2.6 รูปผลึกของซิงค์ออกไซด์ที่พบมากที่สุด⁽¹⁸⁾

ซิงค์ออกไซด์ เป็นวัสดุที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ มีสมบัติทางไฟฟ้า (electronic) และ ทางแสง (photonic) ที่ยอดเยี่ยม และมีสมบัติเด่นต่างๆมากมาย⁽¹⁹⁻²⁰⁾ เช่น มีช่องว่างแถบ (bandgap) กว้างโดยกว้างประมาณ 3.37 อิเล็กตรอนโวลต์ มีความโปร่งใสสูง อิเล็กตรอนโมบิลิตี สูง มีสมบัติการเปล่งแสง (luminescence) ที่อุณหภูมิห้องที่ดี และมีสมบัติด้านเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) ที่ดีอีกด้วย เนื่องจากคุณสมบัติต่างๆเหล่านี้ ซิงค์ออกไซด์จึงมีความน่าดึงดูดใจ เป็นอย่างมากที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ เช่น เซนเซอร์ (sensors) เซลล์แสงอาทิตย์ (solar cells) อุปกรณ์เพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric devices) ทำฟิล์มบางทรานซิสเตอร์ และ ไดโอดเปล่งแสง (light-emitting diodes) นอกจากนี้ยังนำมาประยุกต์ใช้ในนวัตกรรมใหม่ๆเช่น ใช้ เป็นอิเล็กโทรดโปร่งใส (transparent electrodes) ในจอภาพผลึกเหลว (liquid crystal display) และในวินโดร์สประหยัดพลังงาน (energy-saving windows) เป็นต้น

สมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ของชิงค์ออกไซด์ สามารถ ทำให้เกิดขึ้นได้ง่าย โดยการแทนที่สังกะสีด้วยธาตุในหมู่ 3 เช่น อะลูมิเนียม แกลเลียม และ อินเดียม หรือโดยการแทนที่ออกซิเจนด้วยธาตุหมู่ 7 เช่น คลอรีน หรือ ไอโอดีน ทำให้มี ความสามารถในการนำไฟฟ้า เนื่องจากสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจะมีอิเล็กตรอนที่เกินมาในโครงสร้าง หรือเรียกว่า ดอนเนอร์ (donor) ซึ่งอิเล็กตรอนจะถูกดึงดูดไว้ด้วยแรง electrostatic อย่างอ่อนๆ มี ระดับพลังงานอยู่ใน ช่องว่างแถบ และอยู่ใกล้กับชั้นของแถบการนำ (conduction band) เมื่อเกิด การกระตุ้นด้วยแสงหรือความร้อน อิเล็กตรอนที่เกินมาจะกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระขึ้นไปอยู่ใน ชั้นของแถบการนำ ทำให้ไม่เกิดโฮล (hole) ในแถบเวเลนซ์ การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระที่ เกิดขึ้นส่งผลให้เกิดการนำไฟฟ้าขึ้นในวัสดุได้นั้นเอง นอกจากซิงค์ออกไซด์จะมีสมบัติความเป็นสารกึ่งตัวนำที่ดีแล้ว ยังมีสมบัติที่ดีในด้านอื่นๆ อีกมากมาย ได้แก่ มีดัชนีการหักเหแสงที่สูง มีค่าความจุความร้อนและสภาพการนำความร้อนสูง การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ มีอุณหภูมิการหลอมเหลวสูง มีความเสถียรทางเคมี (chemical stability) สูง มีสมบัติในการยับยั้งแบคทีเรียที่ดี นอกจากฆ่าแบคทีเรียแล้วยังช่วย ป้องกันและยับยั้งการแบ่งเซลล์ของแบคทีเรีย ด้วยเหตุผลนี้ ซิงค์ออกไซด์จึงเป็นหนึ่งในสารที่ สำคัญในการใช้เป็นยาต้านแบคทีเรีย มีสมบัติในการป้องกันรังสียูวีที่ดี โดยสามารถป้องกันได้ทั้ง รังสียูวีเอ (UV-A) ที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320 ถึง 400 นาโนเมตร และรังสียูวีบี (UV-B) ที่ความ ยาวคลื่น 280 ถึง 320 นาโนเมตร ดังนั้นซิงค์ออกไซด์จึงถูกใช้เป็นส่วนผสมในสารกันแดด โดยที่ ซิงค์ออกไซด์จะไม่เกิดการดูดกลืนเข้าไปในผิวหนัง นอกจากนี้ผงซิงค์ออกไซด์มักถูกใช้เป็นสารตัว เติม (additive) ลงในวัสดุและผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น พลาสติก แก้ว ซีเมนต์ ยาง สารหล่อลื่น สี กาว อาหาร แบตเตอรี่ เป็นต้น จากสมบัติต่างๆเหล่านี้จึงทำให้มีการนำผงซิงค์ออกไซด์ไปใช้ประโยชน์ ในงานต่างๆ มากมาย เช่น นำชิงค์ออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ในไบโอเซนเซอร์ เนื่องจากซิงค์ออกไซด์มี ความเข้ากันได้ทางชีววิทยา (biocompatibility) ที่สูง ไม่มีความเป็นพิษต่อร่างกาย และมีจล ศาสตร์ในการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่เร็ว ดังนั้นจึงมีการนำซิงค์ออกไซด์มาใช้เป็นเมมเบรนที่มีการ เลียนแบบโครงสร้างในธรรมชาติ (biomimic membrane) เพื่อปรับปรุงสมบัติของสารซีวโมเลกุล

2.3 การเตรียมพอลิ (10,12-เพนตะโคซะไดอายน์โนอิกแอซิด) (PPCDA) เวสิเคิล และ วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียม PPCDA เวสิเคิล คือ PCDA ซึ่งเป็นไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่ มีสมบัติแอมฟิฟิลิก โดยส่วนปลายของโซ่ข้าง (side chain) ด้านหนึ่งซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลอยู่จะ แสดงสมบัติไฮโดรฟิลิก ส่วนโซ่ข้างอีกด้านหนึ่งที่เป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน จะแสดงสมบัติไฮโดรโฟ บิก จึงทำให้สามารถเตรียม PCDA ให้มีรูปร่างของโครงสร้างเป็นเวลิเคิลในน้ำได้

เวสิเคิลเป็นโครงสร้างซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลแอมฟิฟิลิก 2 ชั้น จัดเรียงตัวล้อมรอบเป็น ลักษณะกลม ซึ่งลักษณะเวสิเคิลนี้จะเกิดขึ้นเมื่อโมเลกุลแอมฟิฟิลิกเกิดการรวมตัวกับน้ำ โดย อาศัยกระบวนการอัลตราโซนิกส์ (sonication) หรือการฉีดตัวทำละลาย (solvent injection) หรือ การเขย่า (shaking) เข้าร่วมด้วย จึงจะทำให้เกิดลักษณะเวสิเคิลขึ้นมาได้ โดยปลายด้านหนึ่งของ โมเลกุลแอมฟิฟิลิกซึ่งมีขั้วจะแสดงสมบัติไฮโดรฟิลิก ทำให้สามารถรวมเข้ากันกับน้ำได้ ส่วนที่ ปลายอีกด้านหนึ่งซึ่งไม่มีขั้วจะแสดงสมบัติไฮโดรโฟบิก จึงทำให้โมเลกุลแอมฟิฟิลิกหันปลายด้านที่ ไม่มีขั้วเข้าหากันโดยอัตโนมัติและหันปลายอีกด้านที่มีขั้วเข้าสัมผัสกับโมเลกุลของน้ำ เมื่อนำ PCDA ผสมกับน้ำ โดยมีการอัลตราโซนิกส์ที่อุณหภูมิ 75 ถึง 80 องศาเซลเซียส ร่วมด้วย จะทำให้ PCDA มอนอเมอร์ที่เกาะตัวรวมกันเกิดการแตกออกเป็นโมเลกุลเดี่ยวและ กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในน้ำ จากนั้นเมื่อนำไปแช่เย็น จะเกิด PCDA เวสิเคิลขึ้นมา และเมื่อทำ การฉายแสงยูวีภายใต้สภาวะที่เหมาะสมจะเกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันได้ PPCDA ขึ้น โดย PPCDA เวสิเคิลที่เตรียมได้จะปรากฏเป็นสีน้ำเงิน ซึ่งขั้นตอนการเกิด PPCDA เวสิเคิล แสดงดังรูป ที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การเตรียมพอลิ (10,12-เพนตะโคซะไดอายน์โนอิกแอซิด) (PPCDA) เวสิเคิล โดยใช้ PCDA เป็นสารตั้งต้น⁽²¹⁾

วัสดุเซิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์สามารถเตรียมขึ้นได้ ง่าย โดยนำผงซิงค์ออกไซด์ผสมกับน้ำและนำไปอัลตราโซนิกส์ด้วยโพรบ (probe) เพื่อให้เกิดการ กระจายตัวที่ดีก่อนที่จะผสมกับ PCDA แล้วทำการอัลตราโซนิกส์ที่อุณหภูมิ 75 ถึง 80 องศา เซลเซียส เพื่อให้เกิดวัสดุเชิงประกอบ PCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ขึ้น โดยจะ เกิดการจัดเรียงตัวได้เองของโมเลกุล PCDA บนผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เนื่องจาก เกิดแรงดึงดูดทางไฟฟ้า (ionic interaction) และพันธะไฮโดรเจน ทำให้ PCDA สามารถยึดเกาะอยู่ บนผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ได้ และเมื่อทำการฉายแสงยูวีภายใต้สภาวะที่เหมาะสม PCDA จะเกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันขึ้น และได้วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค นาโนของซิงค์ออกไซด์ในที่สุด

2.4 สมบัติการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล

จุดเด่นหนึ่งของพอลิไดแอเซทิลีนที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างมากคือ สมบัติเรื่องสี และ การเปลี่ยนสีของวัสดุ พลังงานการกระตุ้นของอิเล็กตรอนซึ่งจะส่งผลให้เกิดสีของพอลิไดแอเซทิลีน นั้น ขึ้นอยู่กับปัจจัยมากมาย อาทิ สภาพการเกาะตัวตั้งต้นของมอนอเมอร์ การได้รับการรบกวน จากสิ่งกระตุ้นภายนอกต่างๆ เช่น ความร้อน ความเค้นเชิงกล ความเป็นกรด-เบส หรือตัวทำ ละลาย เป็นต้น สิ่งต่างๆเหล่านี้ล้วนส่งผลต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุทั้งสิ้น โดยปกติแล้วเมื่อพอลิได แอเซทิลีนเวสิเคิลได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นต่างๆ จะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง โดยจะมีค่าการดูดกลืนแสงที่มากที่สุดของรูปแบบสีน้ำเงิน (blue form) อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 620 ถึง 640 นาโนเมตร และรูปแบบสีแดง (red form) ในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโน เมตร ดังนั้นเพื่อให้ง่ายต่อการประเมินค่าการเปลี่ยนแปลงสี จึงมีการให้คำจำกัดความของการ ตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นในการเปลี่ยนสี (colorimetric response) เป็นเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง ของรูปแบบสีน้้าเงินไปเป็นรูปแบบสีแดง (%CR) โดยสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้⁽¹⁵⁾

เมื่อ

PB_o คือ เปอร์เซ็นต์สีน้ำเงินเริ่มต้น

A_{blue} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่มากที่สุดในช่วงความยาวคลื่นของรูปแบบสีน้ำเงิน
A_{red} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่มากที่สุดในช่วงความยาวคลื่นของรูปแบบสีแดง

กลไกในการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นเป็นผลมาจากโครงรูปโซ่หลัก ของคอนจูเกตพอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงเช่น เกิดการรวมกลุ่มกันของโซ่ข้าง ทิศทางการเรียง ตัวเปลี่ยนแปลงไป เป็นต้น จึงทำให้เกิดความเค้นที่สายโซ่หลักและส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลง โครงรูปขึ้น ดังนั้นจึงทำให้สถานะของอิเล็กตรอน (electronic states) และการดูดกลืนแสงเกิดการ เปลี่ยนแปลงส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น ซึ่งความแตกต่างของพอลิไดแอเซทิลีนที่เป็นเฟสสีน้ำเงิน และเฟสสีแดงอยู่ที่ความแตกต่างของโครงรูปโซ่หลัก หรือ ความแตกต่างจากผลของ head groups เช่น ส่งผลให้เกิดการบิดของพันธะ ทำให้มุมพันธะของออร์บิทัลพี (p-orbitals) เกิดการ เปลี่ยนแปลง การเติมอนุภาคระดับนาโนเข้าไปในระบบเพื่อทำให้เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบขึ้น อาจทำให้ โครงรูปโซ่หลักของคอนจูเกตพอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ไม่มี อนุภาคระดับนาโนอยู่ในระบบ เช่น โซ่ข้างของพอลิไดแอเซทิลีนเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็น ระเบียบมากขึ้นหรือน้อยลง ทำให้อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นที่โซ่ข้างเกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากมี อนุภาคระดับนาโนซึ่งทำหน้าที่เสมือนเป็นซับสเตรตให้ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์มายึดเกาะอยู่ที่ผิว จึงส่งผลต่อโครงรูปโซ่หลักของพอลิไดแอเซทิลีน เช่น ระยะคอนจูเกต (conjugation length) เพิ่มขึ้นหรือลดลง ทำให้สมบัติการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลง นำไปสู่การเปลี่ยนสีในระดับที่ แตกต่างจากพอลิไดแอเซทิลีนที่บริสุทธิ์

2.4.1. การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อได้รับการรบกวนจากความ ร้อน

ในบรรดาสิ่งกระตุ้นต่างๆ ที่จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลนั้น พบว่า การเปลี่ยนสีเนื่องจากได้รับอิทธิพลจากความร้อนมีความน่าสนใจและมีการศึกษาอย่าง ละเอียดถี่ถ้วน ซึ่งการเปลี่ยนสีเนื่องจากความร้อนของพอลิไดแอเซทิลีนโดยส่วนมากมักจะเป็น กระบวนการผันกลับไม่ได้ อย่างเช่น PPCDA ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แต่ยังมีพอลิไดแอเซทิลีนบางชนิดที่ สามารถเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เช่นกัน

สำหรับกลไกการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อได้รับอิทธิพล จากความร้อน⁽²²⁾ อันตรกิริยาที่ head groups เช่น การเกิดพันธะไฮโดรเจนเชื่อมระหว่าง head groups ที่อยู่ติดกัน มีบทบาทสำคัญในการควบคุมการจัดเรียงตัวของโมเลกุลของสายโซ่เมทิลีน ของพอลิไดแอเซทิลีน ซึ่งอาจเกิดการจัดเรียงตัวอย่างบิดเบี้ยวผิดรูปขึ้นได้ในระหว่างที่เกิด กระบวนการพอลิเมอไรเซซัน จึงส่งผลให้เกิดความเครียดเชิงกลขึ้นมา ซึ่งพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อม ระหว่าง head groups ที่อยู่ติดกันของพอลิไดแอเซทิลีนค่อนข้างอ่อน ดังนั้นเมื่อพอลิไดแอเซทิลีน ได้รับการกระตุ้นจากความร้อนที่อุณหภูมิสูง จะมีการปลดปล่อยความเครียดเชิงกลออกมาและทำ ให้พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups เกิดการแตกออก ส่งผลให้ออร์บิทัลพีที่สายโช่ หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตเกิดการบิดตัว ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ก) ระยะคอนจูเกตจึง ลดลง ทำให้สถานะของอิเล็กตรอนและการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยแถบเวเลนซ์ (valence band) จะต่ำลง และช่องว่าง π-π* กว้างขึ้น ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอ เซทิลีนเวสิเคิลจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง

กลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนแบบผันกลับได้ เมื่อได้รับการกระตุ้นจากความ ร้อน⁽²²⁾ เช่น พอลิไดแอเซทิลีนที่สร้างขึ้นจากไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 เกิด เนื่องจากอันตรกิริยาที่ head groups มีความแข็งแรงมาก พันธะไฮโดรเจนที่ head groups ยังคง ไม่แตกออกแม้จะได้รับการกระตุ้นจากความร้อนที่อุณหภูมิสูงก็ตาม โดยเมื่อมีการให้ความร้อน จนถึงอุณหภูมิหนึ่งซึ่งสารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วง ความเครียด เชิงกลที่โซ่ข้างจะถูกปลดปล่อยออกมา เป็นสาเหตุให้การจัดเรียงตัวของออร์บิทัลพีที่สายโซ่หลักที่ มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตเกิดการบิดตัวไปบางส่วน และเมื่อมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ สูงขึ้น พบว่ามีออร์บิทัลพีที่เกิดการบิดตัวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความยาวของสายโซ่หลักที่มีโครงสร้าง เป็นแบบคอนจูเกตลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (ข) จึงทำให้สถานะของอิเล็กตรอนและการดูดกลืน แสงเกิดการเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้สารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเปลี่ยนเป็นสีแดงโดยไม่เกิดการ แตกออกของพันธะไฮโดรเจนที่ head groups ขึ้น ความแตกต่างของพลังงานของพอลิไดแอเซ กิลีนในสถานะที่เป็นเฟสสีน้ำเงินและสีแดงจึงมีเพียงแค่เล็กน้อย ส่งผลให้พอลิไดแอเซทิลีน สามารถเปลี่ยนแฟลจากสีแดงกลับเป็นเฟสสีน้ำเงินได้ง่ายเมื่อไม่ได้รับการกระตุ้นจากความร้อน แล้ว



รูปที่ 2.8 กลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีน (ก) แบบผันกลับไม่ได้ (ข) แบบผันกลับได้ เมื่อ ได้รับการรบกวนจากความร้อน⁽²²⁾



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้⁽²²⁾

ปัจจัยพื้นฐานที่ส่งผลให้พอลิไดแอเซทิลีนมีความไวในการตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นทาง ความร้อน มี 3 ประการ⁽²²⁾ ได้แก่

 ตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันไดแอเซทิลีนและ head groups โดยพอลิไดแอเซทิลีนที่เตรียม ขึ้นจาก ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไดแอเซทิลีนอยู่ใกล้กับ head groups จะมีความ เสถียวในการเปลี่ยนสีต่ำกว่า เปลี่ยนสีได้ไวกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิไดแอเซทิลีนที่เตรียมขึ้น จาก ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไดแอเซทิลีนอยู่ที่ช่วงกลางหรือใกล้ช่วงกลางของสายโซ่ แอลคิล

2. อันตรกิริยาที่ head groups ถ้าอันตรกิริยาที่ head groups แข็งแรง จะมีความไวใน การเปลี่ยนสีน้อยกว่า ยกตัวอย่างเช่น พอลิไดแอเซทิลีนที่เตรียมจากไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่หมู่ ฟังก์ชันที่ head groups ไม่มีหมู่เอไมด์ หรือ หมู่คาร์บอกซิล จะเกิดการเปลี่ยนสีได้ไวกว่า พอลิได แอเซทิลีนที่เตรียมจากไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่หมู่ฟังก์ชันที่ head groups มีหมู่คาร์บอกซิล หรือ หมู่เอไมด์ ตามลำดับ

 สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิไดแอเซทิลีน ซึ่งโดยปกติแล้ว พอลิไดแอเซทิลีนที่ เตรียมขึ้นที่อุณหภูมิสูงจะมีความเสถียรในการเปลี่ยนสีสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิไดแอเซ ทิลีนที่เตรียมที่อุณหภูมิต่ำ

นอกจากนี้การเติมอนุภาคระดับนาโนเพื่อให้เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบยังส่งผลต่ออันตร กิริยาที่ head groups ด้วย เช่น พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups ของพอลิไดแอเซทิ ลีนที่อยู่ติดกันมีความแข็งแรงมากขึ้นหรือน้อยลง ดังนั้นเมื่อได้รับอิทธิพลจากความร้อน พันธะ ไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups ก็จะเกิดการแตกออกยากหรือง่ายมากขึ้น ระดับการ ปลดปล่อยความเครียดเชิงกลในสายโซ่ก็จะแตกต่างออกไป ส่งผลต่อความยากง่ายในการบิดตัว ของออร์บิทัลพีที่สายโซ่หลัก และนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงระยะคอนจูเกต ทำให้การดูดกลืนแสง และการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนแปลงในระดับที่แตกต่างจากพอลิไดแอเซทิ ลีนที่บริสุทธิ์

2.4.2. การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อได้รับการรบกวนจากความ เป็นกรด-เบส

โครงสร้างของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลในน้ำเป็นแบบไบเลเยอร์ (bilayer) โดยมีหมู่คาร์ บอกซิล (–COOH) อยู่บริเวณผิวด้านนอกและด้านใน ซึ่งกลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีน เวสิเคิลเมื่อมีการเพิ่มค่าความเป็นกรด-เบส เกี่ยวข้องกับการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนที่หมู่คาร์ บอกซิล⁽²³⁾ จึงทำให้เกิดแรงผลักระหว่างคาร์บอกซิเลตไอออน (–COO) ที่อยู่ติดกัน จึงส่งผลให้เกิด ความไม่เป็นระเบียบของหมู่โซ่ข้าง (side chain) นำไปสู่การเปลี่ยนแปลงโครงรูปของสายโซ่หลักที่ มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตและทำให้ระยะคอนจูเกตลดลง ส่งผลต่อสถานะของอิเล็กตรอนและ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมเลกุลไปยังความยาวคลื่น ที่สั้นกว่า จึงปรากฏให้เห็นเป็นสารละลายสีแดงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.10 แต่การปรับค่าความเป็น กรด-เบสให้มีสภาพเป็นกรดจะไม่ส่งผลต่อสมบัติการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล



รูปที่ 2.10 กลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเมื่อทำการเพิ่มค่าความเป็นกรด-เบส⁽²³⁾

การเติมอนุภาคระดับนาโนเข้าไปในระบบคาดว่าจะส่งผลต่อความเป็นระเบียบของโซ่ข้าง และโครงรูปของสายโซ่หลัก ดังนั้นระยะคอนจูเกตจึงเกิดการเปลี่ยนแปลงแตกต่างจากกรณีของพอ ลิไดแอเซทิลีนที่บริสุทธิ์ เมื่อได้รับการรบกวนจากความเป็นกรด-เบส

2.4.3. การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อได้รับการรบกวนจากตัวทำ ละลาย

การเปลี่ยนสีขึ้นอยู่กับสภาพของตัวทำละลายนั้นและโครงสร้างของไดแอเซทิลีนมอนอ เมอร์ เมื่อใช้ตัวทำละลายหรือไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ต่างชนิดกันจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีใน ระดับที่แตกต่างกันไป การเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการรบกวนจากตัวทำละลายจะมีกลไกการเปลี่ยนสีที่ คล้ายคลึงกับเมื่อได้รับการรบกวนจากความเป็นเบส⁽¹⁰⁾ โดยพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลจะเกิดอันตร กิริยากับโมเลกุลของตัวทำละลายที่ผิวร่วม (interface) เช่นเดียวกัน จึงส่งผลให้พันธะไฮโดรเจนที่ เชื่อมระหว่างหมู่คาร์บอกซิลเกิดการแตกออก ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบขึ้นที่หมู่ โซ่ข้างและรบกวนความเป็นระนาบของสายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกต ทำให้ระยะ คอนจูเกตลดลง เป็นสาเหตุให้พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีแดงขึ้น ดังแสดงใน รูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเมื่อได้รับการรบกวนจากเอทานอล⁽¹⁰⁾

ในกรณีของการเตรียมวัสดุเชิงประกอบของพอลิไดแอเซทิลีนกับอนุภาคระดับนาโน อนุภาคระดับนาโนที่เติมเข้าไปในระบบจะส่งผลให้พอลิไดแอเซทิลีนเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของ ตัวทำละลายในระดับที่แตกต่างออกไปจากพอลิไดแอเซทิลีนที่ไม่มีการเติมอนุภาคระดับนาโน เช่น ทำให้พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่างหมู่คาร์บอกซิลเกิดการแตกออกยากหรือง่ายมากขึ้น ซึ่งจะ ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของโซ่ข้างและโครงรูปของสายโซ่หลัก เป็นสาเหตุให้วัสดุเชิงประกอบเกิด การเปลี่ยนสีในระดับที่แตกต่างจากพอลิไดแอเซทิลีนที่บริสุทธิ์

2.5 ฟิล์มพอลิไดแอเซทิลีน และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีนกับอนุภาค ระดับนาโน ที่ฝังตรึงในพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

เซนเซอร์ที่ทำจากพอลิไดแอเซทิลีนส่วนใหญ่มักจะเตรียมขึ้นในรูปของสารแขวนลอยในน้ำ (aqueous suspensions) หรือ ฟิล์มบางบนซับสเตรตของแข็ง (solid substrates) แต่ในปัจจุบันนี้ ได้มีการพัฒนาวิธีการใหม่ๆขึ้นมามากมายเพื่อที่จะปรับปรุงข้อจำกัดที่เกี่ยวกับการใช้เซนเซอร์ใน รูปของสารละลายหรือฟิล์ม ยกตัวอย่างเช่น การฝังตรึง (embedding) พอลิไดแอเซทิลีนนาโนเวสิ เคิลลงในเมทริกซ์ เช่น วัสดุโซล-เจล (sol-gel materials) คาร์โบไฮเดรต (carbohydrates) แผ่น เลเยอร์ดับเบิลไฮดรอกไซด์ (LDH) ระดับนาโน พอลิไวนิลไพร์โรลิโดน (polyvinylpyrrolidone) (PVP) และ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinylalcohol) (PVA) ซึ่งเซนเซอร์ที่มีการฝังตรึงพอลิไดแอ เซทิลีนหรือวัสดุเชิงประกอบของพอลิไดแอเซทิลีนลงไปในวัสดุต่างๆ เหล่านี้ จะมีความเสถียรเป็น เวลายาวนานกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเซนเซอร์ในรูปของสารละลาย

การใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นเมทริกซ์ มีข้อดีหลายประการดังนี้⁽²⁴⁾

- 1) มีสมบัติไฮโดรฟิลิกซึ่งทำให้สามารถรวมตัวเข้ากันกับโมเลกุลน้ำได้เป็นอย่างดี
- 2) เป็นไฮโดรเจลฟิล์ม ซึ่งมีความสามารถพิเศษในการดูดซับน้ำ
- 3) มีความสามารถในการละลายน้ำ ซึ่งนำไปสู่ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม
- 4) มีความเฉื่อยต่อโมเลกุลที่เข้ามาผสมด้วย

ฟิล์มพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลและวัสดุเชิงประกอบของพอลิไดแอเซทิลีนที่ฝังตรึงในพอลิ ไวนิลแอลกอฮอล์ สามารถเตรียมได้ง่ายโดยใช้กระบวนการผสมและทำให้แห้ง (mixing-drying)⁽²⁵⁾ โดยนำสารละลายสีน้ำเงินของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลหรือสารละลายวัสดุเชิงประกอบของพอลิ ไดแอเซทิลีนมาผสมกับสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในอัตราส่วนที่เท่ากัน จากนั้นเทใส่จาน เพาะเซื้อและตั้งทิ้งไว้ให้แห้ง ก็จะสามารถเตรียมฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีการฝังพอลิไดแอ เซทิลีนเวสิเคิลหรือวัสดุเชิงประกอบของพอลิไดแอเซทิลีนได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ฟิล์มพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ฝังตรึงในพอลิไวนิลแอลกอฮอล์⁽²⁵⁾

2.6 หลักการและเทคนิคในการวิเคราะห์

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคต่างๆ ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุที่เตรียมได้ดังต่อไปนี้ (1) UV-Vis spectroscopy โหมดการดูดกลืนแสง ใช้ในการศึกษาลักษณะรูปร่าง การจัดเรียงตัวของสาย โซ่พอลิเมอร์ในสารละลายและในฟิล์มวัสดุเซิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ (2) laser light scattering technique ใช้ในการวิเคราะห์ขนาดและการกระจาย ขนาดของอนุภาค (3) fourier transform Infrared spectroscopy ใช้ในการศึกษาการเกิดหมู่ ฟังก์ชันในวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ 4) electron microscopy ใช้ในการศึกษาขนาดอนุภาคและ โครงสร้างระดับจุลภาค และ (5) atomic force microscopy ใช้ในการศึกษาสัณฐานวิทยาของ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบระหว่างพอลิไดแอ เซทิลีนเวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยหลักการของเทคนิคดังกล่าวข้างต้นแสดง ดังต่อไปนี้

2.6.1. อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-VIS Absorption Spectroscopy)

อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี⁽²⁶⁻²⁹⁾ เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่อาศัยหลักการ ดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงยูวีและวิสิเบิลของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะเป็น สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี ที่สามารถดูดกลืนแสง ในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ โดยอาศัยหลักการพื้นฐานคือ เมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วย แสงในช่วงรังสียูวีหรือแสงขาวที่มีพลังงานเหมาะสม จะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอม เกิดการ ดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า ทำให้สมบัติของวัสดุเปลี่ยนไป เนื่องจากมีอันตรกิริยาของโฟตอนเกิดขึ้นต่อโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และพันธะของอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลที่ใช้สร้างวัสดุชนิดนั้นๆ ส่วนแสงที่เหลือจะผ่านไปยังตัวตรวจวัดเพื่อทำการ แปลงสัญญาณออกมา การฉายแสงผ่านตัวอย่าง แสดงในรูปที่ 2.13 เมื่อทำการวัดปริมาณของ แสงที่ผ่านมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆตามกฏของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการ ดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถระบุชนิดและปริมาณของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ จากกฏของ Beer-Lambert : A = log (Po/P) = abC = **E**bC กำหนดให้ค่าการส่งผ่าน (transmittance) : T = P/Po

$$%T = (P/P_0) \times 100$$

 $\log \%T = \log [(P/P_0) \times 100] = 2 + \log (P/P_0)$

จาก A = log (P₀/P) จะได้ log %T = 2 – A

$$A = 2 - \log \%T$$

- เมื่อ T คือ ค่าการส่งผ่านแสง
 - P คือ ความเข้มแสงที่ทะลุผ่านสารตัวอย่างออกมา
 - P₀ คือ ความเข้มแสงเริ่มต้นที่ให้เข้าไป
 - A คือ ค่าการดูดกลื่นแสง
 - a คือ สภาพดูดกลืน (absorptivity) มีหน่วยเป็น ลิตร/กรัม-เซนติเมตร
 - 8 คือ molar absorptivity มีหน่วยเป็น ลิตร/โมล-เซนติเมตร
- b คือ ความหนาของสาร มีหน่วยเป็น เซนติเมตร ในกรณีที่สารอยู่ในรูปของ สารละลาย b คือ ความหนาของเซลล์ที่บรรจุสารละลายอยู่
 - C คือ ความเข้มข้นของสาร มีหน่วยเป็น โมล/ลิตร
 - กฎของ Beer-Lambert จะใช้ได้ต่อเมื่อ
 - แสงที่ส่งผ่านสารเป็น monochromatic radiation
 - สารตัวอย่างที่ใช้วัดจะต้องมีความเป็นเนื้อเดียวกัน
 - กระบวนการดูดกลื่นแสงแต่ละชนิดของแต่ละอนุภาคจะต้องไม่มีผลต่อกันและกัน นั่นคือ สารตัวอย่างที่ใช้วัดต้องเจือจางพอสมควร



รูปที่ 2.13 แบบจำลองการฉายแสงผ่านสารตัวอย่าง

เมื่อแสงส่องกระทบสารตัวอย่าง สารจะดูดกลืนพลังงานส่วนหนึ่งไว้ และปล่อยให้พลังงาน ส่วนที่เหลือผ่านออกไปจากสารโดยที่ความถี่จะยังคงเท่าเดิม พลังงานที่สารดูดกลืนไว้จะไปทำให้ อิเล็กตรอน หรืออะตอม หรือโมเลกุล เปลี่ยนสภาวะ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงสภาวะนี้เป็นไปตาม
ทฤษฎีควอนตัม ซึ่งมีค่าพลังงานเป็นค่าเฉพาะ การเปลี่ยนแปลงสภาวะดังกล่าวเรียกว่า quantized transition ซึ่งมี 3 แบบ ได้แก่

 Electronic transition อิเล็กตรอนได้รับพลังงานและถูกกระตุ้นให้อยู่ในสถานะกระตุ้น (excited state) โดยอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนไปอยู่ในชั้นระดับพลังงานที่สูงขึ้น โดยทั่วไปค่าพลังงานที่ เกิด electronic transition จะอยู่ในช่วงแสงยูวีและวิสิเบิล

 2. Vibration transition เนื่องจากอะตอมในโมเลกุลจะสั่นตลอดเวลาด้วยความถี่คงที่ค่า หนึ่ง เมื่ออะตอมได้รับพลังงานจะเกิดการสั่นด้วยความถี่ที่สูงกว่าเดิม ค่าพลังงานที่เกิด vibration transition จะอยู่ในช่วงอินฟราเรด

3. Rotation transition เกิดในระดับโมเลกุลโดยโมเลกุลจะมีการหมุนรอบแกนต่างๆเป็น ปกติและค่าพลังงานของการหมุนในแต่ละระดับมีค่าที่แน่นอน เมื่อสารดูดกลืนพลังงานมาจะ สามารถทำให้การหมุนของโมเลกุลขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นได้ ซึ่งค่าพลังงานเหล่านี้อยู่ ในช่วงแสงอินฟราเรดไกล (far infrared) และช่วงไมโครเวฟ

การดูดกลืนแสงจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อความแตกต่างของระดับพลังงานในสถานะพื้น (ground state) และสถานะกระตุ้น (excited state) เท่ากับพลังงานของคลื่นแสงหรือโฟตอนที่ อะตอมหรือโมเลกุลนั้นดูดกลืน เมื่อสารดูดกลืนแสงจะมีการถ่ายเทพลังงานจากแสงไปยังสาร ทำ ให้อิเล็กตรอนของสารนั้นเปลี่ยนระดับพลังงานจากระดับต่ำหรือสถานะพื้นไปสู่สถานะกระตุ้นที่มี ระดับพลังงานสูงกว่า อิเล็กตรอนจะอยู่ในสถานะกระตุ้น 10⁻⁶ – 10⁻⁹ วินาที และอิเล็กตรอนจะกลับ ลงสู่สถานะพื้นโดยการคายแสงหรือความร้อนออกมา พลังงานคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืนจะมีค่าเท่ากับ ผลต่างของระดับพลังงานของสถานะพื้นและสถานะกระตุ้น

การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนของสารอินทรีย์ส่วนมากเป็นการ เปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลเซิงโมเลกุลที่สร้างพันธะ (bonding molecular orbital) ที่สถานะพื้นได้แก่ σ ออร์บิทัล (sigma orbital) และ π ออร์บิทัล (Pi orbital) ไปยังออร์บิทัลเซิง โมเลกุลที่ต้านพันธะ (antibonding molecular orbiltal) ที่สถานะกระตุ้น ได้แก่ σ^* และ π^* ซึ่งจะ เกิดการแทรนซิชันขึ้นได้ 4 แบบดังต่อไปนี้ $\sigma \rightarrow \sigma^* \sigma \rightarrow \pi^* \pi \rightarrow \sigma^* \pi \rightarrow \pi^*$ นอกจากนี้ ยังมีการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนจากอิเล็กตรอนชนิดไม่ก่อพันธะ (non bonding electron) หรือ n-electron ที่สถานะพื้น ได้แก่ อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) ใน ออกซิเจน (O), ซัลเฟอร์ (S), ไนโตรเจน (N) และ แฮโลเจน (halogen) ไปยังออร์บิทัลเซิงโมเลกุลที่ต้านพันธะ ที่สถานะกระตุ้น ได้แก่ σ^* และ π^* ซึ่งเกิดการแทรนซิชันแบบ n $\rightarrow \sigma^*$ และ n $\rightarrow \pi^*$ ดังแสดง ในรูปที่ 2.14





ประเภทของการแทรนซิชันที่เกิดขึ้น ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะในสารนั้น โดยสามารถ จำแนกได้เป็น

- สารประกอบที่มีแต่พันธะ σ เพียงอย่างเดียว ได้แก่ สารที่มีพันธะชนิดอิ่มตัว (saturated compound) โดยไม่มีอะตอมวิวิธพันธุ์ (heteroatom) อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล เช่น มีเทน (CH₄) และอีเทน (C₂H₆) เป็นต้น จะเกิดแทรนซิชันแบบ σ → σ* เท่านั้น

- สารประกอบที่มีพันธะ σ และ อิเล็กตรอนชนิดไม่ก่อพันธะ (n) ได้แก่ สารที่มีพันธะชนิด อิ่มตัวในโครงสร้าง โดยมีพันธะ σ แต่ไม่มีพันธะ π และมี heteroatom อยู่ในโมเลกุลซึ่งมี อิเล็กตรอนชนิดไม่ก่อพันธะ เช่น แอลกอฮอล์อิ่มตัว (saturated alcohol) (ROH) อีเทอร์อิ่มตัว (saturated ethers) (ROR') เอมีนอิ่มตัว (saturated amines) (RNH₂) แอลคิลเฮไลด์อิ่มตัว (saturated alkyl halides) (RX) และซัลไฟด์อิ่มตัว (saturated sulphides) (RSR') เป็นต้น สาร ประเภทนี้จะเกิด transition แบบ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ และ n $\rightarrow \sigma^*$

สารประกอบที่มีพันธะ π ได้แก่ สารที่มีพันธะแบบไม่อิ่มตัว (พันธะคู่หรือพันธะสาม) ใน
 โครงสร้างแต่ไม่มี heteroatom เช่น เอทิลีน (ethylene) โพรพิลีน (propylene) และแอเซทิลีน
 (acetylene) เป็นต้น สารนี้จะเกิดแทรนซิชันได้ทั้งแบบ σ → σ* σ → π* π → π* และ π
 → σ* ถ้าในสารประกอบเกิดการคอนจูเกตกันของพันธะคู่จะทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีที่ความ
 ยาวคลื่นสูงขึ้นและปริมาณการดูดกลืน (molar absorptivity) มากขึ้น

- สารประกอบที่มีพันธะ π และ อิเล็กตรอนชนิดไม่ก่อพันธะอยู่ติดกัน ได้แก่ สารประกอบ ที่มีหมู่ฟังก์ชัน คาร์บอนิล (carbonyl) (C=O) อิมมีน (imine) (C=N) ไนไตร (nitrile) (-C≡N) แอโซ (azo) (-N=N-) ไนโตรโซ nitroso (-N=O) ไนเตรต (nitrate) (-ONO2) และไนโตร (nitro) (-NO₂) เป็นต้น จะสามารถเกิดแทรนซิชันแบบ $\sigma
ightarrow \sigma^* \sigma
ightarrow \pi^*$ n $ightarrow \sigma^*$ n $ightarrow \pi^* \pi
ightarrow \pi^*$ และ $\pi
ightarrow \sigma^*$

เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานในช่วงคลื่นแสงที่พอเหมาะกับการแทรนซิชันของ อิเล็กตรอนภายในโมเลกุล พลังงานจะถูกดูดกลืนเอาไว้ ความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนแสงและ ปริมาณการดูดกลืนแสงในแต่ละความยาวคลื่นจะสามารถพล็อตออกมาเป็นสเปกตราการดูดกลืน แสงของสารนั้นๆ ได้ นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขในการทดลอง เช่น การเปลี่ยนแปลงตัวทำ ละลายหรือเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของโมเลกุล อาจมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของ ยอดหลักและรูปร่างของสเปกตราการดูดกลืนแสง โดยถ้าสเปกตราการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทาง ความยาวคลื่นที่มากขึ้นจะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า bathochromic shift หรือ red shift ในทาง ตรงกันข้ามถ้าสเปคตราการดูดกลืนแสงเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่สั้นลงจะเรียกว่า hypsochromic shift หรือ blue shift และถ้าความเข้มของการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นจะเรียก ปรากฏการณ์นี้ว่า hyperchromic effect แต่ถ้าความเข้มของการดูดกลืนแสงลดลงจะเรียกว่า hypochromic effect ดังแสดงในรูปที่ 2.15



2.6.2. Laser light scattering

การวัดขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาคสามารถวิเคราะห์ได้โดยอาศัยเทคนิคการ กระเจิงของแสง โดยเลเซอร์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ เลเซอร์ชนิดแก๊สฮีเลียม-นีออน (He-Ne gas laser) ซึ่งมีความยาวคลื่นประมาณ 0.63 ไมโครเมตร เมื่อแสงเลเซอร์จากแหล่งกำเนิด แสงผ่านสารตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ แสงบางส่วนจะทะลุผ่านสารตัวอย่างและเกิดการหักเหเป็น มุมต่างๆ ส่วนแสงบางส่วนที่ไม่ทะลุผ่าน เมื่อตกกระทบกับสารตัวอย่างจะเกิดการกระเจิงของแสง ขึ้นด้วยความเข้มแสงและมุมในการกระเจิงที่ต่างกัน ถ้าแสงตกกระทบสารตัวอย่างที่มีอนุภาค ขนาดเล็ก จะเกิดการกระเจิงของแสงขึ้นด้วยมุมที่กว้างมากกว่าเมื่อตกกระทบอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งรูปแบบการกระเจิงของแสงที่เกิดขึ้นนี้จะถูกส่งไปยังตัวรับสัญญาณ และส่งไปประมวลผลต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 แบบจำลองการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Laser light scattering⁽³⁰⁾

เมื่อพิจารณาการกระเจิงแสงของอนุภาคทรงกลม สามารถจำแนกการกระเจิงของแสง อย่างง่ายๆ ออกเป็น 3 แบบ ตามช่วงขนาดของอนุภาค ซึ่งพิจารณาจากสัดส่วนความยาวคลื่นของ แสงตกกระทบต่อขนาดของอนุภาค โดยอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นของแสงจะเป็นไป ตามทฤษฎีของเรเลย์ (Rayleigh theory)⁽³¹⁾ ได้แก่ สารละลายพอลิเมอร์ ไมเซลล์ และอนุภาคระดับ นาโนที่ได้จากวิธีนิวคลีเอชัน เป็นต้น สำหรับอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นของ ้ลำแสงเลเซอร์จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนแบบฟรอนโฮเฟอร์ (Fraunhofer diffraction)⁽³²⁾ ซึ่งจาก สมมติฐานของฟรอนโฮเฟอร์ (Fraunhofer approximation) ความเข้มของแสงที่เกิดการเลี้ยวเบนมี ความสัมพันธ์กับปริมาณของอนุภาคในแต่ละขนาด แต่มุมเลี้ยวเบนกลับเป็นสัดส่วนผกผันกับ ขนาดของอนุภาค การใช้ตัวกรองแสง เลนส์ และตัวตรวจจับทางแสง ร่วมกับคอมพิวเตอร์ ช่วยให้ สามารถประมวลผลจากข้อมูลการเลี้ยวเบนเป็นการกระจายตัวของขนาดอนุภาคได้ เทคนิคนี้ไม่ ้จำเป็นต้องทราบความหนาแน่นของวัสดุทดสอบ แต่สิ่งหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงอยู่เสมอคือ อนุภาคที่มี ขนาดเล็กเกินช่วงความสามารถของเครื่องตรวจจับจะไม่ได้รับการบันทึก สมมติฐานของฟรอนโฮ เฟอร์ มีข้อจำกัดตรงที่อนุภาคต้องมีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นของแสงที่ใช้วัด ถ้าใช้เลเซอร์ชนิด แก๊สฮีเลียม-นีออน อนุภาคควรมีขนาดใหญ่กว่า 25 ไมโครเมตร อนุภาคต้องทึบแสง และอนุภาค ทุกขนาดต้องกระเจิงแสงออกไปอย่างมีประสิทธิภาพเท่ากัน จากข้อจำกัดเหล่านี้ทำให้เกิดความ ้คลาดเคลื่อนในการวัดอนุภาคที่มีขนาดเล็กใกล้ความยาวคลื่นของแสง ปัจจุบันได้มีการใช้ทฤษฎี ของมี (Mie theory)⁽³³⁾ เพื่อให้สามารถวัดอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า 50 ไมโครเมตรได้อย่างถูกต้อง

แต่ทฤษฏีนี้มีข้อจำกัดตรงที่จำเป็นต้องรู้ค่าดัชนีหักเห (refractive index) ของวัสดุที่นำมาทดสอบ และตัวกลาง รวมทั้งค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุทั้งสองชนิดนั้นด้วย โดยแสงที่เข้ามาตกกระทบกับ สารตัวอย่างแล้วเกิดการกระเจิงของแสงในมุมการกระเจิงต่างๆ จะมีความสัมพันธ์กับค่าดัชนีหักเห ของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ ส่วนแสงบางส่วนที่สามารถทะลุผ่านสารตัวอย่างและเกิดการ หักเหเป็นมุมต่างๆ นั้น จะมีความสัมพันธ์กับค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.17 จึงทำให้สามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคออกมาได้ในที่สุด



รูปที่ 2.17 รูปแบบการกระเจิงของแสงตามทฤษฎีของมี (Mie theory)⁽³³⁾

2.6.3. อิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Electron microscopy)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน⁽³⁴⁻³⁵⁾ เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนพลังงานสูง ในการตรวจสอบวัตถุแทนแสงธรรมดา เนื่องจากความยาวคลื่นของลำอนุภาคอิเล็กตรอนนั้นสั้น กว่าความยาวคลื่นแสงถึง 100,000 เท่า ทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนสามารถให้ประสิทธิภาพ ของกำลังขยาย และการแจกแจงรายละเอียดได้เหนือกว่ากล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง โดยสามารถ แยกรายละเอียดของวัตถุที่เล็กขนาด 10 อังสตรอม หรือ 0.1 นาโนเมตร (กล้องจุลทรรศน์แบบใช้ แสงจะแจกแจงรายละเอียดได้ประมาณ 0.2 ไมโครเมตร) จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมี กำลังขยายสูงมากถึง 500,000 เท่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่จะกล่าวถึงในที่นี้ ได้แก่ transmission electron microscope (TEM) และ scanning electron microscope (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope) (TEM)^(34, 36) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษ เพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการ ตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดของ องค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนัง เซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและ ประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

เครื่อง TEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อน ให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า ผ่านเลนส์รวบรวม รังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่าน ตัวอย่างที่จะศึกษา ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (มักพบว่าอยู่ ในช่วงระหว่าง 1 - 100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่าน ตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการ ขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสง (fluorescence screen) สุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพ 2 มิติ ขึ้นมา โดยวัตถุที่มีค่าเลขอะตอม (atomic number) มาก ภาพที่เห็นจะเป็นสีดำ ส่วนวัตถุที่มีค่า เลขอะตอมน้อย ภาพที่เห็นจะเป็นสีขาว

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) (SEM)⁽³⁷⁻³⁸⁾ เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายไม่สูงเท่ากับเครื่อง TEM (เครื่อง SEM มีกำลังขยาย สูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร) การเตรียมตัวอย่างเพื่อทำการศึกษาด้วยเครื่อง SEM นี้ ตัวอย่างไม่ จำเป็นต้องมีขนาดบางเท่ากับการใช้เครื่อง TEM เนื่องจากไม่ได้ตรวจวัดจากอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ ทะลุผ่านตัวอย่าง แต่การสร้างภาพด้วย SEM สามารถทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อน จากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการศึกษา ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพ 3 มิติ ดังนั้น เครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของวัสดุ เป็นต้น

เครื่อง SEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อน ให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า ผ่านเลนส์รวบรวม รังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา เมื่อลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะ ทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะ ถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณไฟฟ้า (electrical signal) ส่งไปยังจอภาพ (cathode ray tube, CRT) เพื่อทำให้เกิดภาพที่ตามองเห็นได้ โดยภาพที่ออกมานั้นจะมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย

2.6.4. กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM)

กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม⁽³⁹⁴¹⁾ เป็นเครื่องมือที่ใช้งานทางด้านวิทยาศาสตร์ระดับนา โน เพื่อใช้ในการศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง รูปร่าง ขนาด รวมถึงลักษณะจำเพาะทางกายภาพ ของพื้นผิววัสดุต่างๆได้มากมายหลายชนิดเช่น พื้นผิวโลหะ แก้ว พอลิเมอร์ เซรามิก รวมถึงโมเลกุล ทางชีวภาพต่างๆ เช่น โปรตีน เซลล์ ดีเอ็นเอ และยังสามารถตรวจวัดพื้นผิวที่ไม่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมสามารถศึกษาพื้นผิวได้ทั้งในสภาพแห้งและในสภาพที่อยู่ ในน้ำ โดยไม่จำเป็นต้องมีการเคลือบพื้นผิวด้วยโลหะหรือคาร์บอนให้เป็นพื้นผิวที่นำไฟฟ้า นอกจากนี้ยังไม่จำเป็นต้องมีการเคลือบพื้นผิวด้วยโลหะหรือคาร์บอนให้เป็นพื้นผิวที่นำไฟฟ้า นอกจากนี้ยังไม่จำเป็นต้องอาศัยระบบสุญญากาศซึ่งมีราคาแพงในการติดตั้งอีกด้วย โดยกล้อง จุลทรรศน์แบบแรงอะตอมจะสามารถทำงานได้โดยการใช้อุปกรณ์ตรวจหรือโพรบ (probe) ที่มี ปลายแหลมเล็ก (tip) ซึ่งติดอยู่กับคานยื่นที่สามารถโก่งงอตัวได้ที่เรียกว่า แคนทิลิเวอร์ (cantilever) โพรบจะเคลื่อนที่สัมผัสไปบนพื้นผิวของวัตถุ และตรวจสอบสมบัติของพื้นผิวนั้นทั้งใน เชิงปริมาณและคุณภาพ เช่น วัดแรงกระทำระหว่างอะตอมที่ปลายเข็มกับอะตอมหรือโมเลกุลบน พื้นผิว หรือวัดเกี่ยวกับการลอดผ่านได้แบบควอนตัมของอิเล็กตรอน เนื่องจากการใช้ปลายแหลม ที่มีขนาดเล็กมากจึงทำให้สามารถทำการตรวจวัดได้อย่างละเอียดในระดับอะตอมหรือโมเลกุล และสามารถศึกษาวัตถุที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้เป็นอย่างดี

หลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมคือ ปลายแหลมของคานยื่นที่มีขนาด ระดับอะตอมจะทำการสแกนพื้นผิวของตัวอย่าง โดยมี piezoelectric tube เป็นอุปกรณ์ควบคุม ตำแหน่ง เมื่อส่วนปลายแหลมลากผ่านพื้นผิวที่มีความขรุขระไม่เท่ากัน แรงอันตรกิริยาที่กระทำใน แนวตั้งฉากระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับอะตอมของปลายแหลมจะเปลี่ยนไป ทำให้คานแอ่นหรือ โก่งงอตัว สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงอันตรสัมพันธ์ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของ ส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ และสามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้ สัญญาณที่ได้ จะนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวเชิงโครงสร้างระดับอะตอมที่มีกำลังขยายสูงแสดงบนจอภาพ โดย กล้อง AFM สามารถวัดแรงกระทำที่มีขนาดน้อยมากได้ถึงระดับพิโคนิวตัน (picoNewton, pN) การทำงานของ AFM แสดงในรูปที่ 2.18



ฐปที่ 2.18 แบบจำลองแสดงการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม⁽⁴²⁾

การทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอมสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 โหมด ได้แก่ แบบสัมผัส (contact mode) แบบไม่สัมผัส (dynamic non-contact mode) และแบบกึ่งสัมผัส (tapping mode)

1. Contact mode หรือ static mode เป็นการสัมผัสพื้นผิวพร้อมกับการลากปลายแหลม ไปบนพื้นผิวนั้นๆ ตลอดเวลา ดังแสดงในรูปที่ 2.19 (ก) โดยแรงระหว่างปลายเข็มกับผิวตัวอย่างจะ ถูกควบคุมให้คงที่ ปลายสุดของ tip จะเป็นบริเวณที่เกิดแรงผลัก (repulsive force) ในขณะที่ส่วน ที่เหลือของ tip จะเกิดแรงดึงดูดกับตัวอย่าง ซึ่งแรงผลักที่เกิดขึ้นบนส่วนปลายสุดของ tip จะมี ความไวมากที่สุดต่อลักษณะโครงสร้างของตัวอย่าง ดังนั้นจึงช่วยให้เกิดภาพที่มีการแยกชัด (resolution) สูง การปรับ resolution จะขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัสที่ปลายสุดของ tip ซึ่งถูกควบคุม โดยรัศมีของ tip แรงที่ให้เข้าไปและสมบัติยืดหยุ่นของ tip และตัวอย่าง ข้อเสียของวิธีนี้ คือ จะทำ ให้เกิดแรงต้านในแนวของการเคลื่อนที่ซึ่งขนานกับพื้นผิวขึ้น ซึ่งอาจทำให้คานของโพรบที่ใช้วัดเกิด การโก่งงอตัวหรือเกิดบิดเบี้ยวไป โดยที่มิได้เกิดจากแรงดึงดูดที่ปลายเนื่องจากแรงในแนวตั้งฉาก เพียงอย่างเดียว จึงทำให้ข้อมูลความสูงของพื้นผิวที่วัดได้นั้นอาจผิดไปจากความสูงที่แท้จริง นอกจากนี้หากใช้กับวัสดุที่อ่อนจะทำให้ผิวหน้าของชิ้นงานถูกทำลายได้

2. Dynamic non-contact mode การทำงานของโหมดนี้ tip จะไม่มีการสัมผัสกับพื้นผิว ของตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.19 (ข) จึงนิยมใช้มากกับชิ้นงานที่อ่อน การสั่นของ tip จะเกิดใกล้ กับผิวของชิ้นงานและเกิดแรงดึงดูดอย่างอ่อนระหว่าง tip กับตัวอย่างขึ้น แทนที่จะเกิดแรงผลัก อย่างสูงเช่นใน contact mode แรงระหว่าง tip และพื้นผิวของตัวอย่างสามารถวัดได้จากการ เปลี่ยนแปลงของ แอมปลิจูด เฟส รวมไปถึงความถี่ในการสั่นของคาน ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับ ลักษณะของพื้นผิวซึ่งจะถูกนำมาใช้สร้างภาพ ข้อจำกัดของการใช้งานในโหมดนี้คือไม่สามารถ

ทำงานในสิ่งแวดล้อมที่มีของเหลวอยู่ได้ เพราะเมื่อของเหลวสัมผัสกับ tip อาจก่อให้เกิดความ เสียหายขึ้นมาได้

3. Tapping mode เป็นการสแกนพื้นผิวโดยให้ปลายแหลมสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลา สั้นๆ ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.19 (ค) ด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านใน แนวตั้งฉากจะไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายแหลมสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้นๆ จึงทำให้เกิดการสั่น ของคาน จึงต้องมีการควบคุมระยะการสั่น (amplitude of oscillation) ให้คงที่ โดยระบบ feedback loop จะปรับเข็มวัดขึ้นลงเพื่อควบคุมระยะการสั่น การวัดด้วยวิธีนี้ช่วยลดการรบกวน จากแรงเสียดทานที่เกิดขึ้นกับผิวตัวอย่างและสัญญาณรบกวนอื่นๆ และใช้ระยะห่างของเข็มวัดไป สร้างเป็นภาพของตัวอย่าง โดยวิธีนี้จะให้ภาพที่มี resolution สูง โดยที่ไม่ทำลายพื้นผิวของ ตัวอย่างในระหว่างที่ทำการสแกนอีกด้วย นิยมใช้กับตัวอย่างที่อ่อนเช่น พอลิเมอร์ และ ตัวอย่าง ทางชีววิทยา เป็นต้น



รูปที่ 2.19 โหมดการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (ก) แบบสัมผัส (ข) แบบไม่สัมผัส (ค) แบบกึ่งสัมผัส⁽⁴³⁾

2.7 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเตรียมพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลและวัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์สำหรับประยุกต์ใช้ในงานทางด้านเทคโนโลยีการตรวจวัดนั้น มี ปัจจัยต่างๆมากมายที่ส่งผลต่อสมบัติของวัสดุที่เตรียมได้ โดยเฉพาะสมบัติการเปลี่ยนสีเมื่ออยู่ใน สภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกันหรือเกิดการจับกับสารบางชนิด ยกตัวอย่างเช่น เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อ ทำการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-เบส อุณหภูมิ หรือเติมสารบางชนิดเข้าไปในระบบ ซึ่งถือได้ ว่าเป็นเอกลักษณ์ของวัสดุในกลุ่มนี้ ที่ผ่านมาได้มีเอกสารงานวิจัยที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลในรูปแบบ ต่างๆ ดังนี้

ในปี ค.ศ.2004 Yan-lei Su และคณะ⁽⁴⁴⁾ ได้ศึกษาอิทธิพลของโมเลกุลแอมฟิฟิลิก ที่ส่งผล ต่อการเปลี่ยนสีของสารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลในน้ำ โดยศึกษาผลของสิ่งกระตุ้นที่มี สมบัติทางกายภาพแตกต่างกันต่อการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล ในงานวิจัยนี้ ทำการศึกษาผลของสมบัติไฮโดรโฟบิกของตัวกระตุ้นโดยเปรียบเทียบ 1-เพนทานอลซึ่งมีสมบัติ ไฮโดรโฟบิกสูงกับเอทานอลซึ่งมีสมบัติไฮโดรโฟบิกต่ำกว่า และพบว่าการเติม 1-เพนทานอล จะ ส่งผลให้ PPCDA เปลี่ยนสีได้ดีกว่าเอทานอล ดังแสดงในรูปที่ 2.20 (ก) จากนั้นทำการศึกษาผล ของความเป็นประจุของ head groups ของสารลดแรงตึงผิว ได้แก่ เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบร มายด์ (cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟรต (sodium dodecyl sulfate, SDS) และ ไตรตัน เอ็กซ์-100 (Triton X-100) พบว่า CTAB ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มี ประจุของ head groups เป็นบวก สามารถทำอันตรกิริยากับหมู่คาร์บอกซิเลตที่มีความเป็นประจุ ู้ลบที่ผิวของเวสิเคิลได้ดีกว่า Triton X-100 และ SDS ซึ่งมีประจุของ head groups เป็นกลางและ ลบ ตามลำดับ ส่งผลให้เกิดการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีได้ดีกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.20 (ข) โดย เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของ PPCDA เมื่อตอบสนองต่อ CTAB จะมีค่ามากเมื่อสารละลายมีความ เป็นเบส ดังแสดงในรูปที่ 2.20 (ค) นอกจากนี้ในงานวิจัยยังศึกษาถึงผลของตัวกระตุ้น เกลือ แอลคิลามีนไฮโดรคลอลิก (alkylamine hydrochloric salts) ที่มีความยาวโซ่แอลคิล (alkyl) ต่างๆ กันไป และพบว่า ถ้าสารที่ใช้ทดสอบมีความยาวโซ่แอลคิลที่ยาวกว่า จะส่งผลให้การเปลี่ยนสีของ พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเกิดขึ้นอย่างชัดเจนมากกว่าด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.20 (ง)





โดยปกติแล้วการตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นต่างๆทั้ง อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส หรือแม้แต่ ตัวทำละลาย ที่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนขึ้นนั้น มักจะเป็นกระบวนการผัน กลับไม่ได้ คือเมื่อพอลิไดแอเซทิลีนเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงแล้ว จะยังคงเป็นสีแดงอยู่ แม้ว่า จะไม่ได้รับการกระตุ้นแล้วก็ตาม ซึ่งทำให้เกิดข้อจำกัดในการใช้งานพอลิไดแอเซทิลีนสำหรับเป็น เซนเซอร์ตรวจวัดการเปลี่ยนสี จึงมีงานวิจัยที่ทำการศึกษาเพื่อให้ PPCDA เกิดการเปลี่ยนสีแบบ ผันกลับได้ออกมามากมาย

ในปี 2010 Xiaoqiang Chen และคณะ⁽⁴⁵⁾ ได้ทำการสังเคราะห์คอนจูเกตพอลิเมอร์ของได แอเซทิลีนตัวใหม่ขึ้น โดยทำการปรับ head groups ของ PCDA มอนอเมอร์ จากเดิมเป็นหมู่คาร์ บอกซิลได้ปรับเป็นฟีนิลอะเซทาไมด์ (phenylacetamide) ดังแสดงในรูปที่ 2.21 และทำการศึกษา พฤติกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับความ ซึ่งจากการศึกษาพบว่า เมื่อมีการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจาก อุณหภูมิ 30 ไปจนถึง 70 องศาเซลเซียส สารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงิน เป็นสีแดง และเมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึง 30 องศาเซลเซียส สารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเกิดการ เปลี่ยนสีแบบผันกลับจากสีแดงเป็นสีม่วง ดังแสดงในรูปที่ 2.22 นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ทำการ เตรียมฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีการฝังโมเลกุลพอลิไดแอเซทิลีนลงไป และศึกษาการเปลี่ยนสี ในลักษณะเดียวกันกับการศึกษาในระบบสารละลาย ซึ่งพบว่าฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีการ ฝังโมเลกุลพอลิไดแอเซทิลีนลงไปแสดงการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ในลักษณะเดียวกันกับ สารละลายพอลิไดแอเซทิลีน



รูปที่ 2.21 การสังเคราะห์ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างที่หัวของโซ่ข้างด้านหนึ่ง เป็น phenylacetamide⁽⁴⁵⁾





ในปีเดียวกันนี้ Sumrit Wacharasindhu และคณะ⁽⁴⁶⁾ ได้ทำการศึกษาการปรับสมบัติการ เปลี่ยนสีเมื่อได้รับการรบกวนจากความร้อนของพอลิไดแอเซทิลีนโดยการปรับ head groups ของ PCDA จากเดิมที่เป็นหมู่คาร์บอกซิลให้เป็นหมู่โมโนเอไมด์ (monoamide) และ ไดเอไมด์ (diamide) โดยการควบแน่น (condensation) PCDA ด้วยสารประกอบไดเอมีนซนิดต่างๆ และ ทำการศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีของสารละลายพอลิไดแอเซทิลีนที่เตรียมขึ้นมาได้ จากการศึกษา พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสีและความสามารถในการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ขึ้นอยู่กับจำนวนของ หมู่เอไมด์ และโครงสร้างของสารที่เชื่อมระหว่างหมู่เอไมด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.23 โดยถ้า head groups ของพอลิไดแอเซทิลีนมีหมู่เอไมด์อยู่ 1 หมู่ เช่น พอลิ (N-(2-แอมิโนฟีนิล) เพนตะโคซะ-10,12-ไดอายน์นาไมด์) (poly(o-PA-1DA)) จะเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้หรือผันกลับได้ บางส่วน แต่ถ้า head groups ของพอลิไดแอเซทิลีนมีหมู่เอไมด์อยู่ 2 หมู่ เช่น พอลิ (N,N'-(1,3-ฟีนิ ลีน) ไดเพนตะโคซะ-10,12-ไดอายน์นาไมด์) (poly(m-PA-2DA)) จะทำให้ได้พอลิไดแอเซทิลีนที่ สามารถเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้แบบสมบูรณ์ ในขณะที่พอลิไดแอเซทิลีน เช่น poly(c-CA-2DA) และ poly(t-CA-2DA) จะเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้บางส่วนเท่านั้นแม้ว่าที่ head groups จะมีหมู่เอไมด์อยู่ 2 หมู่ก็ตาม ซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระนาบของสารที่เชื่อมระหว่าง หมู่เอไมด์ จากผลที่ได้นี้จึงมีการนำวัสดุที่พัฒนาขึ้นมาได้ไปประยุกต์เป็นอินดิเคเตอร์ทางความร้อน



รูปที่ 2.23 การเปลี่ยนสีของสารละลายพอลิไดแอเซทิลีนที่ทำการปรับ head groups ด้วยหมู่เอไมด์ต่างๆ เมื่อมีการให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส และทำให้เย็นตัวลงมา⁽⁴⁶⁾

เนื่องจากพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลในรูปของสารละลายทำให้เกิดข้อจำกัดในการนำไปใช้ งาน จึงมีการพัฒนาการเตรียมเป็นฟิล์มบางขึ้นเพื่อให้สะดวกสำหรับการนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์ เซนเซอร์ต่อไป

ในปี ค.ศ.2005 Yan-lei Su⁽⁴⁷⁾ ได้ศึกษาการเตรียมพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบนซับสเตรต ของแข็งโดยอาศัยเทคนิคการยึดติดด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าทีละชั้น โดยใช้ความเป็นประจุลบของ PCDA เวสิเคิลกับความเป็นประจุบวกของพอลิเอทิลีนอิมมีน (PEI) หรือ PCDA-2'-อะมิโนเอทิลเอ ไมด์ (PCDANH₂) เวสิเคิล ดังแสดงในรูปที่ 2.24 ซึ่งจากการศึกษาพบว่า วิธีนี้สามารถเตรียมฟิล์ม เซนเซอร์ของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่มีสีน้ำเงินได้อย่างมีประสิทธิภาพหลังจากทำการฉายแสง ยูวี และพบว่าฟิล์มที่เตรียมได้มีการตอบสนองต่อการรบกวนจากสิ่งกระตุ้น ได้แก่ อุณหภูมิ ความ เป็นกรด-เบส และโมเลกุลแอมฟิฟิลิก โดยเกิดการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลจากสีน้ำ เงินเป็นสีแดง



รูปที่ 2.24 การสร้างฟิล์มพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบนซับสเตรตของแข็งโดยเทคนิคการยึดติดด้วย แรงดึงดูดทางไฟฟ้า⁽⁴⁷⁾

ในปี ค.ศ.2006 Anupat Potisatityuenyong และคณะ⁽²¹⁾ ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง หลายชั้นของ PPCDA โดยอาศัยเทคนิคการยึดติดกันด้วยประจุทางไฟฟ้าของพอลิอิเล็กโทรไลต์ซึ่ง มีไคโตซานหรือ PEI เป็นแคทไอออนและมีเวสิเคิลเป็นแอนไอออน ดังแสดงในรูปที่ 2.25 ผล การศึกษาพบว่าฟิล์มบางยังคงสีน้ำเงินของเวสิเคิลเอาไว้ได้ ซึ่งแสดงการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความ ยาวคลื่น 635 นาโนเมตร และมีค่าการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นตามจำนวนชั้นของเวสิเคิลอย่างเป็น เส้นตรงซึ่งแสดงให้เห็นถึงการประกอบแบบทีละชั้นที่มีความหนาของแต่ละชั้นคงที่ และเมื่อ ทดสอบสมบัติการเปลี่ยนสีของฟิล์มพบว่าสามารถเปลี่ยนสีได้เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ การ เปลี่ยนตัวทำละลายจากน้ำเป็นเอทานอล หรือการปรับความเป็นกรด-เบส ให้มีสภาวะเป็นด่าง



รูปที่ 2.25 การสร้างฟิล์มบางแบบหลายชั้นของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบนซับสเตรตของแข็งโดย เทคนิคการยึดติดด้วยประจุทางไฟฟ้าของพอลิอิเล็กโทรไลต์⁽²¹⁾

เนื่องจากศักยภาพของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลในการใช้งานเป็นเซนเซอร์ระดับโมเลกุล ทำให้มีความสนใจที่จะควบคุมให้พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลมีการตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นในระดับที่ แตกต่างออกไป และนำไปสู่การศึกษาเพื่อพัฒนาสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล โดยหนึ่งใน วิธีการพัฒนาสมบัติดังกล่าวสามารถทำได้โดยการเติมอนุภาคระดับนาโนของโลหะออกไซด์เพื่อให้ เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบขึ้น โดยสมบัติเด่นของโลหะออกไซด์ที่เลือกใช้ยังช่วยในการปรับปรุง สมบัติของวัสดุเชิงประกอบให้เป็นไปตามต้องการได้ ตัวอย่างโลหะออกไซด์ที่น่าสนใจ เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ ซึ่งมีสมบัติที่ดีในด้านการดูดซับรังสียูวี และอนุภาคนาโน ของเหล็กออกไซด์เช่น แมกนีไทต์ (Fe₃O₄) ที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก เป็นต้น

ในปี ค.ศ.2006 Yan-lei Su⁽⁶⁾ ได้ศึกษาการเตรียมวัสดุเชิงประกอบขนาดนาโนของพอลิได แอเซทิลีนและซิลิกาเพื่อใช้เป็นเซนเซอร์ทางเคมี โดยพบว่ากลุ่มก้อนของ PCDA สามารถดูดซับอยู่ บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาในน้ำได้ โดยอนุภาคนาโนซิลิกาทำหน้าที่เป็นเทมเพล็ต (template) ที่ ช่วยให้โมเลกุล PCDA ที่จัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบขึ้น ดัง แสดงในรูปที่ 2.26 วัสดุเชิงประกอบขนาดนาโนของพอลิไดแอเซทิลีนและซิลิกาที่เตรียมได้มีสีน้ำ เงินหลังจากฉายแสงยูวี และเมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นเช่น อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส และโมเลกุลแอมฟิฟิลิก พบว่าวัสดุเชิงประกอบขนาดนาโนของพอลิไดแอเซทิลีนและซิลิกาที่เตรียมได้มีสีน้ำ เปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงได้ ซึ่งกลไกที่ทำให้มอนอเมอร์ของกลุ่มก้อน PCDA ที่ดูดซับอยู่บน ผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาเกิดการจัดเรียงตัวใหม่อย่างเป็นระเบียบและอยู่ในสภาวะที่โครงสร้างมี ความเสถียรมากที่สุด เกิดจากปฏิสัมพันธ์ของหมู่ฟังก์ชันที่มีชั้ว คือหมู่คาร์บอกซิลของ PCDA มอ นอเมอร์และหมู่ไฮดรอกซีของอนุภาคนาโนซิลิกา ดังนั้นอนุภาคนาโนซิลิกาในน้ำจึงทำหน้าที่เป็น เทมเพล็ตให้ PCDA มอนอเมอร์ที่เกาะบนพื้นผิวเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในระเบียบขึ้นมา



รูปที่ 2.26 การดูดซับของกลุ่มก้อน PCDA บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา และการจัดเรียงตัวอย่าง เป็นระเบียบของ PCDA บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา⁽⁶⁾

ในปี ค.ศ.2009 Takahiro Yokoyama และคณะ⁽⁴⁸⁾ ได้ทำการพัฒนากระบวนการสร้าง ้ผลึกลูกผสมขนาดนาโนของพอลิไดแอเซทิลีนและโลหะเงินที่มีอนุภาคนาโนของโลหะเงินเป็นแกน และมีพอลิไดแอเซทิลีนหุ้มอยู่ด้านนอก โดยอาศัยกระบวนการการตกตะกอนซ้ำร่วมกับการฉาย รังสีไมโครเวฟ และทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค transmission electron microscopy และ UV-Vis absorption spectroscopy จากการศึกษาพบว่า การให้ความร้อนด้วยการฉายรังสีไมโครเวฟมี ความจำเป็นอย่างมากในการทำให้พอลิไดแอเซทิลีนหุ้มบนผิวของอนุภาคนาโนของโลหะเงินที่เป็น แกนได้ ซึ่งจากการศึกษาด้วยเทคนิค transmission electron microscopy พบว่าสามารถเตรียม ผลึกลูกผสมขนาดนาโนที่มีโลหะเงินเป็นแกนและหุ้มด้วยพอลิไดแอเซทิลีนที่มีความหนาประมาณ 2.27 และเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis นาโนเมตรได้ ดังแสดงในรูปที่ 5 absorption spectroscopy พบว่า ผลึกลูกผสมขนาดนาโนของพอลิไดแอเซทิลีนและโลหะเงินปรากฏยอดการ ดูดกลืนแสงเล็กๆ ที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรหลังการฉายแสงยูวี ดังแสดงในรูปที่ 2.28 (ก) ซึ่งเป็นผลจากเฟสสีแดงของพอลิไดแอเซทิลีน ซึ่งจะปรากภูยอดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาว คลื่น 500 ถึง 550 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.28 (ข) การที่พอลิไดแอเซทิลีนที่หุ้มอยู่ด้านนอก ของผลึกลูกผสมนี้ปรากฏเป็นเฟสสีแดง โดยไม่เกิดเฟสสีน้ำเงินขึ้นมาก่อน เนื่องจากโครงสร้างสาย ์ โซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตของพอลิไดแอเซทิลีนเกิดการบิดเบี้ยวผิดรูปไป ในกรณีที่ เตรียมผลึกลูกผสมขนาดนาโนของพอลิไดแอเซทิลีนและโลหะเงินโดยไม่มีการฉายรังสีไมโครเวฟ พอลิไดแอเซทิลีนจะปรากฏเฟสสีน้ำเงินเท่านั้น ซึ่งถ้าต้องการให้เปลี่ยนเป็นเฟสสีแดงจะต้องได้รับ การรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก เช่น การปรับค่าความเป็นกรด-เบส เป็นต้น



รูปที่ 2.27 ภาพจากเทคนิค TEM แสดงโครงสร้างของผลึกลูกผสมระดับนาโนซึ่งประกอบด้วย อนุภาคนาโนของโลหะเงินอยู่ที่แกนและมีพอลิไดแอเซทิลีนหุ้มอยู่⁽⁴⁸⁾



สำหรับงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระหว่างพอลิไดแอเซทิลีนเวสิ เคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วยวิธีการใหม่ โดยทำการผสมพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลและ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็นร้อยละ 5 9 17 33 และ 50 โดยน้ำหนัก และทำการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ต่อสิ่ง กระตุ้นภายนอก ได้แก่ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย ซึ่ง คาดว่าวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้นี้จะมีสมบัติการตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นภายนอกที่แตกต่างไป จากพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบริสุทธิ์ และนำไปสู่การพัฒนาสมบัติในการตรวจวัดของวัสดุในกลุ่ม นี้ต่อไป

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.1.1. ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์

ในงานวิจัยนี้ใช้ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ชนิด 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) ของบริษัท Fluka ที่มีสูตรโมเลกุล คือ C₂₅H₄₂O₂ เป็นมอนอเมอร์เริ่มต้นสำหรับการเตรียม poly(10,12-pentacosadiynoic acid) (PPCDA) โดยทำให้ PCDA เกิดกระบวนการพอลิเมอไร เซชันภายใต้แสงยูวีในสภาวะที่เหมาะสม โดยสมบัติของ PCDA ที่ใช้ แสดงดังรายละเอียดใน ภาคผนวก ก

3.1.2. ซึ่งค์ออกไซด์

ผงซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นผงซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตร จากบริษัท นาโน แมททีเรียลส์ เทคโนโลยี จำกัด โดยมีขนาดเฉลี่ยของอนุภาคเดี่ยวประมาณ 20 นาโนเมตร โดย สมบัติของผงซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ แสดงดังรายละเอียดในภาคผนวก ข

3.1.3. ตัวทำละลาย

ตัวทำละลายที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ น้ำขจัดไอออนแล้ว (deionized water) ซึ่งได้รับ ความอนุเคราะห์จาก คณะทันตแพทยศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คลอโรฟอร์ม (CHCl₃) จากบริษัท RCI Labscan เอทานอล (C₂H₆O) (AR Grade) จากบริษัท Lab Scan และไอโซโพ รพานอล (C₃H₈O) จากบริษัท Merck KGaA, Germany

3.1.4. สารปรับสภาพความเป็นเบส

สารปรับสภาพความเป็นเบสที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จากบริษัท Ajax Finechem

3.1.5. พอลิเมอร์สำหรับสร้างแผ่นฟิล์ม

พอลิเมอร์ที่ใช้ในการสร้างแผ่นฟิล์มในงานวิจัยนี้คือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (C₂H₄O)_x ซึ่ง ได้รับความอนุเคราะห์จาก ผศ.ดร.รักชาติ ไตรผล ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย นเรศวร

3.2 สมบัติของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

3.2.1. สมบัติทางกายภาพ

ศึกษาสัณฐานวิทยา ลักษณะการกระจายตัวและขนาดอนุภาคเดี่ยวด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy (JEM-2100) โดยทำการหยดสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ใน น้ำลงบนกริดทองแดง จากนั้นทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วนำไปศึกษาสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคเดี่ยว

จากนั้นศึกษาขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของซิงค์ออกไซด์ด้วยเทคนิค laser light scattering (Mastersizer 2000, Malvern Instruments) โดยนำผงซิงค์ออกไซด์มากระจายตัวใน น้ำขจัดไอออนแล้วโดยการอัลตราโซนิกส์ด้วยโพรบ และนำไปศึกษาขนาดและการกระจายขนาด อนุภาค

3.2.2. สมบัติการดูดกลืนรังสียูวี

ตรวจสอบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในสารแขวนลอยที่ผ่านการกรองด้วยฟิลเตอร์ ขนาด 0.8 ไมโครเมตร โดยการวัดการดูดกลื่นรังสียูวีของสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัด ไอออนแล้ว ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (Specord S 100 B, Analytik Jena) ในช่วง ความยาวคลื่นตั้งแต่ 250 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้น้ำขจัดไอออนแล้วเป็น blank

3.3 กระบวนการเตรียมสารละลาย PPCDA เวสิเคิล

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมสารละลาย PPCDA เวสิเคิลในน้ำขจัดไอออนแล้ว ที่ความ เข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ โดยมีวิธีการและขั้นตอน ดังนี้

1. คำนวณและชั่ง PCDA โดยใช้ปริมาณ PCDA 0.0019 กรัม

2. น้ำ PCDA ไปละลายในคลอโรฟอร์ม และกรองผ่านในลอนฟิลเตอร์ขนาด 0.45 ไมโครเมตร ระเหยคลอโรฟอร์มออกที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส จะได้ PCDA ที่มีความ บริสุทธิ์

4. ผสม PCDA ที่บริสุทธิ์กับน้ำขจัดไอออนแล้ว โดยใช้ปริมาณน้ำขจัดไอออนแล้วเท่ากับ
 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปอัลตราโซนิกส์ด้วยเครื่อง ultrasonic bath (Elmasonic, D-78224) ที่
 อุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

5. นำสารแขวนลอยที่เตรียมได้ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง และเก็บในตู้เย็นเป็น เวลา 1 คืน

6. น้ำสารแขวนลอยไปผ่านการฉายแสงยูวีเป็นเวลา 5 นาที แล้วกรองผ่านเซลลูโลส ฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร จะได้สารละลาย PPCDA เวสิเคิลที่มีสีน้ำเงิน

3.4 กระบวนการเตรียมสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออนแล้ว โดยใช้ความเข้มข้นของ PCDA เป็น 0.5 มิลลิโมลาร์ และ ปรับเปลี่ยนปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็นร้อยละ 5 9 17 33 และ 50 โดยน้ำหนักของ PCDA ซึ่งมี วิธีการและขั้นตอนดังนี้

 คำนวณและชั่งส่วนผสมระหว่าง PCDA และผงซิงค์ออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ ดัง แสดงในตารางที่ 3.1 โดยกำหนดปริมาณของน้ำขจัดไอออนแล้วให้เท่ากับ 100 มิลลิลิตร

 น้ำ PCDA ไปละลายในคลอโรฟอร์ม และกรองผ่านในลอนฟิลเตอร์ขนาด 0.45
 ไมโครเมตร จากนั้นระเหยคลอโรฟอร์มออกที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส จะได้ PCDA ที่ มีความบริสุทธิ์

 นำผงซึงค์ออกไซด์ผสมกับน้ำขจัดไอออนแล้ว และนำไปอัลตราโซนิกส์ด้วยโพรบ (Ultrasonic liquid processors, Vibra-Cell[™] VC 505) เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้ผงซิงค์ออกไซด์ เกิดการกระจายตัวที่ดี

 4. ผสมสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ กับ PCDA ที่บริสุทธิ์ จากนั้นนำไปอัลตราโซนิกส์ด้วย เครื่อง ultrasonic bath (Elmasonic, D-78224) ที่อุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

5. นำสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง และ เก็บในตู้เย็นเป็นเวลา 1 คืน ๑. ฉายแสงยูวีสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบเป็นเวลา 5 นาที แล้วกรองผ่านเซลลูโลส ฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร จะได้สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ที่มีสีฟ้า

ปริมาณ ZnO (wt.%)	อัตราส่วน	PCDA (กรัม)	ZnO (กรัม)
	PCDA : ZnO		
5	20 : 1	0.019	0.00095
9	10 : 1	0.019	0.0019
17	5 : 1	0.019	0.0038
33	2 : 1	0.019	0.0095
50	1:1	0.019	0.019

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมของ PCDA และผงซิงค์ออกไซด์ในการเตรียมสารแขวนลอยวัสดุเชิง ประกอบ

3.5 สมบัติของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์

ทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็นร้อยละ 5 9 17 33 และ 50 โดยน้ำหนัก โดยศึกษาสมบัติต่างๆ ดังนี้

3.5.1. ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค

น้ำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มาศึกษาขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค laser light scattering (Mastersizer 2000, Malvern Instruments)

3.5.2. สัณฐานวิทยา

นำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้หยดลงบนแผ่นซิลิกอนที่ทำความสะอาดแล้ว ทิ้งให้แห้งที่ อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำไปศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) (SPI3800N Nanoscope II, Seiko Instument Inc., Japan) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) (JEOL JSM 6400)

3.5.3. โครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยว

นำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์หยดลงบนบนกริดทองแดง จากนั้นทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วนำไปศึกษา โครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) (JEM-2100)

3.5.4. สมบัติการดูดกลืนแสง

ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (Specord S 100 B, Analytik Jena) โดยดูดสารละลายที่ต้องการศึกษา ประมาณ 4 มิลลิลิตร ใส่ลงใน quartz cuvette แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาว คลื่น 300 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้น้ำขจัดไอออนแล้วเป็น blank

3.6 การศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลาย วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของชิงค์ออกไซด์ต่อสิ่งกระตุ้นภายนอก

3.6.1. การศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิ

ศึกษาการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลและสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 100 องศาเซลเซียส โดย วิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (Specord S 100 B, Analytik Jena) ที่มีการติดตั้งระบบหมุนเวียนน้ำที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ ในการทดลองนี้ใช้ สารละลายประมาณ 4 มิลลิลิตร ใส่ใน quartz cuvette และทำการศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วง ความยาวคลื่นตั้งแต่ 250 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้น้ำขจัดไอออนแล้วเป็น blank

3.6.2. การศึกษาการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส

ศึกษาการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลและสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-เบส โดย วิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงพีเอช 6 ถึง 13 ด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry (Specord S 100 B, Analytik Jena) ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 250 ถึง 800 นาโนเมตร และใช้ น้ำขจัดไอออนแล้วเป็น blank โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ปรับค่าความเป็นเบสของสารละลาย

3.6.3. การศึกษาการตอบสนองต่อชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย

ศึกษาการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลและสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อเติมตัวทำละลายเข้าไปในระบบ โดยตัวทำ ละลายที่ใช้ทดสอบในงานวิจัยนี้คือ เอทานอล และไอโซโพรพานอล และทดสอบที่ความเข้มข้น ในช่วงร้อยละ 5 ถึง 90 โดยปริมาตร โดยเติมตัวทำละลายที่ต้องการทดสอบครั้งละร้อยละ 5 โดย ปริมาตร จากนั้นทำการเขย่าจนตัวทำละลายและสารละลายที่ทำการทดสอบรวมตัวเป็นเนื้อ เดียวกัน และวัดการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry (Specord S 100 B, Analytik Jena) ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 250 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้น้ำขจัดไอออนแล้วเป็น blank

3.7 การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

3.7.1. กระบวนการเตรียมฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

การเตรียมฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค นาโนของซิงค์ออกไซด์ มีวิธีการและขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

 เตรียมสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็นร้อยละ 5 9 17 33 และ 50 โดย น้ำหนัก ตามวิธีการในหัวข้อ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

เตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในน้ำขจัดไอออนแล้วที่ความเข้มข้นร้อยละ 10
 โดยน้ำหนักของของแข็ง โดยทำการ stirred พร้อมกับให้ความร้อนแก่ผงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่

อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ผงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ละลายใน น้ำขจัดไอออนแล้ว

3. น้ำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ
 อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ปริมาตร 3 มิลลิลิตร ผสมเข้ากับสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์
 ปริมาตร 3 มิลลิลิตร และคนด้วยแท่งคนแม่เหล็ก (magnetic stir bar) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

 เทลงจานเพาะเชื้อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 เซนติเมตร จากนั้นเก็บไว้ในที่มืดที่ อุณหภูมิห้องจนกระทั่งน้ำระเหยออกไปจนหมด โดยใช้ระยะเวลาประมาณ 5 วัน จะเกิดเป็นฟิล์ม ขึ้น

5. ตัดฟิล์มเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมผืนผ้า ขนาดกว้าง 12 มิลลิเมตร ยาว 40 มิลลิเมตร

3.7.2. การศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์ม วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยวิเคราะห์สมบัติ การดูดกลืนแสง

ศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 160 องศาเซลเซียส โดยทำการวิเคราะห์ สมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 250 ถึง 800 นาโนเมตร ด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry (Specord S 100 B, Analytik Jena) โดยใช้ glass slide เป็น blank ซึ่ง ขั้นตอนการเตรียมและทดสอบการตอบสนองต่ออุณหภูมิของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิลและฟิล์มวัสดุ เชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ มีดังต่อไปนี้

 นำฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ ขนาดกว้าง 12 มิลลิเมตร ยาว 40 มิลลิเมตร ที่เตรียมขึ้นได้ตามวิธีการในหัวข้อ
 3.5.1 วางลงบน glass slide ขนาดเดียวกัน และพันเทฟลอนไว้ที่ส่วนหัวและท้าย เพื่อยึดฟิล์มวัสดุ เชิงประกอบให้ติดอยู่บน glass slide ได้

2. น้ำฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่ประกบลงบน glass slide ที่เตรียมขึ้นมาได้ ไปทำการศึกษา สมบัติการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิห้อง

 นำฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่ประกบลงบน glass slide ไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิการอบให้ สูงขึ้นครั้งละ 5 องศาเซลเซียส โดยอบฟิล์มที่แต่ละอุณหภูมิเป็นเวลา 5 นาที และนำไปศึกษา สมบัติการดูดกลืนแสง ทำเช่นนี้ไปจนถึงอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส

3.8 แผนผังงานวิจัย



บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ทั้งในรูปของสารละลายและรูปของฟิล์มที่วัสดุเชิงประกอบกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยใช้ ปริมาณอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 17 33 และ 50 wt.% และศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสี เมื่อถูกรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก ได้แก่ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้น ของตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังศึกษาสมบัติอื่นๆ ได้แก่ สัณฐานวิทยา ขนาดและการกระจาย ขนาดอนุภาค และโครงสร้างระดับโมเลกุล โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบกับ PPCDA เวสิเคิล บริสุทธิ์ที่ไม่ได้เติมอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ลงไปในระบบ ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดของ ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผลการวิจัยในหัวข้อต่อไปนี้

4.1 สมบัติของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

4.1.1. สมบัติทางกายภาพ

จากการนำผงซิงค์ออกไซด์มาศึกษาสัณฐานวิทยา ลักษณะการกระจายตัวและขนาด อนุภาคเดี่ยวด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy พบว่าอนุภาคนาโนของซิงค์ออก ไซด์ที่ใช้มีลักษณะรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดของอนุภาคเดี่ยวอยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย ประมาณ 50 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.1

เมื่อนำสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออนแล้วที่ผ่านการอัลตราโซนิกส์ด้วยโพรบ มาทำการศึกษาขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ ด้วยเทคนิค Laser light scattering พบว่า อนุภาคซิงค์ออกไซด์มีการเกาะกันเป็นกลุ่มโดยมีขนาดของกลุ่มอนุภาคอยู่ ในช่วง 700 ถึง 4000 นาโนเมตร และมีค่ากลางของขนาดกลุ่มอนุภาคเท่ากับ 1355 นาโนเมตร ดัง แสดงในรูปที่ 4.2

4.1.2. สมบัติการดูดกลืนรังสียูวี

สมบัติการดูดกลืนรังสียูวีถูกนำมาประยุกต์เพื่อตรวจสอบอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออก ไซด์ ในสารแขวนลอยที่ผ่านการคัดขนาดด้วยวิธีการกรองผ่านเซลลูโลสฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร เนื่องจาก หลังการกรองสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์นี้จะได้สารแขวนลอยที่ใส แสดงถึง การมีอนุภาคระดับนาโนที่มีความเข้มข้นต่ำเกินไปหรืออนุภาคระดับนาโนที่ได้มีขนาดเล็กเกินไป ทำให้ไม่สามารถทำการศึกษาด้วยเทคนิค laser light scattering ได้ จึงต้องอาศัยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry ช่วยในการวิเคราะห์โดยทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น 250 – 800 นาโนเมตร ซึ่งจากการศึกษาพบค่าการดูดกลืนแสงที่สูงในช่วงความยาวคลื่น 280 ถึง 400 นาโน เมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.3 แสดงถึงการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี ซึ่งเป็นสมบัติเด่นของซิงค์ออกไซด์ แสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในสารแขวนลอยใสที่ผ่านการกรองแล้ว



รูปที่ 4.1 ภาพจากเทคนิค TEM แสดงลักษณะการกระจายตัวและขนาดของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ ในงานวิจัย (ก) กำลังขยาย 18,500 เท่า และ (ข) กำลังขยายเท่ากับ 59,000 เท่า



รูปที่ 4.2 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออน แล้ว ก่อนผ่านการกรองด้วยฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร



รูปที่ 4.3 สเปกตราการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออนแล้ว ที่ผ่าน การกรองด้วยฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร

4.2 สมบัติของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์

4.2.1. ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค

เมื่อนำสารละลาย PPCDA เวสิเคิลและสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้ปริมาณของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% มาทำการศึกษาขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค ด้วยเทคนิค laser light scattering ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 4.4 โดยพบว่ามีขนาดอนุภาคกระจายอยู่ในช่วง 40 ถึง 300 นาโนเมตร และค่ากลางของขนาดอนุภาคของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลที่ไม่ได้เติมอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ลงไปในระบบมีค่าน้อยกว่าค่ากลางของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิ เคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เล็กน้อย โดยค่ากลางของขนาดอนุภาคของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลและสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออก ไซด์ 5 9 และ 17 wt.% มีค่าเท่ากับ 110 115 116 และ 121 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะพบว่าการ เพิ่มปริมาณของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ลงในวัสดุเชิงประกอบส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ ขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

4.2.2. สัณฐานวิทยา

การศึกษาสัณฐานวิทยาของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ ้อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมโดยใช้ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% โดย ใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) พบว่า PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ มีรูปร่างเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 100 ถึง 300 นาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% มีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคของ PPCDA เวสิเคิลเล็กน้อย ดังแสดง ในรูปที่ 4.5 นอกจากนี้ เมื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค นาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) โดยใช้ กำลังขยาย 4,000 เท่า และ 10,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (ก) และ (ข) ตามลำดับ พบว่า อนุภาคมีรูปร่างเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง ประมาณ 150 ถึง 300 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาด้วยเทคนิค atomic force microscopy นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค นาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% ที่ศึกษาจากเครื่อง AFM และ SEM อยู่ในช่วงของขนาดอนุภาคที่ ศึกษาจากเทคนิค laser light scattering เพียงแต่ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า 100 นาโนเมตร ไม่อาจ สามารถสังเกตได้ชัดเจนจากเครื่อง AFM และ SEM สำหรับวัสดุเชิงประกอบที่มีอัตราส่วนของ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% แสดงผลที่คล้ายคลึงกับวัสดุเชิงประกอบที่มี อัตราส่วนของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.%

4.2.3. โครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยว

จากการใช้เทคนิค Transmission Electron Microscopy ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาค ของอนุภาคเดี่ยว PPCDA เวสิเคิล และอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค นาโนของซิงค์ออกไซด์ พบว่าอนุภาคเดี่ยวของ PPCDA เวสิเคิลมีรูปร่างเป็นทรงกลม ภายใน โครงสร้างปรากฏเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีลักษณะพิเศษเกิดขึ้น และมีขนาดของอนุภาคเดี่ยว ประมาณ 180 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (ก) ส่วนโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่กำลังขยาย 195,000 เท่า พบว่าโครงสร้าง ภายในมีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้น โดยมี PPCDA เกาะอยู่บนผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (ข) และเมื่อพิจารณาที่กำลังขยายสูงขึ้นที่ 500,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (ค) จะพบความแตกต่างอย่างซัดเจนระหว่างบริเวณของ PPCDA และบริเวณของอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของความหนาแน่นอิเล็กตรอนในเฟสของสารประเภท ออร์แกนิก (organic) และอินออร์แกนิก (inorganic) โดยบริเวณสีดำทึบที่อยู่ภายในจะเป็นบริเวณ ของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ และถัดออกมาจะเป็นบริเวณของ PPCDA ซึ่งปรากฏลักษณะ โครงสร้างเป็นชั้นอย่างชัดเจน โดยระยะห่างระหว่างชั้นอยู่ในช่วงประมาณ 4 ถึง 6 นาโนเมตร ซึ่ง ค่าที่ได้นี้มีความใกล้เคียงกับค่า d-spacing ของ PPCDA ซึ่งงานวิจัยของ Yu Gu และคณะ⁽⁴⁹⁾ รายงานไว้ว่ามีค่าเท่ากับ 4.7 นาโนเมตร การตรวจพบโครงสร้างที่เป็นชั้นๆ ในวัสดุเชิงประกอบ แสดงให้เห็นว่า PPCDA มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากขึ้นเมื่อเกาะบนอนุภาคซิงค์ออก ไซด์ โดยหมู่คาร์บอกซิลที่ head groups ของ PPCDA เกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและ เป็นระนาบเดียวกัน ส่งผลให้เกิดความแตกต่างของความหนาแน่นอิเล็กตรอนระหว่างบริเวณของ head groups กับบริเวณของโซ่ข้างที่ประกอบด้วยหมู่แอลคิลมากขึ้น จึงปรากฏลักษณะโครงสร้าง เป็นชั้นๆ ของ PPCDA ขึ้นมาบนผิวของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งจากการตรวจสอบพบว่ามีชั้นของ PPCDA เรียงซ้อนกันอยู่บนผิวของซิงค์ออกไซด์ประมาณ 6 ชั้น

4.2.4. สมบัติการดูดกลืนแสง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติการดูดกลืนรังสียูวีและวิสิเบิล ด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry เพื่อใช้ในการวิเคราะห์สีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลาย วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของชิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ และศึกษาการ จัดเรียงตัวและระยะคอนจูเกต (conjugation length) ของสายโช่พอลิเมอร์ ซึ่งสามารถพิจารณาได้ จากค่าความยาวคลื่นที่ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ในสเปกตราการดูดกลืนแสง ถ้า ตำแหน่งของแถบการดูดกลืนแสง (absorption band) อยู่ที่ค่าความยาวคลื่นสูงกว่า หรือเรียกว่า การเกิด red shift จะแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของระยะคอนจูเกตของสายโช่พอลิเมอร์ แต่ถ้าตำแหน่ง ของแถบการดูดกลืนแสงปรากฏที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า หรือเรียกว่าการเกิด blue shift จะแสดง ถึงการลดลงของระยะคอนจูเกตของสายโช่พอลิเมอร์ ซึ่งจากการศึกษาสเปกตราการดูดกลืนแสง ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลและสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของชิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยปริมาณชิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% ดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล ปรากฏที่ความยาว คลื่น 636 นาโนเมตร และปรากฏยอดการดูดกลืนแสง (vibronic band) ที่ความยาวคลื่น 590 นา โนเมตร ซึ่งเป็นสเปกตราการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงิน ทำให้มองเห็นสารละลายมีสีน้ำเงิน เมื่อ พิจารณาสเปกตราการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนา โนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% จะพบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด และแถบ vibronic เลื่อนไปอยู่ในตำแหน่งที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นหรือเกิด red shift โดยความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดมีค่าเท่ากับ 643 นาโนเมตร และปรากฏแถบ vibronic ที่ความ ยาวคลื่น 593 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าสายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตของ PPCDA เวสิเคิลในวัสดุเชิงประกอบมีการจัดเรียงตัวอยู่ในระนาบเดียวกันมากขึ้น ส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้น ของระยะคอนจูเกตของ PPCDA ในวัสดุเชิงประกอบเมื่อเปรียบเทียบกับ PPCDA เวสิเคิลที่บริสุทธิ์ จึงทำให้เกิด red shift ขึ้น แม้ว่าจะเกิด red shift ไม่มากนักก็ตาม นอกจากนี้ยังพบแถบการ ดูดกลืนแสงเล็กๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 675 นาโนเมตร ในสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ปรากฏขึ้นมาอีกด้วย

สเปกตราการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนา โนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% แสดงแถบการดูดกลืนแสงที่แคบมากกว่าสเปกตราของ สารละลาย PPCDA เวสิเคิล ซึ่งโดยปกติแล้วความกว้างของแถบการดูดกลืนแสงจะขึ้นอยู่กับ สิ่งแวดล้อมของโครโมฟอร์ ถ้าสิ่งแวดล้อมของโครโมฟอร์มีความเป็นระเบียบ หรือจัดเรียงตัวไปใน ทิศทางเดียวกัน จะส่งผลให้แถบการดูดกลืนแสงมีความแคบ ดังนั้นการที่สารละลายวัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์มีแถบการดูดกลืนแสงที่แคบกว่าของ สารละลาย PPCDA เวสิเคิล แสดงให้เห็นว่าสิ่งแวดล้อมโดยรอบโครโมฟอร์ อาทิ โซ่ข้าง มีการ จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากกว่าของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล

นอกจากนี้ยังพบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 375 นาโนเมตร ในสเปกตราของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% ซึ่งแสดง ถึงการมีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ เนื่องจากอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ สามารถดูดกลืนรังสียูวีซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 280 ถึง 400 นาโนเมตรได้ อย่างไรก็ตามใน สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% ไม่ แสดงสเปกตราการดูดกลืนรังสียูวี ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากซิงค์ออกไซด์ในระบบมีความเข้มข้นต่ำ ทำ ให้ความเข้มของการดูดกลืนรังสียูวีอยู่ในระดับที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับความเข้มของการดูดกลืนแสง สูงสุด หรืออาจเกิดจากรังสียูวีจากแหล่งกำเนิดแสงตกกระทบไม่โดนอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่อยู่ในสารละลายวัสดุเชิงประกอบ จึงทำให้ไม่แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี แต่จากสเปกตรา การดูดกลืนแสง (รูปที่ 4.8) รวมถึงการวิเคราะห์ผลการทดลองจากเทคนิค laser light scattering AFM SEM และ TEM (รูปที่ 4.4 – 4.7) แสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ



รูปที่ 4.4 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมโดยใช้ ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.%



รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาจาก AFM ของ (ก) PPCDA เวสิเคิล และ (ข) วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.%



รูปที่ 4.6 สัณฐานวิทยาจาก SEM ของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% (ก) กำลังขยาย 4,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของ (ก) PPCDA เวสิเคิล (ข) อนุภาคของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 17 wt.% ที่กำลังขยาย 195,000 เท่า และ (ค) ที่กำลังขยาย 500,000 เท่า



รูปที่ 4.8 สเปกตราการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิห้องของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.%

4.3 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้น ภายนอก

4.3.1. การตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

เมื่อนำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุเซิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% ที่เตรียมได้ มา ทำการศึกษาการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิห้อง สารละลาย PPCDA เวสิเคิล มีสีน้ำเงินจากการสังเกต ด้วยตาเปล่า และเมื่อวิเคราะห์การดูดกลืนแสงได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.9 (ก) โดยพบตำแหน่งการ ดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 636 นาโนเมตร และปรากฏแถบ vibronic ที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร ซึ่งเป็นสเปกตราการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงิน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความเข้ม ของแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินจะลดลงเรื่อยๆ ในขณะเดียวกันความเข้มของแถบการ ดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร จะเพิ่มขึ้น และเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะ พบว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิล จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีม่วงมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (n) เมื่อให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจนอุณหภูมิสูงกว่า 64 องศาเซลเซียส สเปกตราการดูดกลืนแสงของ สารละลาย PPCDA เวสิเคิล เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยตำแหน่งที่เกิดการ ดูดกลืนแสงสูงสุดจะเลื่อนไปอยู่ที่ความยาวคลื่น 542 นาโนเมตร ในขณะที่แถบ vibronic จะ ปรากฏที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร หรือเรียกได้ว่าเป็นสเปกตราการดูดกลืนแสงของเฟสสี แดง ซึ่งจะมองเห็นสารละลายมีสีแดง โดยสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เกิดการเปลี่ยนเฟสจากสี น้ำเงินเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 74 องศาเซลเซียส โดยกลไกในการเปลี่ยนเฟสจากสี น้ำเงินเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 74 องศาเซลเซียส โดยกลไกในการเปลี่ยนเฟสจากสี น้ำเงินเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 74 องศาเซลเซียส โดยกลไกในการเปลี่ยนสีเกิด จากพลังงานความร้อนที่สูงทำให้พันธะไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลที่เชื่อมระหว่าง head groups ของ PPCDA เวสิเคิลเกิดการแตกออก ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ใช่ข้างที่เป็นหมู่แอลคิลเกิดการ เคลื่อนที่อย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ออร์บิทัลไพ (π-orbital) เกิดการบิดออกนอกระนาบ ทำให้ π อิเล็กตรอนที่สายโช่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตเคลื่อนที่ไม่สะดวก ส่งผลให้ระยะคอนจู เกตลดลง ช่องว่างพลังงานของ HOMO และ LUMO กว้างขึ้น อิเล็กตรอนต้องใช้พลังงานมากขึ้น ในการกระโดดข้ามช่องว่างพลังงาน จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของสเปกตรัมการดูดกลืน แสงไปยังความยาวคลื่นที่สั้นกว่า ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีของ PPCDA เวลิเคิลเป็นสีแดง⁽²²⁾

เมื่อศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณชิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ได้ สเปกตราการดูดกลืนแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.9 (ข) (ค) และ (ง) ตามลำดับ และการเปลี่ยนสีของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ แสดงดังรูปที่ 4.10 (ข) จากผลการทดลองพบว่า การเปลี่ยนสีของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบทั้งหมดมีความคล้ายคลึงกันมาก โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความ เข้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลงเรื่อยๆ อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความ เข้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลงเรื่อยๆ อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดิง 74 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สารละลาย PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของชิงค์ออกไซด์ยังคงไม่ เปลี่ยนเป็นสีแดง โดยจะพบว่าสเปกตราการดูดกลืนแสงยังไม่เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งที่ชัดเจน แต่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึงประมาณ 85 องศาเซลเซียส จะพบว่าสเปกตราการดูดกลืนแสงเกิดการ เปลี่ยนแปลงอย่างมาก โดยยอดการดูดกลืนแสงสูงสุดเลื่อนไปปรากฏที่ความยาวคลื่น 588 นาโน เมตร นั่นแสดงให้เห็นว่าในสารละลายวัสดุเชิงประกอบต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าสารละลาย PPCDA เวลิเคิลประมาณ 20 องศาเซลเซียส ในการที่จะทำให้เกิดการเลื่อนตำแหน่งของยอดการดูดกลืน แสงสูงสุดอย่างเห็นได้ชัดเจน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึงประมาณ 94 องศาเซลเซียส ยอดการ ดูดกลืนแสงสูงสุดเลื่อนไปอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาอก 580 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อสังเกตจากตาเปล่า จะเห็นว่าสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ปรากฏ เป็นสีม่วงอมชมพู ดังแสดงในรูปที่ 4.10 (ข)

เมื่อพิจารณาค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด ($\lambda_{\scriptscriptstyle max}$) ที่อุณหภูมิ ที่ทำการทดสอบของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิ ้เคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.12 (ก) โดยพบว่าค่า $\lambda_{_{max}}$ ของ สารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) จะค่อยๆ ลดต่ำลงมาเรื่อยๆ ด้วยอัตราค่อนข้างคงที่ จากความยาวคลื่นเริ่มต้นที่ 636 นาโนเมตรที่อุณหภูมิห้อง จนเมื่อถึงอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราการเปลี่ยนเฟสสีเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมาก ค่า $\lambda_{_{max}}$ เคลื่อนจากความยาวคลื่น 618 นาโน เมตร มาอยู่ที่ 542 นาโนเมตร จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปจนถึง 94 องศาเซลเซียส จะพบว่าไม่ มีการเปลี่ยนเฟสสีเกิดขึ้นอีกต่อไปโดยค่า $\lambda_{_{max}}$ คงที่ที่ 542 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาค่า $\lambda_{_{max}}$ ของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ จะพบว่าค่า $\lambda_{\scriptscriptstyle max}$ เริ่มต้นอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 643 นาโนเมตรที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นค่า $\lambda_{\scriptscriptstyle max}$ ค่อยๆ ลด ้ต่ำลงด้วยอัตราค่อนข้างคงที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับสารละลาย PPCDA เวสิเคิล แต่จะ เกิดการเปลี่ยนเฟสสีอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 80 องศาเซลเซียส โดย $\lambda_{_{max}}$ ของสารละลาย ้วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% จะเคลื่อนจาก ที่ความยาวคลื่น 610 นาโนเมตร ไปอยู่ที่ความยาวคลื่น 583 นาโนเมตร ในขณะที่ $\lambda_{_{max}}$ ของ ้สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% จะเคลื่อน ้จากความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร ไปอยู่ที่ 587 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปพบว่า $\lambda_{_{
m max}}$ สามารถลดต่ำลงได้อีก ซึ่งแตกต่างจากพฤติกรรมของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล ที่ค่า $\lambda_{_{
m max}}$ จะคงที่หลังจากเกิดการเปลี่ยนเฟสสี เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 94 องศาเซลเซียส $\lambda_{_{max}}$ ของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบปรากฏที่ความยาวคลื่นประมาณ 580 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าแตกต่างจาก $\lambda_{_{\scriptscriptstyle max}}$ ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลที่อุณหภูมิเดียวกันถึงประมาณ 40 นาโนเมตร

เมื่อพิจารณากราฟเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) ที่อุณหภูมิที่ทำการทดสอบในรูปที่ 4.12 (ข) จะเห็นความแตกต่างของการเปลี่ยนสีระหว่างสารละลาย PPCDA เวสิเคิล กับ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อย่างชัดเจนตั้งแต่ อุณหภูมิประมาณ 35 องศาเซลเซียสขึ้นไป โดยสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์จะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่ามากในการทำให้เกิดการเปลี่ยนสีใน ระดับเดียวกันกับสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เช่น ในการทำให้เกิดการเปลี่ยนสีไป 60 เปอร์เซ็นต์
(ที่ 60%CR) สารละลายวัสดุเชิงประกอบที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% จะต้องใช้ อุณหภูมิสูงกว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิล ประมาณ 22 องศาเซลเซียส เป็นต้น ในช่วง อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 50 องศาเซลเซียส สารละลาย PPCDA เวสิเคิล จะค่อยๆ เกิด การเปลี่ยนสีไปด้วยอัตราค่อนข้างคงที่ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเปลี่ยนสีเพิ่มขึ้น โดยอัตรา การเปลี่ยนสีเพิ่มขึ้นเร็วที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 65 ถึง 70 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง ประมาณ 75 องศาเซลเซียส %CR เพิ่มขึ้นไปอยู่ที่ค่าสูงสุดที่ประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถือได้ว่า เป็นอุณหภูมิที่สารละลาย PPCDA เวสิเคิลเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ และเมื่อเพิ่ม อุณหภูมิให้สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 94 องศาเซลเซียส จะพบว่า %CR ของสารละลาย PPCDA เวลิ เคิล ไม่เปลี่ยนแปลงคงที่อยู่ที่ประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์ นั่นคือสารละลาย PPCDA เวสิเคิล ก็ยังคง เป็นสีแดงอยู่ แต่เมื่อพิจารณา %CR ของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค นาโนของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 อัตราส่วน จะพบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 75 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็น อุณหภูมิที่สารละลาย PPCDA เวสิเคิล เปลี่ยนเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์นั้น (%CR ประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์) สารละลายวัสดุเชิงประกอบมีค่า %CR อยู่ที่ 30 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น เมื่อทำการเพิ่ม อุณหภูมิจนถึง 94 องศาเซลเซียส จะพบว่าสารละลายวัสดุเชิงประกอบมีค่า %CR สูงสุด ที่ ประมาณ 73 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแตกต่างจาก %CR สูงสุดของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลเกือบ 20% โดยสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์จะปรากฏเป็นสี ม่วงอมชมพู เมื่อเปรียบเทียบ %CR ของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค นาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ต่างกัน จะพบว่าสารละลายวัสดุ เชิงประกอบที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์มากกว่าจะต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าเล็กน้อยในการทำ ให้เกิดการเปลี่ยนสีในระดับเดียวกัน เช่น ที่ 30%CR สารละลายวัสดุเชิงประกอบที่มีอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% จะเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิสูงกว่าสารละลายวัสดุเชิงประกอบที่มีอนุภาคนา ในของซิงค์ออกไซด์ 5 wt.% ประมาณ 3 องศาเซลเซียส จึงอาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนของ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการยึดเกาะและจัดเรียงตัวของ PCDA มอนอ เมอร์ ส่งผลให้ความหนาของชั้น PPCDA ในวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้นและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็น ระเบียบมากขึ้นด้วย ดังนั้นสารละลายวัสดุเชิงประกอบที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% จึงเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิสูงกว่าเล็กน้อย

โดยปกติแล้วเมื่อสารได้รับความร้อนมากขึ้น จะค่อยๆ เกิด blue shift ขึ้น นั่นคือ λ_{max} จะ เคลื่อนไปที่ความยาวคลื่นที่ต่ำลง ดังนั้นจากกราฟในรูปที่ 4.12 (ก) จะพบว่าค่า λ_{max} ในช่วงแรก ซึ่งเป็นช่วงก่อนที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟส มีค่าลดน้อยลงอย่างต่อเนื่อง การเปลี่ยนสีในช่วงนี้จึงค่อยๆ

เปลี่ยนแปลงไปอย่างต่อเนื่อง ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของโซ่ข้างที่เพิ่มขึ้นเมื่อได้รับอุณหภูมิที่สูงขึ้น ส่งผลให้คคร์บิทัลไพบางส่วนเกิดการบิดคคกนคกระนาบ ทำให้ความเป็นระนาบของออร์บิทัลไพ ้น้อยลงอย่างเป็นระบบ ระยะคอนจูเกตจึงลดลง เมื่อเปรียบเทียบความชั้นของกราฟในช่วงแรกนี้ ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล กับสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ จะพบว่าสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ ออกไซด์ทั้ง 3 อัตราส่วน มีความชันน้อยกว่า คือ $\lambda_{_{max}}$ ลดลงด้วยอัตราที่ต่ำกว่าของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เช่นเดียวกับความชั่นของกราฟ %CR (รูปที่ 4.12 (ข)) ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน ซึ่ง พฤติกรรมดังกล่าวสามารถอธิบายได้ด้วยลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ในน้ำ และอันตรกิริยา ของ PCDA กับพื้นผิวอนุภาคซิงค์ออกไซด์ โดยปกติแล้วที่ผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ใน ้น้ำจะประกอบด้วยหมู่ Zn-OH Zn-OH₂⁺ และ Zn-O⁻ ดังแสดงในรูปที่ 4.13 โดยอัตราส่วนของหมู่ เหล่านี้ขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของสารละลาย ถ้าค่าพีเอชน้อยกว่า 7 ที่ผิวของซิงค์ออกไซด์จะมีหมู่ Zn-OH และ Zn-OH₂⁺ อยู่เป็นส่วนมาก เนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้สารตั้งต้นคือ PCDA มอนอเมอร์ ซึ่งมี ความเป็นกรดอ่อนอยู่ ดังนั้นเมื่อเตรียมสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนา ในของซิงค์ออกไซด์ จะทำให้มีหมู่ Zn-OH และ Zn-OH₂+ อยู่ที่ผิวของซิงค์ออกไซด์เป็นส่วนมาก ส่งผลให้ PCDA มอนอเมอร์ซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลอยู่ที่ head groups สามารถยึดเกาะบนพื้นผิวของ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ได้ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าและพันธะไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ 4.14 เนื่องจากในวัสดุเชิงประกอบมีซิงค์ออกไซด์ทำหน้าที่เป็นซับสเตรต PPCDA จึงสามารถยึด เกาะและต่อเป็นชั้นๆ ขึ้นไปอย่างเป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ซึ่งจากภาพ TEM (รูปที่ 4.7 (ค)) จะพบชั้นของ PPCDA ในวัสดุเชิงประกอบประมาณ 6 ชั้น PPCDA ในวัสดุเชิงประกอบเมื่อ เปรียบเทียบกับ PPCDA ในน้ำแล้วจึงมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากขึ้น โซ่ข้างเกิดการ เคลื่อนที่ได้ยากขึ้น ทำให้เกิดการบิดของออร์บิทัลไพที่สายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกต ้น้อยกว่า ดังนั้นสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ จึง เกิดการเปลี่ยนสีได้ยากกว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิล

นอกจากนี้ในการทดสอบการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นจากอุณหภูมิยังพบ กระบวนการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เกิดขึ้นในสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วย โดยเมื่อมีการให้ความร้อนขึ้นไปจนถึงอุณหภูมิ 100 องศา เซลเซียสแล้วปล่อยให้เย็นตัวกลับลงมาจะพบว่าสีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบค่อยๆ เกิดการ เปลี่ยนสีกลับจากสีม่วงอมชมพูเป็นสีฟ้าเมื่อเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้อง จากการวัดค่าการดูดกลืน แสงขณะที่อุณหภูมิลดต่ำลงมาแล้วคำนวณเป็น %CR จะพบว่า %CR ของสารละลายวัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อเย็นตัวลงมา เกือบจะซ้อนทับเป็นเส้นเดียวกันกับเมื่อให้ความร้อนขึ้นไป ดังแสดงในรูปที่ 4.16 (ข) (ค) และ (ง) ตามลำดับ ในขณะที่ % CR ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เมื่อเย็นตัวลงมามีค่าเป็น 0 ดังแสดง ในรูปที่ 4.16 (ก) ซึ่งแสดงว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิลไม่มีการเปลี่ยนสีเกิดขึ้น นั่นคือมี กระบวนการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้นั่นเอง



ร**รูปที่ 4.9** สเปกตราการดูดกลืนแสงเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C ของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) – (ง) สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 การเปลี่ยนสีเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C ของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.11 กลไกการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลแบบผันกลับไม่ได้ เมื่อได้รับการ รบกวนจากความร้อน⁽¹⁰⁾



รูปที่ 4.12 (ก) ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) และ (ข) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลาย วัสดุเซิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C



รูปที่ 4.13 โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในน้ำ⁽⁵⁰⁾



รูปที่ 4.14 อันตรกิริยาของ PPCDA บนผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์⁽⁵⁰⁾



รูปที่ 4.15 ลักษณะการจัดเรียงตัวของ PPCDA ในน้ำ และในวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.16 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 100 °C และเมื่อเย็น ตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) – (ง) สารละลายวัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ตามลำดับ

4.3.2. การตอบสนองต่ออุณหภูมิของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

เนื่องจากการนำ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุเซิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ในรูปของสารละลายไปใช้งานมีข้อจำกัดมากมาย อาทิ อายุการใช้งาน และความ เสถียรในการเปลี่ยนสี เนื่องจากเกิดการตกตะกอนของอนุภาคในสารละลาย นอกจากนี้อุณหภูมิ สูงสุดที่จะสามารถวัดการตอบสนองต่ออุณหภูมิได้คือ 100 องศาเซลเซียสเท่านั้น เนื่องจากตัวทำ ละลายที่ใช้คือน้ำขจัดไอออนแล้ว แต่จากผลการศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารละลาย วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ พบว่าสารละลายวัสดุเชิง ประกอบนี้มีแนวโน้มที่สามารถเกิดการเปลี่ยนสีต่อไปได้อีกถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 94 องศา เซลเซียส ดังนั้นจึงมีการเตรียมฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% ขึ้น โดยใช้พอลิไว ้นิลแอลกอฮอล์ (PVA) เป็นเมทริกซ์ ทำให้สามารถศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ้โดยทำการอบฟิล์มในช่วงอุณหภูมิ 35 ถึง 160 องศาเซลเซียส โดยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษา เป็นเวลา 5 นาที และทำการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลื่นแสงของฟิล์มที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลการ ทดลองดังรูปที่ 4.17 และ 4.18 จากการทดลองพบว่าฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล มีพฤติกรรมการ เปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ ซึ่งคล้ายคลึงกับพฤติกรรมของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เป็นอย่าง มาก ดังแสดงในรูปที่ 4.17 โดยที่อุณหภูมิห้อง ฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล ปรากฏเป็นสีน้ำเงิน และ ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดของสเปกตราการดูดกลืนแสงอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นา ในเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น ความเข้มของการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นในช่วงนี้จะลดลง ในขณะที่ความเข้มของการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความ ยาวคลื่นของเฟสสีแดงจะเพิ่มขึ้น จนกระทั่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 70 องศาเซลเซียส สเปกตราการ ดูดกลืนแสงจะมีความแตกต่างอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับอุณหภูมิเริ่มต้น โดยจะพบว่าค่าการ ดูดกลืนแสงสูงสุดเคลื่อนจากที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร ไปอยู่ที่ความยาวคลื่น ประมาณ 540 นาโนเมตร และเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะเห็นฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล มีสีม่วงชมพู เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่า 70 องศาเซลเซียส จะพบว่าความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสลีน้ำ ้เงินจะลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงเพิ่มสูงขึ้นอย่าง รวดเร็วเช่นกัน ซึ่งในช่วงอุณหภูมินี้ฟิล์มปรากฏเป็นสีแดง นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์ม PPCDA เวสิ ้เคิล เกิดการเปลี่ยนเฟสจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส ้โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีสูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ซึ่งอุณหภูมิที่ทำให้เกิด การเปลี่ยนเฟสสีอย่างสมบูรณ์ในฟิล์มนี้มีค่าสูงกว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสอย่าง สมบูรณ์ในสารละลาย PPCDA เวสิเคิลประมาณ 15 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเกิดจากการเคลื่อนที่ที่ ้ช้าลงของโมเลกุลเมื่ออยู่ในสถานะของแข็ง นอกจากนี้อาจเกิดจากผลของพันธะไฮโดรเจนที่ยึด ระหว่างหมู่คาร์บอกซิลที่ head groups ของ PPCDA กับหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นเล็กน้อยเพื่อทำให้เกิดการทำลายพันธะไฮโดรเจนในฟิล์มและเกิด การเปลี่ยนสีขึ้น

รูปที่ 4.18 แสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% จากการทดลองพบว่า ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์แสดงพฤติกรรมการ เปลี่ยนสี 2 ระดับ โดยระดับแรกแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง อุณหภูมิประมาณ 140 องศาเซลเซียส จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดพฤติกรรมการเปลี่ยนสี

แบบผันกลับไม่ได้ เมื่อทำการอบฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบจะเปลี่ยนเป็นสีม่วงอมชมพู ดังแสดงในรูปที่ 4.18 (ง) ซึ่งคล้ายกับสีของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส แต่เมื่อ ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องฟิล์มจะเปลี่ยนสีกลับไปเป็นสีฟ้า เมื่อพิจารณา สเปกตราการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 wt.% ในรูปที่ 4.18 (ก) จะพบว่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มียอดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร ปรากฏอยู่ร่วมกับเฟลสีน้ำเงิน แสดงถึงการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่สมบูรณ์ ซึ่งไม่ สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า สำหรับสเปกตราการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสของ ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 9 และ 17 wt.% (รูปที่ 4.18 (ข) และ (ค) ตามลำดับ) พบว่า เกือบจะซ้อนทับกับสเปกตราการดูดกลื่นแสงที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ซึ่ง เมื่อทำการคำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีจะพบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ฟิล์ม ้วัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 wt.% มีการเปลี่ยนสี 12 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุ เชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 9 และ 17 wt.% มีการเปลี่ยนสีเพียง 2 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น ดัง แสดงในรูปที่ 4.19 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบฟิล์มให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 100 องศา เซลเซียสจนถึง 140 องศาเซลเซียส จะพบว่าฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนา โนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ยังคงปรากฏสีม่วงอมชมพู และเกิดการเปลี่ยนสีแบบผัน กลับได้เมื่อฟิล์มเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้อง ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสเปกตราการดูดกลืนแสงจะพบว่า ความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลง ในขณะเดียวกันความเข้มของการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่นในช่วง 490 ถึง 540 นาโนเมตรจะเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า ้องศาเซลเซียส จะพบว่าสเปกตราการดูดกลื่นแสงของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบเกิดการ 140 เปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดต่ำลงอย่าง มาก ในขณะที่ความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงกลับเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ซึ่งเมื่อสังเกต ด้วยตาเปล่าจะพบว่าฟิล์มวัสดุเชิงประกอบปรากฏเป็นสีแดงอมส้ม และเมื่อฟิล์มเย็นตัวลงถึง ้อุณหภูมิห้องก็ยังคงปรากฦเป็นสีเดิมอยู่ แสดงถึงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ของ ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่อุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี ดังรูปที่ 4.19 จะพบว่า ค่า %CR ของฟิล์มวัสดุเซิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 wt.% เกือบจะเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิ ต่ำกว่า 90 องศาเซลเซียส และค่า %CR ของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนา โนของซิงค์ออกไซด์ 9 และ 17 wt.% เกือบจะเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส แสดง ให้เห็นถึงการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งอธิบายได้ว่าความร้อนในช่วงอุณหภูมินี้ทำ ให้โครงรูปของโช่ข้างเกิดการเปลี่ยนแปลง ในลักษณะการเคลื่อนที่ของโช่ข้างหรือเปลี่ยนแปลงทิศ ทางการจัดเรียงตัว ส่งผลให้ออร์บิทัลไพบางส่วนบิดตัว เกิดการรบกวนความเป็นระนาบของสายโซ่ หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกต ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น แต่เนื่องจากยังไม่เกิดการแตกออก ของพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เมื่อ ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 4.20 และเมื่อนำฟิล์มเข้าอบที่ อุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 140 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของชิงค์ออกไซด์ยังคงเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้แต่ไม่สมบูรณ์ โดยจะเกิดการผันกลับแบบ ไม่สมบูรณ์มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิการอบฟิล์มสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบฟิล์มวัสดุเชิง ประกอบให้สูงขึ้นเป็น 145 องศาเซลเซียส พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups เกิดการ แตกออก (รูปที่ 4.20) จึงไปทำลายความเป็นระเบียบของโช่ข้างและสายโซ่หลัก ทำให้เอนโทรปี เพิ่มขึ้นอย่างมาก จึงเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ ดังแสดงให้เห็นว่าค่า %CR เพิ่มขึ้น อย่างรวดเร็วมากที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส และจะเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิการเปลี่ยน โดย %CR มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยน เฟลอย่างสมบูรณ์ของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล ถึงประมาณ 70 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17 สเปกตราการดูดกลืนแสงและสีของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิลในเมทริกซ์ของ PVA ที่ อุณหภูมิต่างๆ ที่ทำการอบฟิล์ม



รูปที่ 4.18 (ก) – (ค) สเปกตราการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในเมทริกซ์ของ PVA ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ตามลำดับ (ง) สีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ทำการอบฟิล์ม และเมื่อฟิล์มเย็นตัวลง ถึงอุณหภูมิห้อง



รูปที่ 4.19 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และฟิล์มวัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 160 °C



รูปที่ 4.20 กลไกการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ เมื่อได้รับการรบกวนจากความร้อน

4.3.3. การตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส

จากการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าและวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสง ด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลและสารละลายวัสดุ เชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการกระตุ้นโดยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปเพื่อปรับค่า ความเป็นเบส พบว่าพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุ เชิงประกอบ PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ เมื่อ ทำการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปในสารละลาย PPCDA เวสิเคิล ที่มีค่าพีเอชเริ่มต้น 6.35 ซึ่งมีความเป็นกรดอ่อนๆ จนค่าพีเอชของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลเปลี่ยนเป็น 7 สีของ สารละลาย PPCDA เวสิเคิลจะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีน้ำเงินอมม่วง และเมื่อวิเคราะห์สเปกตรา การดูดกลืนแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.21 (ก) จะพบว่ายอดการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรลดลง และมียอดการดูดกลืนแสงเล็กๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร ปรากฏขึ้นมา และเมื่อปรับค่าพีเอชให้สูงขึ้นจนถึง 8 จะพบว่าสเปกตราการดูดกลืนแสงเกิดการ เปลี่ยนแปลงอย่างมาก โดยความเข้มของการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร ลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว ในขณะเดียวกันแถบการดูดกลืนแสงสูงสุดจะเลื่อนไปอยู่ที่ความยาวคลื่น นาโนเมตร และสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลปรากฏเป็นสีแดง และเมื่อพิจารณา 537 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีจากเฟสสีน้ำเงินเป็นสีแดง ในรูปที่ 4.22 (ก) จะพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน สีเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงพีเอช 7 ถึง 8 โดยเพิ่มขึ้นประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อปรับค่าพี เอชให้สูงขึ้นต่อไปอีก จะพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและเพิ่มขึ้นสูงสุดถึง ประมาณ 95 เปอร์เซ็นต์ที่พีเอช 12

สำหรับสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ มี ค่าพีเอชเริ่มต้นสูงกว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิลเล็กน้อย โดยค่าพีเอชเริ่มต้นของสารละลาย วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% มีค่าเท่ากับ 6.70 6.44 และ 7.08 ตามลำดับ เมื่อปรับค่าพีเอชให้เพิ่มขึ้นจนถึงพีเอช 12 ซึ่งเป็นค่าพีเอชที่สารละลาย PPCDA เวสิเคิลมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีจากสีฟ้าเป็นสีแดงสูง ที่สุด พบว่าสีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 อัตราส่วน ยังคงปรากฏเป็นสีฟ้าเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า แต่เมื่อพิจารณาสเปกตราการดูดกลืน แสงในรูปที่ 4.21 (ข) (ค) และ (ง) จะพบว่าค่าการดูดกลืนแสงของเฟสสีฟ้าลดลง เมื่อค่าพีเอช เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มค่าพีเอชของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ไปจนถึงค่า 12.50 12.60 และ 12.70
ตามลำดับ จะพบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตราการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยจะพบว่า
ยอดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรลดต่ำลงมามาก และมียอดการดูดกลืน
แสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตรปรากฏขึ้นมา โดยมีความสูงของยอดใกล้เคียง
กับความสูงของยอดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรสดต่ำลงมามาก และมียอดการดูดกลืน
แสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตรปรากฏขึ้นมา โดยมีความสูงของยอดใกล้เคียง
กับความสูงของยอดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อสังเกต
ด้วยตาจะเห็นว่าสารละลายมีสีม่วง และเมื่อพิจารณากราฟเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีในรูปที่ 4.22
(ก) จะพบว่าที่ค่าพีเอชดังกล่าว สารละลายวัสดุเชิงประกอบมีการเปลี่ยนสีอยู่ที่ประมาณ 40
เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแตกต่างจากค่าการเปลี่ยนสีสูงสุดของสารละลาย PPCDA เวสิเคิลประมาณ 50
เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าพีเอชที่ทำให้สารละลายเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีในรูปที่ 4.22
(ก) จะพบว่าสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เริ่ม
เกิดการเปลี่ยนสีที่ค่าพีเอช 12 ขึ้นไป ในขณะที่สารละลาย PPCDA เวสิเคิล เริ่มเปลี่ยนสีอย่าง
ชัดเจนที่ค่าพีเอช 7 ขึ้นไป

เมื่อเปรียบเทียบสารละลายวัสดุเซิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ ออกไซด์ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ต่างกัน จะพบว่าสารละลายวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออก ไซด์ 17 wt.% จะเกิดการเปลี่ยนสีช้ากว่าสารละลายวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% เล็กน้อย (รูปที่ 4.22 (ก)) โดยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% อยู่ที่ประมาณ 34 เปอร์เซ็นต์ที่พีเอช 12.5 ในขณะที่ สารละลายวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีแค่เพียง 5 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น หรือเมื่อพิจารณาที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีที่เท่ากัน เช่นที่ 20%CR จะต้องปรับ ค่าพีเอชของสารละลายวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% ให้มีค่าพีเอชประมาณ 12.6 ในขณะที่ปรับค่าพีเอชของสารละลายวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% ให้มีค่าประมาณ 12.2 ก็เกิดการเปลี่ยนสีที่ระดับเดียวกันแล้ว

เมื่อพิจารณาค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ที่ค่าพีเอซ ต่างๆ ที่ทำการทดสอบในรูปที่ 4.22 (ข) จะพบว่าค่า λ_{max} ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล จะย้าย ตำแหน่งอย่างรวดเร็วจากความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร มาอยู่ที่ความยาวคลื่น 537 นาโนเมตร เมื่อปรับค่าพีเอซจาก 7 เป็น 8 หลังจากนั้นเมื่อปรับค่าพีเอซให้สูงขึ้น ค่า λ_{max} จะมีค่าคงที่ เมื่อ พิจารณาค่า λ_{max} ของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออก ไซด์จะพบว่ามีค่า λ_{max} คงที่อยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร ที่ทุกค่าพีเอซที่ทำการ ทดสอบ ยกเว้นสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 9 wt.% ที่พบว่าเมื่อปรับค่าพีเอชให้ถึง 12.6 ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนสูงสุดจะเลื่อนมาอยู่ที่ความ
ยาวคลื่นประมาณ 538 นาโนเมตร และเมื่อปรับค่าให้เพิ่มขึ้นถึงค่าสูงสุดที่สามารถปรับได้คือ
12.78 พบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนสูงสุดยังคงอยู่ตำแหน่งเดิม ซึ่งสาเหตุที่ไม่พบพฤติกรรม
ดังกล่าวนี้ในสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 และ
17 wt.% นั้น อาจเนื่องมาจากค่าพีเอชสูงสุดที่สามารถปรับได้คือ 12.50 และ 12.70 ตามลำดับ ซึ่ง
อาจยังไม่ถึงจุดที่จะเกิดการเปลี่ยนตำแหน่งของค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดแม้ว่าจะเติมสารละลาย
โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงถึง 10 โมลาร์ลงไปแล้วก็ตาม นอกจากนี้ข้อจำกัดของ
อุปกรณ์ที่ใช้ตรวจวัดค่าพีเอชอาจมีผลด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจากกราฟการดูดกลืนแสง
พบว่ามีแนวโน้มที่จะเกิดการเปลี่ยนตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนสูงสุดมาอยู่ที่ความยาวคลื่น
ประมาณ 538 นาโนเมตรได้ ที่พีเอชสูงขึ้น

กลไกในการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการรบกวนจากความเป็นกรด-เบสเกิดจากไฮดรอกไซด์ ไอออน (OH) ไปดึงโปรตอนจากหมู่คาร์บอกซิลที่ head groups ของ PPCDA ส่งผลให้พันธะ ไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups ของ PPCDA เกิดการแตกออก และเกิดแรงผลักระหว่าง คาร์บอกซิเลตไอออน (-COO) ที่อยู่ติดกันอีกด้วย จึงทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของโซ่ข้าง ส่งผลให้การจัดเรียงตัวอย่างเป็นระนาบของสายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตลดน้อยลง และทำให้ระยะคอนจูเกตของสายโซ่หลักลดลง ส่งผลต่อสถานะของอิเล็กตรอนและทำให้เกิดการ เปลี่ยนแปลงตำแหน่งของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมเลกุลไปยังความยาวคลื่นที่สั้นกว่า ทำ ให้เกิดการเปลี่ยนสีของสารขึ้น โดยสารละลาย PPCDA เวสิเคิลจะเปลี่ยนเป็นสีแดง เมื่อเติม สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จนถึงค่าพีเอช 8 ดังแสดงในรูปที่ 4.23 (ก) และสารละลายวัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์จะเปลี่ยนสีที่พีเอชมากกว่า 12.5 ซึ่ง การเปลี่ยนสีที่พีเอชสูงกว่าของสารละลายวัสดุเชิงประกอบอาจเป็นผลจากการจัดเรียงตัวของ PPCDA บนผิวของซิงค์ออกไซด์อย่างเป็นระเบียบและมีการเรียงซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยโซเดียมไฮ ดรอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยาที่ชั้นด้านนอกก่อน ทำให้ชั้นของ PPCDA ที่อยู่ด้านนอกสุดจะได้รับแรง กระทำจากโซเดียมไฮดรอกไซด์มากที่สุด และระดับแรงกระทำที่ได้รับจะลดลงตามลำดับชั้นของ PPCDA ที่อยู่ถัดเข้ามาด้านในทำให้การเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบไล่จากชั้นด้านนอกมาด้าน ในเป็นลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.23 (ข) ลักษณะโครงสร้างแบบเป็นชั้นๆ นี้ส่งผลให้ต้องใช้ปริมาณ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสีในวัสดุเชิงประกอบมากกว่าในสารละลาย PPCDA เวสิเคิล จึงต้องทำการปรับพีเอชของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์ให้สูงกว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิลอย่างมากจึงจะเกิดการเปลี่ยนสี





รูปที่ 4.21 สเปกตราการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มค่าความเป็นเบสของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) – (ง) สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ตามลำดับ



รูปที่ 4.22 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มค่าความเป็นเบสของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออก ไซด์ 5 9 และ 17 wt.% (ก) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) และ (ข) ความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่ เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max})



ร**ูปที่ 4.23** กลไกการเปลี่ยนสีของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) สารละลายวัสดุเซิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อได้รับการรบกวนจากความเป็นเบส

4.3.4. การตอบสนองต่อชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย

ผลการทดลองในส่วนนี้จะทำการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของชิงค์ออกไซด์ ที่ ปริมาณชิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากตัวทำละลายคือ เอทานอล และไอโซโพรพานอล ที่ความเช้มข้นต่างๆ โดยสังเกตการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าและวิเคราะห์สมบัติ การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry จากการศึกษาพบว่าชนิดและความ เช้มข้นของตัวทำละลายมีผลต่อการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล ดังแสดงในรูปที่ 4.24 (ก) และ (ข) จากรูปที่ 4.24 (ก) เมื่อเพิ่มปริมาณของเอทานอลในสารละลาย PPCDA เวสิเคิล ความเช้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินที่ความยาวคลื่นประมาณ 635 นาโนเมตร ลดลงเรื่อยๆ ในขณะเดียวกันแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร จะเพิ่มขึ้น จากการสังเกตด้วยตาเปล่าจะพบว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิลเปลี่ยนเป็น สีม่วงมากขึ้น เมื่อเติมเอทานอลมากกว่า 35 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรจะพบว่าตำแหน่งที่เกิดการ ดูดกลืนแสงสูงสุดเปลี่ยนจากความยาวคลื่น 635 นาโนเมตร มาอยู่ที่ความยาวคลื่น 537 นาโน เมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.26 (ก) โดยที่สารละลาย PPCDA เวลิเคิลปรากฏสีม่วง และเมื่อเพิ่ม ปริมาณเอทานอลเป็น 45 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรขึ้นไป จะพบว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เปลี่ยนเป็นสีแดง เมื่อพิจารณาจากสเปกตราการดูดกลืนแสงจะพบว่าแถบการดูดกลืนแสงในช่วง ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรลดลงจนเกือบเป็นศูนย์ มีเพียงแถบการดูดกลืนแสงในช่วงของเฟส สีแดงปรากฏขึ้นมาเท่านั้น และเมื่อพิจารณาจากกราฟ λ_{max} ในรูปที่ 4.26 (ก) จะพบว่าตำแหน่งที่ เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดย้ายจากที่ความยาวคลื่น 537 นาโนเมตร มาอยู่ที่ความยาวคลื่น 495 นา โนเมตร

เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นไอโซโพรพานอล พบว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิล ตอบสนองต่อไอโซโพรพานอลได้ไวกว่าเอทานอล จากกราฟการดูดกลืนแสงในรูปที่ 4.24 (ข) จะ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของไอโซโพรพานอลในสารละลาย PPCDA เวสิเคิลมากขึ้น ความเข้มของ แถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินที่ความยาวคลื่นประมาณ 635 นาโนเมตรลดลง ใน ขณะเดียวกันแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตรมีค่า เพิ่มขึ้น เมื่อเติมไอโซโพรพานอลลงในสารละลาย PPCDA เวสิเคิลมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์โดย ปริมาตรจะพบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดย้ายจากที่ความยาวคลื่น 635 นาโนเมตรมา อยู่ที่ความยาวคลื่น 497 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.26 (ข) และสารละลาย PPCDA เวสิเคิลเริ่ม เปลี่ยนสีเป็นสีแดง เมื่อเปรียบเทียบปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ในการทำให้สารละลาย PPCDA เวลิ ้เคิล เกิดการเปลี่ยนเฟสสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ จะพบว่าการเปลี่ยนเฟสสีอย่าง สมบูรณ์จะเกิดขึ้นเมื่อเติมเอทานอลในปริมาณ 50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และเมื่อเติมไอโซโพร พานอลในปริมาณ 45 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ดังแสดงในรูปที่ 4.27 โดยกระบวนการเปลี่ยนสีที่ เกิดขึ้นเมื่อได้รับการกระตุ้นจากเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ ซึ่งสาเหตุที่ทำให้สารละลาย PPCDA เวสิเคิลเกิดการเปลี่ยนสี เนื่องจากโมเลกุลของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลพยายามจัดเรียงตัวโดยหันหมู่ไฮดรอกซิลเข้า หาหมู่คาร์บอกซิลที่ head groups ของ PPCDA เนื่องจากมีความเป็นขั้วเหมือนกัน และหันหมู่ เอทิลของเอทานอลหรือหมู่โพรพิลของไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าหาโซ่ข้างที่เป็นหมู่ ้ลักษณะการจัดเรียงตัวเช่นนี้อาจทำให้เกิดการแทรกของโมเลกุลของ แคลคิลขคง PPCDA แอลกอฮอล์ระหว่างโซ่ข้างของ PPCDA จึงเกิดการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups ทำให้โซ่ข้างบิดงอและเกิดการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ส่งผลให้ออร์บิทัลไพ เกิดการบิดออกนอกระนาบ ทำให้ π อิเล็กตรอนที่สายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกต เคลื่อนที่ไม่สะดวก ส่งผลให้ระยะคอนจูเกตลดลง เป็นสาเหตุให้เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น⁽¹⁰⁾ ดังแสดงใน รูปที่ 2.11

การตอบสนองต่อเอทานอลและไอโซโพรพานอลของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% แสดงผลที่ คล้ายคลึงกันมากดังแสดงในรูปที่ 4.25 โดยจากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า เมื่อเติมเอทานอล หรือไอโซโพรพานอลลงไปในสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์ตั้งแต่ 10 ถึง 90 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ยังคงเป็นสีฟ้า แต่สีอาจจางลงเมื่อเพิ่มปริมาณเอทานอล หรือไอโซโพรพานอลที่เติมลงไป และเมื่อวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ในรูปที่ 4.25 (ก) (ข) และ (ค) ตามลำดับ จะพบว่าความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโน เมตรลดลงอย่างต่อเนื่องตามความเข้มข้นของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลที่เพิ่มขึ้น โดยไม่ ปรากฏยอดการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงในช่วงความยาว 490 ถึง 540 นาโนเมตร แม้จะใช้ความ เข้มข้นของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรแล้วก็ตาม ซึ่งสาเหตุที่ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ไม่เกิดการเปลี่ยนสี เมื่อได้รับการกระตุ้นจากเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลนั้น คล้ายคลึงกับการตอบสนองต่อความ เป็นกรด-เบส โดยอาจเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและซ้อนกันหลายชั้นของ PPCDA บนผิวของซิงค์ออกไซด์ โดยชั้นของ PPCDA ที่อยู่ด้านในสุดมีการยึดเกาะกับพื้นผิวของ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อย่างแข็งแรงอีกด้วย ทำให้สายโซ่ข้างและสายโซ่หลักที่มีโครงสร้าง เป็นแบบคอนจูเกตบิดออกนอกระนาบได้ยากขึ้น แม้ว่าโมเลกุลของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอล อาจจะมีปริมาณมากพอที่จะทำให้พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups ของ PPCDA เกิดการแตกออก แต่อาจไม่มีแรงกระทำมากพอที่จะทำให้ออร์บิทัลไพเกิดการบิดออกนอกระนาบ และเกิดการเปลี่ยนสีในที่สุด เมื่อทำการพล็อตค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสง สูงสุด (รูปที่ 4.26) และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (รูปที่ 4.27) เปรียบเทียบกับปริมาณตัวทำละลายที่ เติมลงไป จึงไม่พบการเปลี่ยนแปลงในสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนา โนของซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 4.24 สเปกตราการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เมื่อเพิ่ม ความเข้มข้นของ (ก) เอทานอล และ (ข) ไอโซโพรพานอล



รูปที่ 4.25 (ก) – (ค) สเปกตราการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ตามลำดับ และ (ง) สีของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลและไอโซโพรพานอล



รูปที่ 4.26 ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการกระตุ้นจาก (ก) เอทานอล (ข) ไอโซโพรพานอล



ร**ูปที่ 4.27** เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลาย วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการกระตุ้นจาก (ก) เอทานอล (ข) ไอโซโพรพานอล

4.4 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ชิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก

จากการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนา โนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากอุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย พบพฤติกรรมการเปลี่ยนสีที่น่าสนใจ เช่น เมื่อให้ความร้อนแก่วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ จะ พบว่าเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิที่สูงกว่า PPCDA เวสิเคิลมาก เป็นต้น อัตราส่วนของซิงค์ออก ไซด์ที่เติมลงไปใน PPCDA เวสิเคิล ก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่จะส่งผลต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิง ประกอบ ดังนั้นการทดลองในส่วนนี้จึงศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยใช้ปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่สูงขึ้นเป็น 33 และ 50 wt.% และทำการรบกวนระบบด้วยสิ่งกระตุ้นได้แก่ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้น ของตัวทำละลาย

4.4.1. การตอบสนองต่ออุณหภูมิ

เมื่อศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องที่ 30 องศา เซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะพบพฤติกรรมการเปลี่ยนสีที่คล้ายคลึงกันมาก ดัง แสดงในรูปที่ 4.28 ซึ่งจากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายวัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 2 อัตราส่วนจนถึงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส สีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออก ไซด์ทั้ง 2 อัตราส่วน ยังคงมีสีฟ้า และเมื่อวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำ เงินที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร ลดลงเรื่อยๆ โดยไม่ปรากฏยอดการดูดกลืนแสง สูงสุดที่ความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร ซึ่งเป็นสเปกตราการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดง ขึ้นมา จนกระทั่งให้ความร้อนถึงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส จะพบยอดการดูดกลืนแสง เล็กๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร ดังนั้นเพื่อทำการทดสอบที่อุณหภูมิสูงขึ้นจึงทำ การเตรียมฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณซิงค์ ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นเมทริกซ์ และศึกษาพฤติกรรมการ เปลี่ยนสี โดยนำฟิล์มเข้าอบในเตาอบที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 35 องศาเซลเซียส จนถึง 160 องศา

เซลเซียส ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.29 และ 4.30 จากการศึกษาพบว่าฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% แสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสี ที่คล้ายคลึงกับฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เป็นอย่างมาก โดยพฤติกรรมการเปลี่ยนสียังคงเป็น 2 ขั้น ขั้นแรกแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ ในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 140 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบเริ่มเปลี่ยนเป็นสีม่วงอมชมพูเมื่ออบฟิล์มที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศา เซลเซียส และเปลี่ยนสีกลับเป็นสีฟ้าเมื่อฟิล์มวัสดุเชิงประกอบเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง เมื่อ พิจารณาสเปกตราการดูดกลืนแสงจะพบว่าแถบการดูดกลืนแสงไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงไปจากที่ อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4.29 และเมื่อทำการคำนวณกราฟเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีในรูปที่ 4.30 จะพบว่าค่า %CR ของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% มีค่าเป็น ศูนย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ และ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบฟิล์มจนถึงประมาณ 140 องศาเซลเซียสยังคงพบว่าฟิล์มเปลี่ยนเป็นสี ม่วงอมชมพูและเกิดการเปลี่ยนสึกลับเมื่อเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้องแต่เป็นการผันกลับแบบไม่ สมบูรณ์ ซึ่งค่า %CR ในช่วงนี้จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบฟิล์มเป็น 145 องศาเซลเซียส สเปกตราการดูดกลื่นแสงของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยความเข้ม ของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ความเข้มของการดูดกลืนแสง ของเฟสสีแดงกลับเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ดังแสดงในรูปที่ 4.29 (ก) และ (ข) เมื่อสังเกตจากตาเปล่า จะพบว่าฟิล์มวัสดุเชิงประกอบปรากฏเป็นสีแดงอมส้มและไม่มีการเปลี่ยนสีเกิดขึ้นเมื่อฟิล์มเย็นตัว ลงถึงอุณหภูมิห้องซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ซึ่งอุณหภูมิที่เริ่มเกิด กระบวนการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้นี้เป็นอุณหภูมิเดียวกันกับที่เกิดขึ้นในฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อพิจารณากราฟการเปลี่ยนสีจะ พบว่า ค่า %CR เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมากในช่วงอุณหภูมิ 140 ถึง 145 องศาเซลเซียส หลังจากนั้น ้ค่า %CR จะเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับในฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.%



รูปที่ 4.28 (ก) – (ข) สเปกตราการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ เมื่อผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C



รูปที่ 4.29 (n) – (ข) สเปกตราการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของ ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 160 °C



รูปที่ 4.30 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วง อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 160 °C

4.4.2. การตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส

ฐปที่ 4.31 แสดงการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบสของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 33 และ 50 wt.% ้โดยสารละลายดังกล่าวมีค่าพีเอชเริ่มต้นอยู่ที่พีเอช 7 เมื่อทำการปรับค่าพีเอชให้สูงขึ้นจนถึงพีเอช ี่ 11 พบว่า สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ wt.% ยังคงมีสีฟ้าเมื่อสังเกตจากตาเปล่า และเมื่อพิจารณาสเปกตราการดูดกลืนแสงของ 50 สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ้ดังแสดงในรูปที่ 4.31 (ก) และ (ข) ตามลำดับ จะพบว่าความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำ ้เงินลดลงเล็กน้อยเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้น โดยไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงที่ความยาว ้คลื่นในช่วง 490 ถึง 540 นาโนเมตร แสดงว่าไม่เกิดการบิดออกนอกระนาบของออร์บิทัลไพที่สาย ์ โซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกต จึงไม่เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น ทั้งนี้อาจอธิบายได้จากการมีซิ งค์ออกไซด์ในปริมาณมากซึ่งทำหน้าที่เป็นซับสเตรตให้โมเลกุล PCDA ไปเกาะบนพื้นผิว โดยเกิด การจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและเรียงต่อกันเป็นชั้นๆ ขึ้นไป สายโซ่ข้างจึงเกิดการบิดออกนอก ระนาบได้ยากขึ้น ทำให้ออร์บิทัลไพไม่เกิดการบิดออกนอกระนาบ ระยะคอนจูเกตไม่มีการ เปลี่ยนแปลง จึงไม่เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น



รูปที่ 4.31 (ก) – (ข) สเปกตราการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ เมื่อทำการเพิ่มค่าความเป็นเบส

4.4.3. การตอบสนองต่อชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย

จากการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของชิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณชิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจาก ตัวทำละลายคือเอทานอลและไอโซโพรพานอล ที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.32 จากผลการทดลองพบว่าพฤติกรรมการตอบสนองที่เกิดขึ้นมีลักษณะเดียวกับสารละลายวัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของชิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% โดยจากการสังเกต ด้วยตาเปล่าจะพบว่าเมื่อเติมเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลที่ปริมาณ 10 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดย ปริมาตรลงไปในสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของชิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% สีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบทั้งสองอัตราส่วนจะยังคงเป็นสีฟ้าอยู่ แต่สีจะ จางลงตามปริมาณของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลที่เพิ่มขึ้น และเมื่อวิเคราะห์การดูดกลืนแสง พบว่าเมื่อปริมาณของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลเพิ่มขึ้น ความเข้มของการดูดกลืนแสงของ เฟสสีน้ำเงินที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตรจะลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยไม่ปรากฏแถบ การดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าออร์ บิทัลไฟไม่เกิดการบิดออกนอกระนาบ ระยะคอนจูเกตไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงไม่เกิดการเปลี่ยนสี เนื่องจากการจัดเรียงตัวของ PPCDA ในวัสดุเชิงประกอบที่มีความเป็นระเบียบและมีการเรียงซ้อน กันหลายชั้น นอกจากนี้ชั้นของ PPCDA ที่อยู่ด้านในสุดมีการยึดเกาะกับพื้นผิวของอนุภาคนาโน ของซิงค์ออกไซด์อย่างแข็งแรงอีกด้วย จึงทำให้สารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ไม่เกิดการเปลี่ยนสี



ร**ูปที่ 4.32** (ก) – (ข) สเปกตราการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของ สารละลายวัสดุเชิงประกอบ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลและไอโซโพรพานอล

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ ออกไซด์ โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 17 33 และ 50 wt.% และศึกษาสมบัติ การเปลี่ยนสีเมื่อถูกรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก ได้แก่ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและ ความเข้มข้นของตัวทำละลาย ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังนี้

 วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ปรากฏสี ฟ้าหลังทำการฉายแสงยูวี

2. จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนา ในของซิงค์ออกไซด์ พบว่า วัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์มี รูปร่างเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าอนุภาคของ PPCDA เวสิเคิลบริสุทธิ์เล็กน้อย โดย อนุภาคของวัสดุเชิงประกอบมี PPCDA เกาะอยู่บนผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ และ PPCDA มีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้น ซึ่งแตกต่างจากโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยว PPCDA เวสิ เคิลบริสุทธิ์ที่มีลักษณะภายในโครงสร้างปรากฏเป็นเนื้อเดียว

3. จากการศึกษาสมบัติการดูดกลื่นแสงของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค นาโนของซิงค์ออกไซด์ พบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลื่นแสงสูงสุดของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เลื่อนไปอยู่ในตำแหน่งที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นเมื่อ เปรียบเทียบกับตำแหน่งที่เกิดการดูดกลื่นแสงสูงสุดของ PPCDA เวสิเคิล นอกจากนี้วัสดุเชิง ประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ยังแสดงแถบการดูดกลื่นแสงที่แคบ มากกว่าแถบการดูดกลื่นแสงของ PPCDA เวสิเคิล ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PPCDA ที่เกาะอยู่บนพื้นผิว ของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและเป็นระนาบเดียวกัน มากกว่า PPCDA เวสิเคิลบริสุทธิ์

 เมื่อสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ได้รับการกระตุ้นจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนเป็นสีม่วงอมชมพูที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส และมีพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ ในขณะที่สารละลาย PPCDA เวสิเคิล เปลี่ยนเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 75 องศาเซลเซียส โดยไม่เกิดการเปลี่ยนสีแบบ ผันกลับ 5. เมื่อฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ได้รับการ กระตุ้นจากอุณหภูมิจะเกิดการเปลี่ยนสีเป็น 2 ระดับ โดยเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ในช่วง อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 140 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียสขึ้นไป ในขณะที่ฟิล์ม PPCDA เวสิเคิลจะเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ โดยเปลี่ยนเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส

 จากการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นจากความเป็นกรด-เบส พบว่าสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เกิดการ เปลี่ยนสีจากสีฟ้าเป็นสีม่วงที่ค่าพีเอช 12.5 ขึ้นไป ในขณะที่สารละลาย PPCDA เวสิเคิลบริสุทธิ์ เปลี่ยนสีเป็นสีแดงที่พีเอช 8

7. เมื่อได้รับการกระตุ้นจากเอทานอลและไอโซโพรพานอล สารละลายวัสดุเซิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ไม่เกิดการเปลี่ยนสี แต่พบว่าความเข้มของแถบ การดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลง ตามปริมาณของเอทานอลและไอโซโพรพานอลที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่สารละลาย PPCDA บริสุทธิ์เปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงที่ความเข้มข้นของเอทานอลและ ไอโซโพรพานอลเป็นร้อยละ 45 และ 35 โดยปริมาตร ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

 สึกษาในเชิงลึกถึงผลของปริมาณซิงค์ออกไซด์ต่อความหนาของชั้น PPCDA และความ เป็นระเบียบของสายโซ่พอลิเมอร์

ศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ
 อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อได้รับการกระตุ้นจากตัวทำละลายชนิดอื่น

 สึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนา ในของซิงค์ออกไซด์ เมื่อได้รับการกระตุ้นจากความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำ ละลาย

ศึกษาการเตรียมและพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ PPCDA เวสิเคิลกับ
 อนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ชนิดอื่น เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ เป็นต้น

รายการอ้างอิง

- (1) Wang, L. H., Liu, X. F., Yang, Q., Fan, Q. L., Song, S. P., Fan, C. H., and Huang, W., A colorimetric strategy based on a water-soluble conjugated polymer for sensing pH-driven conformational conversion of DNA i-motif structure. <u>Biosensors & Bioelectronics</u> 25 (2010): 1838-1842.
- (2) Thompson, B. C., Schottland, P., Zong, K. W., and Reynolds, J. R., In situ colorimetric analysis of electrochromic polymers and devices. <u>Chemistry of</u> <u>Materials</u> 12 (2000): 1563-1571.
- (3) Sung, X. M., Chen, T., Huang, S. Q., Cai, F. J., Chen, X. L., Yang, Z. B., Li, L., Cao,
 H., Lu, Y. F., and Peng, H. S., UV-Induced Chromatism of Polydiacetylenic
 Assemblies. Journal of Physical Chemistry B 114 (2010): 2379-2382.
- (4) van den Heuvel, M., Lowik, D. W. P. M., and van Hest, J. C. M., Effect of the diacetylene position on the chromatic properties of polydiacetylenes from selfassembled peptide amphiphiles. <u>Biomacromolecules</u> 11 (2010): 1676-1683.
- (5) Tachibana, H., Yamanaka, Y., Sakai, H., Abe, M., and Matsumoto, M., Effect of position of butadiyne moiety in amphiphilic diacetylenes on the polymerization in the Langmuir-Blodgett films. <u>Macromolecules</u> 32 (1999): 8306-8309.
- (6) Su, Y. L., Preparation of polydiacetylene/silica nanocomposite for use as a chemosensor. <u>Reactive & Functional Polymers</u> 66 (2006): 967-973.
- (7) Hong, R. Y., Li, J. H., Chen, L. L., Liu, D. Q., Li, H. Z., Zheng, Y., and Ding, J., Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. <u>Powder Technology</u> 189 (2009): 426-432.
- (8) Yang, S. W., and Gao, L., Preparation of titanium dioxide nanocrystallite with high photocatalytic activities. <u>Journal of the American Ceramic Society</u> 88 (2005): 968-970.
- (9) Meng, J. H., Yang, G. Q., Yan, L. M., and Wang, X. Y., Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment Fe₃O₄. <u>Dyes and Pigments</u> 66 (2005): 109-113.

- (10) Potisatityuenyong, A., Rojanathanes, R., Turncharern, G., and Sukwattanasinitt, M., Electronic absorption spectroscopy probed side-chain movement in chromic transitions of polydiacetylene vesicles. <u>Langmuir</u> 24 (2008): 4461-4463.
- (11) Kim, J. M., Lee, J. S., Choi, H., Sohn, D., and Ahn, D. J., Rational design and insitu FTIR analyses of colorimetrically reversibe polydiacetylene supramolecules. <u>Macromolecules</u> 38 (2005): 9366-9376.
- (12) Yoon, B., Lee, S., and Kim, J. M., Recent conceptual and technological advances in polydiacetylene-based supramolecular chemosensors. <u>Chemical Society</u> <u>Reviews</u> 38 (2009): 1958-1968.
- (13) Kim, J., Kim, J. M., and Ahn, D. J., Layer-by-layer deposition of polydiacetylene vesicles and linear poly(sulfonates). <u>Macromolecular research</u> 14 (2006): 478-482.
- (14) Hwang, H., Song, S., and Kim, J. M., Reversible modulation of fluorescence signals of conjugated polydiacetylene supramolecules in a microfluidic sensor chip. <u>Bulletin of the Korean Chemical Society</u> 31 (2010): 273-274.
- (15) Okada, S., Peng, S., Spevak, W., and Charych, D., Color and chromism of polydiacetylene vesicles. <u>Accounts of Chemical Research</u> 31 (1998): 229-239.
- (16) Balakrishnan, S., Lee, S., and Kim, J. M., Thermochromic reversibility of conjugated polymers derived from a diacetylenic lipid containing lithium salt. <u>Journal of Materials Chemistry</u> 20 (2010): 2302-2304.
- (17) Morkoc, H., and Özgür, Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device <u>Technology</u>. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- (18) <u>Zinc Oxide</u>[Online]. Available from: http://staff.ustc.edu.cn/~bxlin/index_e.htm[2010, July 3]
- (19) Zhang, P., Xu, F., Navrotsky, A., Lee, J. S., Kim, S. T., and Liu, J., Surface enthalpies of nanophase ZnO with different morphologies. <u>Chemistry of</u> <u>Materials</u> 19 (2007): 5687-5693.

- (20) Salavati-Niasari, M., Davar, F., and Fereshteh, Z., Synthesis and characterization of ZnO nanocrystals from thermolysis of new precursor. <u>Chemical Engineering</u> <u>Journal</u> 146 (2009): 498-502.
- (21) Potisatityuenyong, A., Tumcharern, G., Dubas, S. T., and Sukwattanasinitt, M., Layer-by-layer assembly of intact polydiacetylene vesicles with retained chromic properties. <u>Journal of Colloid and Interface Science</u> 304 (2006): 45-51.
- (22) Ahn, D. J., Lee, S., and Kim, J. M., Rational design of conjugated polymer supramolecules with tunable colorimetric responses. <u>Advanced Functional</u> <u>Materials</u> 19 (2009): 1483-1496.
- (23) Kew, S. J., and Hall, E. A. H., pH response of carboxy-terminated colorimetric polydiacetylene vesicles. <u>Analytical Chemistry</u> 78 (2006): 2231-2238.
- (24) Kim, J. M., Lee, Y. B., Chae, S. K., and Ahn, D. J., Patterned color and fluorescent images with polydiacetylene supramolecules embedded in poly(vinyl alcohol) films. <u>Advanced Functional Materials</u> 16 (2006): 2103-2109.
- (25) Kim, J. M., Chae, S. K., Lee, Y. B., Lee, J. S., Lee, G. S., Kim, T. Y., and Ahn, D. J., Polydiacetylene supramolecules embedded in PVA film for strip-type chemosensors. <u>Chemistry Letters</u> 35 (2006): 560-561.
- (26) <u>อัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี[</u>Online]. Available from: http://10ampika 20.multiply.com/journal/item/5 [2010, July 10]
- (27) <u>Visible and Ultraviolet Spectroscopy</u>[Online]. Available from: http://www2. chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-Vis/spectrum.htm [2010, July 10]
- (28) <u>Spectroscopy[Online]</u>. Available from: http://www.britannica.com/EBchecked/topic
 /558901/spectroscopy/80631/Visible-and-ultraviolet-spectroscopy [2010, July
 11]
- (29) <u>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</u>[Online]. Available from: http://las.perkinelmer.com /local/Thailand/AS_UV.htm [2010, July 12]

- (30) <u>Laser Diffraction Particle Sizing</u>[Online]. Available from: http://www.malvern.com/ LabEng/technology/laser_diffraction/particle_sizing.htm [2010, July 13]
- (31) <u>Rayleigh Scattering</u>[Online]. Available from: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/
 Hbase/atmos/blusky.html [2010, July 13]
- (32) Allen, T. <u>Particle Size Measurement</u>. 3rd ed. New York: Chapman and Hall, 1981.
- (33) <u>Analyzing Light Scattering Data</u>[Online]. Available from: http://www.malvern.com/
 LabEng/technology/laser_diffraction/analyzing_light_scattering.htm [2010, July 14]
- (34) <u>Electron Microscope</u>[Online]. Available from: http://www.atom.rmutphysics.com/ charud/scibook/nanotech/page/Unit4-5.html [2010, July 25]
- (35) กล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอน[Online]. Available from: http://www.electron. rmutphysics.com/science-news/index.php?option=com_content&task=view&id =122&Itemid=1 [2010, August 2]
- (36) <u>The Transmission Electron Microscope</u>[Online]. Available from: http://nobelprize. org/educational/physics/microscopes/tem/index.html [2010, August 3]
- (37) <u>SEM[Online]</u>. Available from: http://mse.iastate.edu/microscopy/home.html [2010, August 4]
- (38) <u>Scaning Eletron Microscopy (SEM)</u>[Online]. Available from: http://www.nano.kmitl. ac.th/index.php?option=com_content&view=article&id=2 1 8 : scaning-eletronmicroscopysem-&catid=39:2009-06-05-03-28-18&Itemid=37 [2010, August 5]
- (39) Leng, Y. <u>Materials Characterization: Introduction to Microscopic and</u> <u>Spectroscopic Methods</u>. Singapore: John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2008.
- (40) <u>การศึกษาทางชีววิทยาสมัยใหม่ด้วยเครื่อง Atomic Force Microscopy</u>[Online]. Available from: http://www.vcharkarn.com/varticle/38293 [2010, August 6]
- (41) <u>Scanning Probe Microscope[Online]</u>. Available from: http://www.atom.rmutphysics.
 com/charud/scibook/nanotech/Page/Unit4-3.html [2010, August 7]
- (42) <u>Optical Microscopes[Online]</u>. Available from: http://universe-review.ca/R11-13microscopes.htm [2010, August 9]

- (43) <u>Conventional Methods of AFM Imaging[Online]</u>. Available from: http://www.azom. com/details.asp?ArticleID=3279 [2010, August 10]
- (44) Su, Y. L., Li, J. R., and Jiang, L., Effect of amphiphilic molecules upon chromatic transitions of polydiacetylene vesicles in aqueous solutions. <u>Colloids and</u> <u>Surfaces B-Biointerfaces</u> 39 (2004): 113-118.
- (45) Chen, X., and Yoon, J., A thermally reversible temperature sensor based on polydiacetylene: Synthesis and thermochromic properties. <u>Dyes and Pigments</u> (2010): 1-5.
- (46) Wacharasindhu, S., Montha, S., Boonyiseng, J., Potisatityuenyong, A., Phollookin, C., Tumcharern, G., and Sukwattanasinitt, M., Tuning of thermochromic properties of polydiacetylene toward universal temperature sensing materials through amido hydrogen bonding. <u>Macromolecules</u> 43 (2010): 716-724.
- (47) Su, Y. L., Assembly of polydiacetylene vesicles on solid substrates. <u>Journal of</u> <u>Colloid and Interface Science</u> 292 (2005): 271-276.
- (48) Yokoyama, T., Masuhara, A., Onodera, T., Kasai, H., and Oikawa, H., Development of fabrication process for Ag/polydiacetylene (core/shell) hybridized nanocrystals. <u>Synthetic Metals</u> 159 (2009): 897-899.
- (49) Gu, Y., Cao, W. Q., Zhu, L., Chen, D. Y., and Jiang, M., Polymer mortar assisted self-assembly of nanocrystalline polydiacetylene bricks showing reversible thermochromism. <u>Macromolecules</u> 41 (2008): 2299-2303.
- (50) Traiphol, N., Rungruangviriya, N., Potai, R., Traiphol, R., Stable polydiacetylene/ZnO nanocomposites with two-steps reversible and irreversible thermochromism. submitted to <u>Advanced Functional Materials</u>.
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

Certificate of Analysis ଅରଏ 10,12-Pentacosadiynoic acid (MFCD00041684, Sigma-Aldrich Production GmbH, Switzerland)

Empirical formula	$C_{25}H_{42}O_2$
Molecular weight	374.60
CAS Number	66990-32-7
LOT	1345283
Beilstein registry number	4189973
MDL number	MFCD00041684
PubChem substance ID	24887001
Appearance (color)	Slightly blue
Appearance (form)	Crystalline chunks
Purity (HPLC area %)	99.3%
Melting point	65 °C
Carbon content	80.65 %
Hydrogen content	11.14 %
NMR spectrum 13C	Corresponds to standard spectrum

ภาคผนวก ข

สมบัติทั่วไปของผงซิงค์ออกไซด์ (Nano Materials Technology Co., Ltd., Thailand)

Product name	ZoNoP (Zinc Oxide Nano Particles)
Molecular formula	ZnO
Molecular weight	81.39 g/mole
Appearance	White powder
Crystal phase	Zincite (hexagonal)
Purity	99.5 % +
Average particles size	20-40 nm
Specefic surface area	26.22 m ² /g
Bulk density	0.14 g/cc
True density	5.6 g/cc
P.H.	7-8
Melting point	1975 °C

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวนพรัตน์ รุ่งเรืองวิริยะ เกิดเมื่อวันที่ 7 กรกฎาคม พ.ศ. 2529 ที่กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาในระดับขั้นมัธยมตอนปลายจากโรงเรียนศึกษานารี และสำเร็จการศึกษาระดับ ปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขา เทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี การศึกษา 2551 และสำเร็จการศึกษาในปีการศึกษา 2553

ผลงานทางวิชาการระดับชาติ

Nopparat Rungruangviriya, Nisanart Traiphol and Rakchart Traiphol. "Preparation and optical properties of polydiacetylene vesicles with ZnO nanoparticle core," Proceedings of the 27th MST Annual Conference, 20-22 January 2010, Samui, Thailand.