

การประกอบตัวด้วยตนเองและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร
พอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์ โดยวิธีการผสมในรูปแบบสารละลาย



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SELF-ASSEMBLY AND COLORIMETRIC RESPONSE OF POLYDIACETYLENE/METAL OXIDE
NANOCOMPOSITES OBTAINED VIA SOLUTION MIXING METHOD



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Field of Study of Petrochemistry and Polymer Science

FACULTY OF SCIENCE

Chulalongkorn University

Academic Year 2021

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การประกอบตัวด้วยตนเองและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์ โดยวิธีการผสมในรูปแบบสารละลาย
โดย	น.ส.จิตาภา แสงวารินทร์
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.นิตานาถ ไตรผล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.รักษชาติ ไตรผล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.นิตานาถ ไตรผล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.รักษชาติ ไตรผล)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ดวงพร เครสปี)

จิตาภา แสงวารินทร์ : การประกอบตัวด้วยตนเองและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสี
ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ โดยวิธีการผสมใน
รูปแบบสารละลาย. (SELF-ASSEMBLY AND COLORIMETRIC RESPONSE OF
POLYDIACETYLENE/METAL OXIDE NANOCOMPOSITES OBTAINED VIA
SOLUTION MIXING METHOD) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ศ. ดร.นิตานาถ ไตรผล, อ.ที่ปรึกษา
ร่วม : รศ. ดร.รักษชาติ ไตรผล

งานวิจัยนี้ศึกษาการประกอบตัวของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/
โลหะออกไซด์ และพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อสิ่งกระตุ้นภายนอก โดยทำการ
สังเคราะห์โลหะออกไซด์ได้แก่ ซิลิกาจากวิธีโซล-เจล และซิงก์ออกไซด์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล และ
นำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ โดยใช้ 10,12
pentacosadiynoic acid (PCDA) เป็นมอนอเมอร์ ด้วยวิธีการผสมในรูปแบบสารละลาย จากนั้น
ทดสอบสมบัติการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิ และกรด-เบสของวัสดุเชิงประกอบที่
เตรียมได้ เนื่องจากโซล-เจลซิลิกา มีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดเล็ก และมีขนาดสม่ำเสมอ ทำให้
วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/โซล-เจลซิลิกา มีปริมาณผลิตภัณฑ์
ที่สูงกว่าการเตรียมโดยใช้ผงซิลิกาที่ได้มีการศึกษามาก่อน และมีความไวในการตอบสนองโดยการ
เปลี่ยนสีต่อกรด-เบสที่สูงกว่า นอกจากนี้พบว่า วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/
ซิงก์ไอออน/โซล-เจลซิลิกา สามารถเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เมื่อทำการเพิ่ม-ลดอุณหภูมิ
สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ เตรียมจาก
ซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ให้มีขนาดและรูปร่างของซิงก์ออกไซด์ที่แตกต่างกัน ได้แก่ ทรงกลม รูป
แท่ง และรูปร่างไม่สม่ำเสมอ โดยขนาดและรูปร่างของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ส่งผลต่อการประกอบ
และจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ทรง
กลมและรูปร่างที่มีขนาดระดับนาโนเมตร เกิดการประกอบตัวได้เหมาะสม สามารถเกิดพอลิเมอร์
เชลันได้ดี จึงได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าการใช้ซิงก์ออกไซด์รูปร่างไม่สม่ำเสมอและมีขนาดใหญ่
ระดับไมโครเมตร วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์
ทั้งหมดเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ต่ออุณหภูมิ และแสดงการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อ
กรดและเบส

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิ ลายมือชื่อนิสิต

เมอร์

ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6270124623 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: Self-assembling, Polydiacetylene, Nanocomposite, Metal Oxide,
Colorimetric response

Jidapa Sangwarin : SELF-ASSEMBLY AND COLORIMETRIC RESPONSE OF
POLYDIACETYLENE/METAL OXIDE NANOCOMPOSITES OBTAINED VIA
SOLUTION MIXING METHOD. Advisor: Prof. NISANART TRAIIPHOL, Ph.D. Co-
advisor: Assoc. Prof. Rakchart Traiphol, Ph.D.

This research studies self-assembly of polydiacetylene/metal oxide nanocomposites and their colorimetric response to external stimuli. Two types of metal oxide are synthesized including silica by sol-gel method and zinc oxide by solvothermal method. Polydiacetylene/metal oxide nanocomposites are prepared using 10,12 pentacosadiynoic acid (PCDA) as a monomer via solution-mixing method. Then, colorimetric responses to temperature and acid/base are examined. Due to spherical shape, small and homogeneous size of sol-gel silica, the polydiacetylene/zinc ion/sol-gel silica exhibits higher yield and sensitivity to acid/base than the previously reported polydiacetylene/zinc ion/silica powder. The polydiacetylene/zinc ion/sol-gel silica also shows reversible thermochromism. For polydiacetylene/zinc ion/zinc oxide, the zinc oxide nanoparticles of various sizes and shapes are prepared i.e., sphere, rod-like and irregular shapes. The size and shape of zinc oxide influence self-assembly and arrangement of polymer chains to be polymerized. The polydiacetylene/zinc ion/zinc oxide nanocomposites prepared with spherical and rod-like nanoparticles exhibit suitable self-assembly for polymerization, rendering higher yield than the one with irregular-shape, micron-size zinc oxide. All polydiacetylene/zinc ion/zinc oxide nanocomposites show reversible thermochromism and dual colorimetric responses to both acid and base.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Academic Year: 2021

Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีจากความอนุเคราะห์ช่วยเหลือของบุคคลหลายฝ่าย ทั้งด้านวิชาการ การดำเนินการวิจัยและความช่วยเหลือด้านอื่นๆ ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.นิศานาถ ไตรผล และรองศาสตราจารย์ ดร.รักษาทิ ไตรผล สำหรับความรู้คำปรึกษาและแนวทางการดำเนินงานวิจัย แนวทางการแก้ไขปัญหา ความช่วยเหลือและให้กำลังใจมาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน สำหรับคำแนะนำ ข้อชี้แนะ รวมทั้งการตรวจแก้ไขรูปเล่มวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์และสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการศึกษาของภาควิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์วิทยาลัย

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่และบุคลากรทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ขอขอบคุณเพื่อน พี่ น้อง รวมทั้งสมาชิกในกลุ่มวิจัยที่ให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษา และเป็นกำลังใจให้กันในการทำงานวิจัยในระหว่างการศึกษาในระดับปริญญาโทนี้อย่างดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณสมาชิกทุกคนในครอบครัว ซึ่งเป็นกำลังใจสำคัญที่ทำให้ประสบความสำเร็จ ให้ความสนับสนุนและความเข้าใจมาโดยตลอด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จิตภา แสงวารินทร์

2.4.3	เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิธีเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy)	10
2.4.4	เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR).....	11
2.4.5	เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy).....	12
2.4.6	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectroscopy).....	13
บทที่ 3	วิธีดำเนินงานวิจัย	1
3.1	สารเคมีและเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย	1
3.2	แผนผังการดำเนินงานวิจัย	3
3.3	เตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกไซด์อินทรีย์/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา	5
3.3.1	การเตรียมสารแขวนลอยซิลิกา (SiO ₂ suspension) ด้วยกระบวนการโซล-เจล	5
3.3.2	การเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกไซด์อินทรีย์/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา ด้วยวิธีการผสมในรูปแบบสารละลาย (solution mixing).....	5
3.4	เตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกไซด์อินทรีย์/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์	5
3.4.1	การเตรียมซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีโซลโวลูเทอร์มอล	5
3.4.2	การเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกไซด์อินทรีย์/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ ด้วยวิธีการผสมในรูปแบบสารละลาย	6
3.5	วิธีการเตรียมฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร.....	6
3.6	ตรวจสอบเอกลักษณ์ของโลหะออกไซด์.....	7
3.6.1	วิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Morphology).....	7
3.6.2	วิเคราะห์ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาค (Particle size distribution).....	7
3.6.3	การศึกษาสมบัติและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกไซด์อินทรีย์/โลหะออกไซด์.....	7
1)	สมบัติการดูดกลืนแสง (absorbance).....	7
2)	โครงสร้างระดับโมเลกุลของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร	7
	การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน	7

<u>ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้าง</u>	8
3) พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ	8
พฤติกรรมตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรในรูปของสารแขวนลอย (suspension).....	8
พฤติกรรมตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรในรูปของฟิล์ม (nanocomposite films).....	8
4) พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่อกรดและเบส	9
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	10
4.1 วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา	10
4.1.1 สันฐานวิทยาของนาโนซิลิกา	10
4.1.2 โครงสร้างระดับโมเลกุลของนาโนซิลิกา.....	11
4.2 การศึกษาสมบัติและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา	12
4.2.1 สันฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา. 12	
4.2.2 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา	13
4.2.3 โครงสร้างระดับโมเลกุลของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา	13
1. สายโซ่หลักและหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้าง.....	13
2. หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างสายโซ่ข้าง.....	15
3. ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้าง.....	17
4.3 การศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ	19
4.3.1 พฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂ ในรูปของสารแขวนลอย (suspension).....	19

4.3.2	พฤติกรรมกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂ ในรูปแบบฟิล์ม (Film).....	23
4.4	การศึกษาพฤติกรรมกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา เมื่อทำการปรับค่าพีเอช	26
4.5	การทดสอบการยึดติดของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา.....	29
4.6	วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์	31
4.6.1	สัณฐานวิทยาของซิงก์ออกไซด์.....	31
4.6.2	โครงสร้างระดับโมเลกุลของซิงก์ออกไซด์	32
4.7	การศึกษาสมบัติและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์	33
4.7.1	สัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์.....	33
4.7.2	โครงสร้างระดับโมเลกุลของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์.....	35
	1. สายโซ่หลักและหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้าง.....	35
	2. หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างสายโซ่ข้าง.....	37
	3. ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้าง	40
4.8	การศึกษาพฤติกรรมกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ	42
4.8.1	พฤติกรรมกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO ในรูปของสารแขวนลอย (suspension).....	42
4.8.2	พฤติกรรมกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO ในรูปแบบฟิล์ม (Film).....	45
4.9	การศึกษาพฤติกรรมกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ เมื่อทำการปรับค่าพีเอช	46

4.10 การทดสอบการยึดติดของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์	50
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	54
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	54
5.1.1 การประกอบตัวและพฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับ นาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา.....	54
5.1.1.1 พฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกาต่ออุณหภูมิ	54
5.1.1.2 พฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา ต่อกรดและเบส	55
5.1.2 การประกอบตัวและพฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับ นาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์	55
5.1.2.1 พฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ต่ออุณหภูมิ	56
5.1.2.2 พฤติกรรม การตอบสนองการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ ต่อกรดและเบส.....	57
สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร.....	57
5.2 ข้อเสนอแนะ	57
บรรณานุกรม.....	2
ภาคผนวก.....	6
ภาคผนวก ก	6
สมบัติทั่วไปและโครงสร้างทางเคมีของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	6
ประวัติผู้เขียน.....	8

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 แสดงหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/ Zn ²⁺ /ZnO.....	12
ตารางที่ 2 แสดงเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันในรามานสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO	13
ตารางที่ 3 แสดงค่า d-spacing ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO ในเฟสสีน้ำเงิน ที่ได้จากการวิเคราะห์พีคที่แสดงใน XRD-pattern	15
ตารางที่ 4 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย.....	1
ตารางที่ 5 แสดงเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย.....	2
ตารางที่ 6 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และซิงค์อะซีเตตไดไฮเดรต ปริมาณพอลิไวนิลไพโรลิโดน และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไวนิลไพโรลิโดน [4]	6
ตารางที่ 7 เลขคลื่นของพีคหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลไคน์ (C≡C) ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂	15
ตารางที่ 8 ค่าเฉลี่ยระยะห่างระหว่างชั้น (d-spacing) ภายในชั้นโครงสร้างของสารแขวนลอย วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂	19
ตารางที่ 9 แสดงภาพถ่ายการทดสอบการยึดติดและการขัดถูของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂ บนวัสดุที่ต่างกัน.....	30
ตารางที่ 10 เลขคลื่นของพีคหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลไคน์ (C≡C) ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO.....	37
ตารางที่ 11 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันในอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลเจลเทอร์มอล ในเฟสสีน้ำเงิน	39
ตารางที่ 12 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันในอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลเจลเทอร์มอล ในเฟสสีแดง.....	39
ตารางที่ 13 ค่าเฉลี่ยระยะห่างระหว่างชั้น (d-spacing) ภายในชั้นโครงสร้างของสารแขวนลอย วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลเจลเทอร์มอล....	41

ตารางที่ 14 แสดงภาพถ่ายการทดสอบการยึดติดและการขีดถูของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบ
ระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO บนวัสดุที่ต่างกัน 51

ตารางที่ 15 แสดงภาพถ่ายการทดสอบการยึดติดและการขีดถูของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบ
ระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO บนวัสดุที่ต่างกัน..... 52

ตารางที่ 16 แสดงภาพถ่ายการทดสอบการยึดติดและการขีดถูของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบ
ระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO บนวัสดุที่ต่างกัน 53



สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 1 แสดงการประกอบตัวเป็นโครงสร้างแบบไบเลเยอร์เวสิเคิล และทำการพอลิเมอไรเซชันเกิดเป็นพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล	1
รูปที่ 2 แสดงกลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล (ก) แบบกระบวนการผันกลับไม่ได้ (reversible process) และ (ข) แบบกระบวนการผันกลับได้ (irreversible process) เมื่อได้รับการรบกวนจากความร้อน	3
รูปที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างของ (a) PDA บริสุทธิ์ (b) poly(PCDA)/ZnO เมื่อเติมอนุภาค ZnO ลงในโครงสร้าง PDA	5
รูปที่ 4 แสดงสเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของ PDA/ZnO ในเฟสสีน้ำเงินและเฟสสีแดง	5
รูปที่ 5 การเปลี่ยนสีแบบสองชั้นของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร PDA/ZnO	6
รูปที่ 6 การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของสารละลาย (ก) poly(TCDA) (ข) poly(PCDA)/ZnO (ค) poly(TCDA)/ZnO (ง) poly(HDDA)/ZnO ที่ค่า pH ต่าง ๆ	7
รูปที่ 7 กลไกการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อกรดและเบส	7
รูปที่ 8 การจัดเรียงตัวของ PDA/nano SiO ₂	9
รูปที่ 9 รูปแบบและข้อมูลที่ได้จากเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO	14
รูปที่ 10 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนซิลิกา (ก) อนุภาคนาโนซิลิกาจากตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการเจือจาง (ข) อนุภาคนาโนซิลิกาจากตัวอย่างที่ผ่านการเจือจาง	11
รูปที่ 11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนซิลิกา	11
รูปที่ 12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂ ในเฟสสีน้ำเงินและเฟสสีแดง	18
รูปที่ 13 แสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างของ (ก) PDA บริสุทธิ์ (ข) poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂	19

รูปที่ 14 แสดงภาพถ่ายการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร เมื่อทำการให้อุณหภูมิ ตั้งแต่ 25 ถึง 90 องศาเซลเซียส และทำการลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น	22
รูปที่ 15 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂ เมื่อทำการให้อุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 90 องศาเซลเซียส และทำการลดอุณหภูมิลกลับมายังอุณหภูมิ เริ่มต้น (ก) พอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 1 นาที (ข) พอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 2 นาที และ (ค) พอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 5 นาที.....	22
รูปที่ 16 ตัวอย่างการทดสอบในรูปแบบฟิล์มประกบกับชิ้นงานตัวอย่าง	23
รูปที่ 17 แสดงภาพถ่ายพฤติกรรมเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂ เมื่อได้รับอุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 330 องศาเซลเซียส และปล่อยให้ เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง (ก) รูปแบบฟิล์มไม่ประกบ (ข) รูปแบบฟิล์มประกบ และ (ค) ฟิล์ม poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂ powder แบบไม่ประกบ เมื่อได้รับอุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 230 องศาเซลเซียส และปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง	25
รูปที่ 18 แสดงภาพถ่ายการศึกษาพฤติกรรมตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ ระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂ เมื่อทำการปรับค่าพีเอช (ก) poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂ powder (ข) poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂ (ค) poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂ ทดสอบโดย lactic acid	28
รูปที่ 19 แสดงค่าการดูดกลืนแสงจากการศึกษาพฤติกรรมตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂ เมื่อทำการปรับค่าพีเอช	29
รูปที่ 20 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ (ก) Spherical (ข) Rod-like (ค) Irregular shape ZnO.....	32
รูปที่ 21 แสดงรูปโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite ของซิงก์ออกไซด์.....	32
รูปที่ 22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคซิงก์ออกไซด์.....	33
รูปที่ 23 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุเชิงประกอบระดับ นาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี โซลโวลเทอร์มอล (ก) poly(PCDA)/Zn ²⁺ /spherical ZnO (ข) poly(PCDA)/Zn ²⁺ /rod-like ZnO (ค) poly(PCDA)/Zn ²⁺ /irregular-shaped ZnO.....	34
รูปที่ 24 แสดงการกระจายขนาดอนุภาควัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอล	35

รูปที่ 25 รามานสเปกตร้าของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร
 poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO by solvothermal method (ก) เฟสสีน้ำเงิน (ข) เฟสสีแดง 36

รูปที่ 26 อินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่
 สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล (ก) เฟสสีน้ำเงิน และ (ข) เฟสสีแดง 38

รูปที่ 27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร
 poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล (ก) เฟสสีน้ำเงิน (ข) เฟสสีแดง 41

รูปที่ 28 แสดงค่าการดูดกลืนแสงจากการศึกษาพฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ
 วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร (ก) poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO
 (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO และ (ค) poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO เมื่อใช้
 ระยะเวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชัน 1, 2, และ 5 นาที ตามลำดับ 44

รูปที่ 29 แสดงภาพถ่ายของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO จากการ
 สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอลที่ใช้ระยะเวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชันที่ต่างกัน 45

รูปที่ 30 แสดงภาพถ่ายพฤติกรรม การเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร
 poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ในรูปแบบฟิล์ม (Film) ไม่ประกบ เมื่อได้รับอุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 240
 องศาเซลเซียส และปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง (ก) poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO
 (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO และ (ค) poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO .. 46

รูปที่ 31 แสดงภาพถ่ายการศึกษาพฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ
 ระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO เมื่อทำการปรับค่าพีเอช (ก) poly(PCDA)/Zn²⁺/
 spherical ZnO (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-liked ZnO (ค) poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-
 shaped ZnO 48

รูปที่ 32 แสดงค่าการดูดกลืนแสงจากการศึกษาพฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ
 วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล เมื่อ
 ทำการปรับค่าพีเอช 49

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

พอลิไดอะเซทิลีน (polydiacetylene) หรือพีดีเอ (PDA) เป็นพอลิเมอร์ที่อยู่ในกลุ่มคอนจูเกตพอลิเมอร์ (conjugated polymer) ที่ได้รับความสนใจในการศึกษาและพัฒนาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีคุณสมบัติอันโดดเด่นในเรื่องการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงได้เมื่อได้รับการกระตุ้นจากสิ่งเร้า เช่น อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ตัวทำละลายอินทรีย์ อีกทั้งยังสามารถเตรียมได้ง่ายในตัวกลางที่เป็นน้ำ และใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) เพื่อทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันโดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [1] ด้วยเหตุนี้ทำให้ พอลิไดอะเซทิลีนถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านวัสดุตรวจวัด (sensor) ด้านต่าง ๆ ตามความต้องการได้อย่างหลากหลาย แต่ข้อจำกัดของพอลิไดอะเซทิลีนนั้น พบว่าไม่เกิดการผันสีกลับเมื่อทำการลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น ดังนั้นสำหรับงานวิจัยเพื่อพัฒนาและปรับปรุงคุณสมบัติของพอลิไดอะเซทิลีน การปรับเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีถือได้ว่าเป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถควบคุมพฤติกรรมเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทิลีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ [2] แต่กระบวนการดังกล่าวมีความซับซ้อนและใช้เวลานาน รวมถึงอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยจึงทำให้ค่าใช้จ่ายในกระบวนการเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นอีกหนึ่งในกระบวนการที่สามารถปรับปรุงและควบคุมคุณสมบัติของพอลิไดอะเซทิลีนได้คือ การทำวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร (nanocomposite) โดยวิธีการนี้สามารถเตรียมได้ง่ายและควบคุมพฤติกรรมเปลี่ยนสีได้ รวมทั้งค่าใช้จ่ายที่ใช้ในกระบวนการไม่สูงมากเหมาะสำหรับการพัฒนาไปสู่กระบวนการผลิตในอนาคต

วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ (metal oxide) เป็นหนึ่งในวิธีการพัฒนาสมบัติของวัสดุฐานพอลิไดอะเซทิลีน โดยชนิดของโลหะออกไซด์ที่เลือกใช้สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติของวัสดุเชิงประกอบได้ เช่น การเติมอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) จะได้วัสดุฐานพอลิไดอะเซทิลีนที่เกิดการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิแบบผันกลับได้ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปฏิสัมพันธ์ภายในโครงสร้าง และการจัดเรียงตัวของเวสิเคิล (vesical) ที่มีความเป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้น [3]

การสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) สามารถควบคุมขนาด และรูปร่างของซิงก์ออกไซด์ได้ตามต้องการและอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ในชุดเดียวกันมีลักษณะใกล้เคียงกัน ซึ่งแตกต่างจากซิงก์ออกไซด์ที่วางขายในเชิงพาณิชย์ทั่วไป การควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาค ทำได้ โดยการควบคุม อัตราส่วน ความเข้มข้นของ โซเดียมไฮดรอกไซด์/ซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ปริมาณของพอลิเมอร์เทมเพตพอลิไวนิลไพโรลิโดน

(polyvinylpyrrolidone, PVP) และน้ำหนักโมเลกุลของ PVP [4] นอกจากนี้กระบวนการโซลโวลเทอร์มอลเป็นกระบวนการสังเคราะห์ระบบปิดซึ่งใช้เวลาสั้นและอุณหภูมิต่ำ สังเคราะห์ได้ในขั้นตอนเดียวทำให้ไม่ยุ่งยากประหยัดเวลาและพลังงาน ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโซลโวลเทอร์มอล เพื่อนำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบกับพอลิไดอะเซทิลีน โดยมีความคาดหวังว่าขนาดและรูปร่างของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอลนี้ จะส่งผลต่อการประกอบตัวของโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบได้ด้วยตนเอง (self-assembly) และส่งผลให้พฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดอะเซทิลีนต่างไปจากเดิม สามารถนำไปสู่การพัฒนาตัวตรวจวัดที่มีความหลากหลายได้ในอนาคต

โลหะออกไซด์อีกชนิดหนึ่งที่ผู้วิจัยมีความสนใจในการนำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดอะเซทิลีน ได้แก่ ซิลิกา ซึ่งมีความคงทนต่อสภาวะที่เป็นกรดสูง โดยปกติซิลิกาจะสามารถละลายได้โดยการหลอมกับด่างหรือเบสที่ค่าพีเอชประมาณ 8 โดยขึ้นอยู่กับโครงสร้างของซิลิกา ซึ่งถือได้ว่าซิลิกามีความทนกรดและเบสสูงมากเมื่อเทียบกับออกไซด์ตัวอื่น จึงเป็นที่น่าสนใจในการนำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิลิกา เพื่อใช้ในงานด้านการตรวจวัดกรดและเบส โดยในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจล (sol-gel) ซึ่งจะได้ซิลิกาในรูปแบบของสารแขวนลอย (suspension) ซึ่งเมื่อนำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบแล้ว จะสามารถนำไปขึ้นรูปต่อเป็นชิ้นงานได้หลากหลายรูปแบบ และจากคุณสมบัติของซิลิกาที่สามารถทนสภาวะกรดได้สูง ทำให้คาดได้ว่าวัสดุเชิงประกอบระหว่างพอลิไดอะเซทิลีนและซิลิกา จะมีศักยภาพในการนำไปใช้งานด้านการตรวจวัดในสภาวะที่มีความเป็นกรดสูงได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล และโซลโวลเทอร์มอล
2. ศึกษาการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิ และกรดเบสของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล และโซลโวลเทอร์มอล

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ โดยการผสมในรูปแบบสารละลาย

2. ศึกษาสมบัติและพฤติกรรม การตอบสนอง โดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะแซทิลีน/โลหะออกไซด์

3. ศึกษาสมบัติและพฤติกรรม การตอบสนอง โดยการเปลี่ยนสีต่อกรดเบสของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะแซทิลีน/โลหะออกไซด์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะแซทิลีน/โลหะออกไซด์ที่มีสมบัติการตอบสนอง โดยการเปลี่ยนสีที่หลากหลาย สำหรับงานด้านการตรวจวัดอุณหภูมิ และสารเคมี

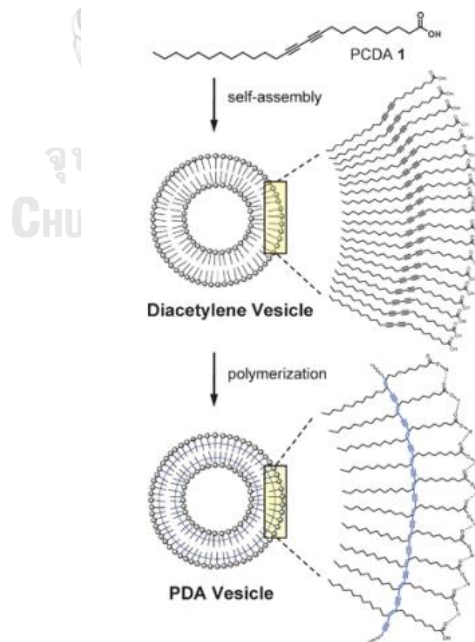


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิไดแอเซทิลีน (Polydiacetylene, PDA)

ไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์เป็นสารแอมฟิฟิลิก (amphiphilic molecule) ที่มีองค์ประกอบทั้งหมดสองส่วน คือส่วนหัวที่มีขั้ว (hydrophilic head) และส่วนหางที่ไม่มีขั้ว (hydrophobic tail) การเตรียมสารในตัวกลางที่เป็นน้ำจะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวเป็นเวสิเคิลแบบสองชั้น (bilayer) ขึ้น และเมื่อทำการพอลิเมอไรเซชันด้วยแสงยูวีหรือรังสีแกมมาเป็นพอลิไดแอเซทิลีนจะเกิดการเชื่อมต่อโครงสร้างภายในที่สายโซ่หลัก (backbone) ที่มีการจัดเรียงตัวแบบคอนจูเกตคือ มีการจัดเรียงตัวของพันธะคู่และพันธะสามสลับกับพันธะเดี่ยวตลอดสายโซ่ ส่งผลให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในสายโซ่หลักตลอดเวลา และเกิดการนำไฟฟ้าขึ้น โดยปกติแล้วพอลิไดแอเซทิลีนจะมีสีน้ำเงินที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร และเมื่อถูกรบกวนด้วยสิ่งรบกวนจากภายนอกจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีแดงที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร โดยการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงนั้น จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส และไม่เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับ (irreversible process) เมื่อลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น



รูปที่ 1 แสดงการประกอบตัวเป็นโครงสร้างแบบไบเลเยอร์เวสิเคิล และทำการพอลิเมอไรเซชันเกิดเป็นพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล

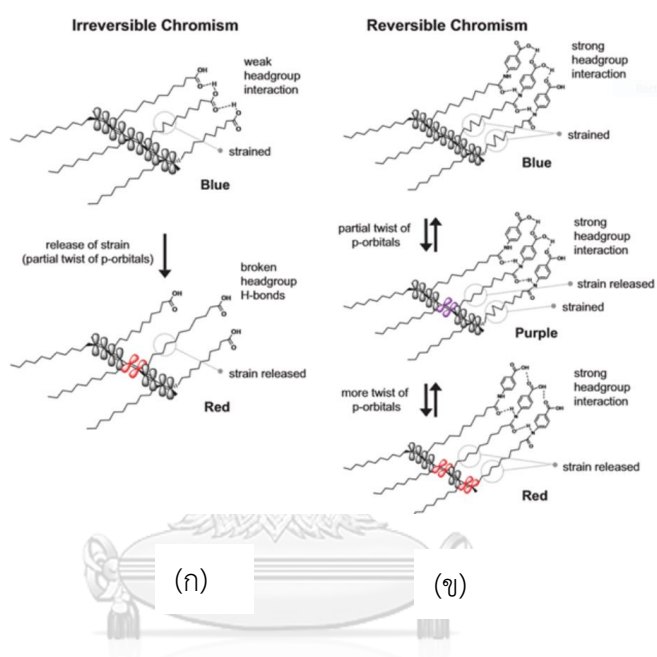
2.1.1 การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล เมื่อได้รับการรบกวนจากความร้อน

กลไกการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นจากสิ่งเร้าเป็นผลมาจากโครงสร้างบนสายโซ่หลักของคอนจูเกตพอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น เกิดการรวมกลุ่มกันของสายโซ่ข้าง ทิศทางการจัดเรียงตัวเปลี่ยนไป เป็นต้น ทำให้เกิดความเค้นที่สายโซ่หลักและส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสายโซ่ ทำให้สถานะของอิเล็กตรอน (electron states) และการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีของสารในที่สุด ซึ่งความแตกต่างของพอลิไดแอเซทิลีนที่เป็นเฟสสีน้ำเงินและเฟสสีแดงนั้น [5] เกิดจากการเปลี่ยนแปลงความเป็นระเบียบของสายโซ่หลักซึ่งเป็นผลมาจากการบิดหรือขยับของ head group และสายโซ่ข้างภายในโครงสร้างส่งผลให้มุมพันธะของออร์บิทัลพี (p-orbitals) เกิดการเปลี่ยนแปลงไป สำหรับกลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีน เมื่อได้รับการกระตุ้นจากความร้อน ส่วนมากมักเป็นกระบวนการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ แต่ก็ยังมีพอลิไดแอเซทิลีนที่ได้รับการปรับเปลี่ยนส่วน head group บางชนิดที่สามารถเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เช่นกัน

พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลมีพันธะไฮโดรเจนเชื่อมระหว่าง head groups ที่อยู่ติดกัน ซึ่งมีความสำคัญในการควบคุมการจัดเรียงตัวของโมเลกุลของสายโซ่ ส่งผลให้เกิดความเครียดเชิงกลจากการจัดเรียงตัวในระหว่างเกิดการระเหิดของพอลิเมอร์ไรเซชัน สำหรับกลไกการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลนั้น เกิดขึ้นจากพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมอยู่ระหว่าง head groups ที่อยู่ติดกันของพอลิไดแอเซทิลีนนั้นค่อนข้างอ่อน ดังนั้นเมื่อพอลิไดแอเซทิลีนได้รับการกระตุ้นจากความร้อนที่อุณหภูมิสูง จะทำให้พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head group เกิดการแตกออก มีการปลดปล่อยความเครียดเชิงกล ออร์บิทัลพีที่สายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตเกิดการบิดตัวระยะคอนจูเกตจึงสั้นลง ทำให้สถานะของอิเล็กตรอนและการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2 (ก)

กลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนแบบผันกลับได้ เป็นผลมาจากอันตรกิริยาที่ head groups มีความแข็งแรงมาก แม้จะได้รับการกระตุ้นจากความร้อนที่อุณหภูมิสูงก็ตาม พันธะไฮโดรเจนที่ head groups ก็ยังคงไม่แตกออก โดยเมื่อมีการให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิหนึ่ง ซึ่งสารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วง ความเครียดเชิงกลที่สายโซ่ข้างจะถูกปลดปล่อยออกมา เป็นสาเหตุให้การจัดเรียงตัวของออร์บิทัลพีที่สายโซ่หลักมีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตเกิดการบิดตัวไปบางส่วน และเมื่อมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น พบว่ามีออร์บิทัลพีที่เกิดการบิดตัวที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความยาวของสายโซ่หลักที่มีโครงสร้างแบบคอนจูเกตลดลง ดังแสดง

ในรูปที่ 2 (ข) จึงทำให้สถานะของอิเล็กตรอนและการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้สารละลายพอลิไดแอเซทิลีนเปลี่ยนเป็นสีแดงโดยไม่เกิดการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนที่ head groups ขึ้น ความแตกต่างของพลังงานของพอลิไดแอเซทิลีนในสถานะที่เป็นเฟสสีน้ำเงินและสีแดง [6] จึงมีเพียงแค่น้อย ส่งผลให้พอลิไดแอเซทิลีนสามารถเปลี่ยนจากเฟสสีแดงกลับเป็นเฟสสีน้ำเงินได้ง่าย เมื่อไม่ได้รับการกระตุ้นจากความร้อนแล้ว



รูปที่ 2 แสดงกลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล (ก) แบบกระบวนการผันกลับไม่ได้ (irreversible process) และ (ข) แบบกระบวนการผันกลับได้ (reversible process) เมื่อได้รับการรบกวนจากความร้อน

นอกจากนี้การเติมอนุภาคระดับนาโนเมตรเพื่อให้เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรนั้น ยังส่งผลต่อการประกอบตัวและอันตรกิริยาภายในโครงสร้างที่มีความแข็งแรงแตกต่างกันออกไป ดังนั้นเมื่อได้รับอิทธิพลจากความร้อนระดับการปลดปล่อยความเครียดเชิงกลในสายโซ่ก็จะมี ความแตกต่างกันออกไป ส่งผลต่อความยากง่ายในการบิดตัวของออร์บิทัลพีที่สายโซ่หลัก และนำไปสู่กระบวนการเปลี่ยนแปลงระยะคอนจูเกตทำให้การดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร เกิดการเปลี่ยนแปลงในระดับที่แตกต่างไปจากพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบริสุทธิ์

2.1.2 การเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล เมื่อได้รับการรบกวนจากกรด - เบส

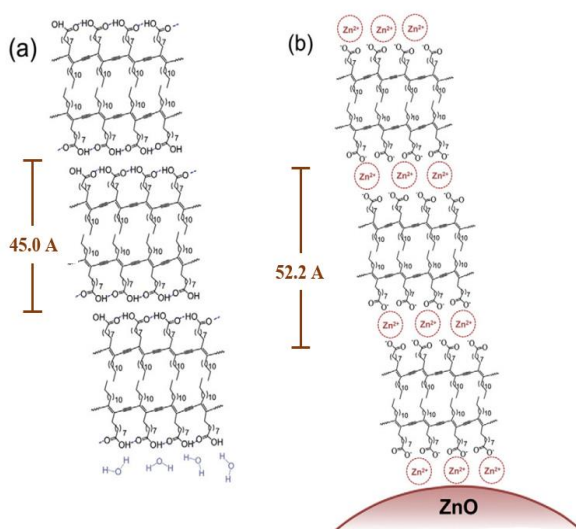
โครงสร้างของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่เกิดการจัดเรียงตัวเป็นแบบไบเลเยอร์ (bilayer) ในน้ำ พบว่ามีหมู่คาร์บอกซิล ($-\text{COOH}$) อยู่ที่บริเวณผิวด้านนอกและด้านใน โดยกลไกในการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลเมื่อมีการเพิ่มค่าความเป็นกรด - เบส [7] นั้น เกี่ยวข้องกับการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนที่หมู่คาร์บอกซิล [8] ที่ทำให้เกิดแรงผลักระหว่างคาร์บอกซิเลตไอออน ($-\text{COO}^-$) ที่อยู่ติดกัน ส่งผลให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของสายโซ่ข้าง (side chain) และนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกต ทำให้ระยะคอนจูเกตลดลง ส่งผลต่อสถานะของอิเล็กตรอน และทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของตำแหน่งสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมเลกุลไป ยังความยาวคลื่นที่สั้นกว่าจึงปรากฏให้เห็นเป็นสารละลายสีแดงขึ้น โดยในการปรับค่าความเป็นกรด - เบส พบว่าพอลิไดแอเซทิลีนจะเกิดการเปลี่ยนสีในสภาวะความเป็นเบสสูง แต่ในสภาวะความเป็นกรดจะไม่ส่งผลต่อสมบัติการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีน ซึ่งการเติมอนุภาคระดับนาโนเมตรเข้าไปในระบบคาดว่าจะส่งผลต่อการประกอบตัว องค์ประกอบของส่วนหัว ความเป็นระเบียบของโซ่ข้าง และโครงสร้างของสายโซ่หลัก ซึ่งอาจทำให้ระยะคอนจูเกตเกิดการเปลี่ยนแปลงที่แตกต่าง จากกรณีของพอลิไดแอเซทิลีนบริสุทธิ์ เมื่อได้รับการรบกวนจากความเป็นกรด - เบส

2.2 วัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ออกไซด์

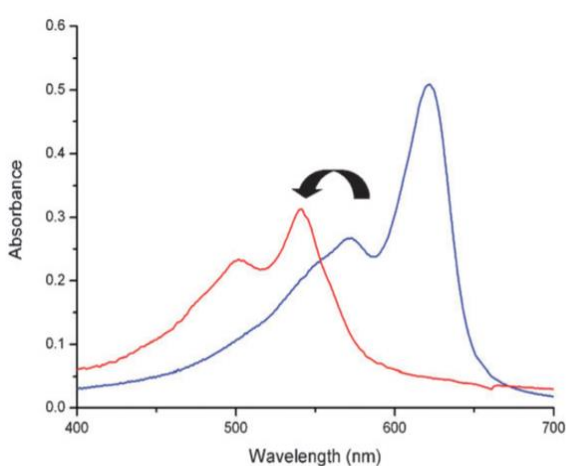
การเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์ (metal oxide) เป็นหนึ่งในวิธีการพัฒนาสมบัติของวัสดุฐานพอลิไดแอเซทิลีน โดยชนิดของโลหะออกไซด์ที่เลือกใช้สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติของวัสดุเชิงประกอบได้ เช่น การเติมอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) จะได้วัสดุฐานพอลิไดแอเซทิลีนที่เกิดการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิแบบผันกลับได้ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปฏิสัมพันธ์ภายในโครงสร้าง และการจัดเรียงตัวของเวสิเคิลที่มีความเป็นระเบียบเพิ่มมากขึ้น โดยหมู่คาร์บอกซิเลต (carboxylate, $-\text{COO}^-$) ที่ส่วนหัวของสายโซ่ข้างของพอลิไดแอเซทิลีนเข้าไปยึดเกาะกับประจุบวกซิงก์ไอออน (zinc ion, Zn^{2+}) บนพื้นผิวของซิงก์ออกไซด์ด้วยแรงระหว่างประจุ รวมไปถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างส่วนหัวของพอลิไดแอเซทิลีนกับซิงก์ไอออน ที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นโครงสร้าง [3] ดังแสดงในรูปที่ 3

สมบัติการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy โดยปกติจะปรากฏพีคที่ได้ใช้ในการวิเคราะห์สี การจัดเรียงตัว และระยะคอนจูเกต (conjugate length) ของพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์ โดยพิจารณาจากค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (maximum absorption หรือ λ_{max}) และแถบการดูดกลืนที่

เกิดขึ้นควบคู่กัน โดยทั่วไปวัสดุเชิงประกอบพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ ที่เตรียมในน้ำปราศจากไอออน ที่มีสีน้ำเงินจะมีค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ประมาณ 640 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนไวบรินิก (vibronic band) ที่ประมาณ 590 นาโนเมตร นอกจากนี้จะมีแถบการดูดกลืนแสง ที่ประมาณ 680 นาโนเมตร ซึ่งบ่งบอกถึงสมบัติการเป็นวัสดุเชิงประกอบที่มีระยะคอนจูเกตที่ยาวในโครงสร้าง เนื่องจากตำแหน่งการดูดกลืนที่ค่าความยาวคลื่นที่สูงขึ้นแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของระยะคอนจูเกต ดังแสดงในรูปที่ 4

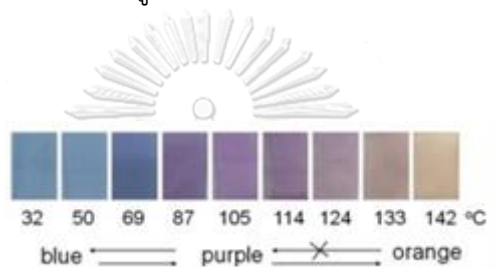


รูปที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างของ (a) PDA บริสุทธิ์ (b) poly(PCDA)/ZnO เมื่อเติมอนุภาค ZnO ลงในโครงสร้าง PDA



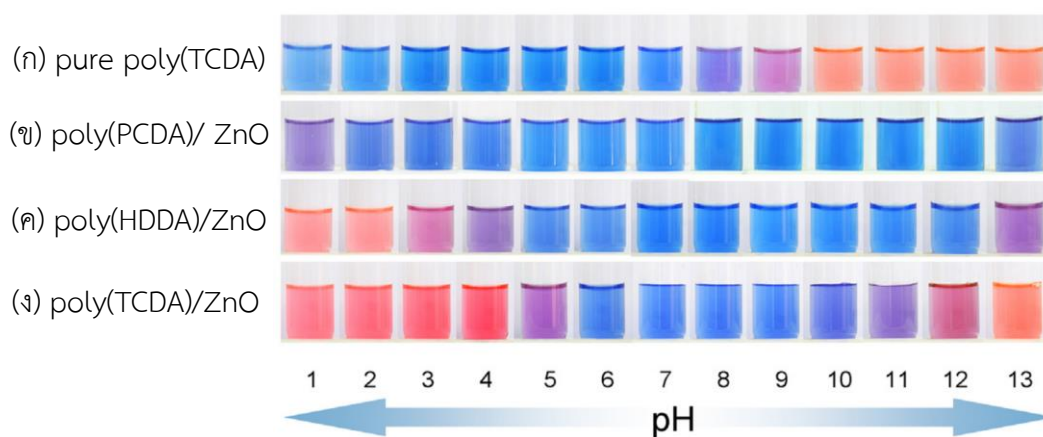
รูปที่ 4 แสดงสเปกตรัมค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของ PDA/ZnO ในเฟสสีน้ำเงินและเฟสสีแดง

ในปี ค.ศ. 2011 Traiphol N. และคณะ [9] ได้ศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO โดยเตรียมวัสดุเชิงประกอบจากมอนอเมอร์ 10,12-เพนตะโคซะไดอายนโนอิกแอซิด (10,12-Pentacosadiynoic acid, PCDA) และอนุภาค ZnO ที่มีขนาดเฉลี่ย 65 นาโนเมตร จากการทดลองพบว่าวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวเกิดการเปลี่ยนสีแบบสองขั้น ขั้นแรกเมื่อเพิ่มอุณหภูมิวัสดุเชิงประกอบจะเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นสีม่วงที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่า PDA เวลิกิลบริสุทธิ และสามารถเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เมื่อลดอุณหภูมิลงมา ขั้นที่สองเกิดการเปลี่ยนสีจากสีม่วงเป็นสีแดงที่ประมาณ 140 องศาเซลเซียสและไม่เกิดการผันสีกลับ (รูปที่ 5)

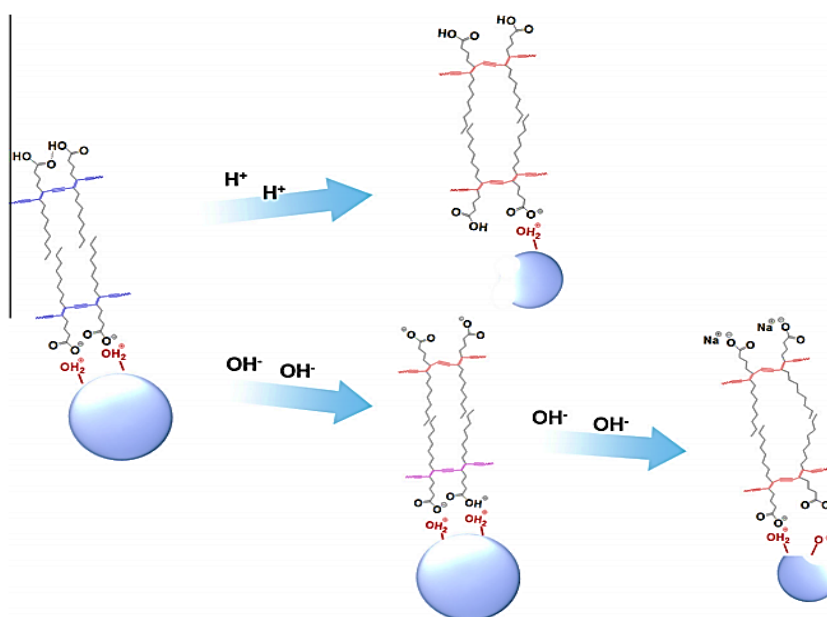


รูปที่ 5 การเปลี่ยนสีแบบสองขั้นของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร PDA/ZnO

ในปี ค.ศ. 2014 Chanakul A. และคณะ [10] ได้ศึกษาการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO ต่อค่าพีเอช และเปรียบเทียบกับ PDA เวลิกิลบริสุทธิ จากการศึกษพบว่าวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงทั้งในสภาวะกรดและเบส ซึ่งแตกต่างจาก PDA ที่เปลี่ยนสีเฉพาะในสภาวะเบสเท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 6 โดยกระบวนการเปลี่ยนสีในสภาวะกรดเกิดจากการละลายของอนุภาค ZnO ตั้งแต่พีเอชประมาณ 6.8 ซึ่งเป็นการทำลายแรงระหว่างประจุที่ส่วนหัวของ PDA ที่ยึดเกาะกับพื้นผิวของอนุภาค ZnO ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่ข้างและสายโซ่หลักเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนสี สำหรับการเปลี่ยนสีที่สภาวะเป็นเบส ไฮดรอกไซด์ไอออน (hydroxy ion, OH⁻) จะเข้าไปดิงโปรตอน (proton, H⁺) จากหมู่คาร์บอกซิล (COOH) ที่ส่วนหัวของ PDA จึงเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิเลต (-COO⁻) และทำให้เกิดการผลักรันระหว่างประจุลบที่ส่วนหัว เป็นผลให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่หลัก และเกิดการเปลี่ยนสี



รูปที่ 6 การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของสารละลาย (ก) poly(TCDA) (ข) poly(PCDA)/ZnO (ค) poly(TCDA)/ZnO (ง) poly(HDDA)/ZnO ที่ค่า pH ต่าง ๆ

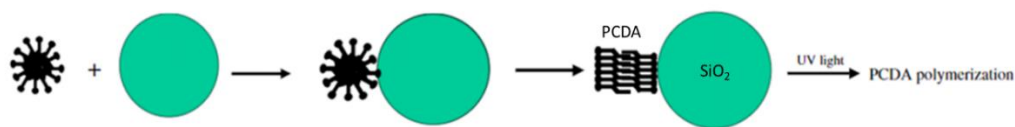


รูปที่ 7 กลไกการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อกรดและเบส

2.3 วัสดุเชิงประกอบพอลิไดอะแซทิลีน/ซิลิกา

โลหะออกไซด์อีกชนิดหนึ่งที่ผู้วิจัยมีความสนใจในการนำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดอะแซทิลีน ได้แก่ ซิลิกา (silica, SiO_2) ซึ่งมีลักษณะเป็นผลึก ไม่มีสี หรือเป็นผลึกสีขาว มีสมบัติทางเคมีที่เสถียรที่อุณหภูมิปกติ และไม่ทำปฏิกิริยาต่อสารเคมีหลายชนิด เมื่อพิจารณาถึงสมบัติการละลายของซิลิกาพบว่าซิลิกาไม่ละลายน้ำหรือละลายได้น้อยและมีความคงทนต่อสภาวะที่เป็นกรดสูง โดยปกติซิลิกาจะสามารถละลายได้โดยการหลอมกับด่างหรือเบสที่ค่าพีเอชประมาณ 8 โดยขึ้นอยู่กับโครงสร้างของซิลิกา ซึ่งถือได้ว่าซิลิกามีความทนกรดและเบสสูงมากเมื่อเทียบกับออกไซด์ตัวอื่น โดยในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ซิลิกาด้วยวิธีโซล-เจล (sol-gel) ซึ่งจะได้ซิลิกาในรูปแบบของสารแขวนลอย (suspension) เมื่อนำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบแล้ว สามารถให้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่สูงกว่ามากเมื่อเทียบกับการใช้ซิลิกาในรูปแบบผง (powder) สำหรับการเตรียมนาโนคอมพอสิต นอกจากนี้วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรที่เป็นสารตั้งต้นซึ่งอยู่ในรูปสารแขวนลอยนั้น ทำให้สามารถลดขั้นตอนการกระจายตัว (disperse) ได้เมื่อเทียบกับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรที่เตรียมจากซิลิกาในรูปแบบผง ซึ่งจะช่วยลดพลังงานและสามารถเตรียมได้ในปริมาณมากปรับใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้ รวมถึงสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารแขวนลอยทำให้สามารถนำไปขึ้นรูปต่อเป็นชิ้นงานได้หลากหลายรูปแบบมากขึ้น นอกจากนี้คุณสมบัติของซิลิกาที่สามารถทนสภาวะกรดได้สูง ทำให้คาดได้ว่าวัสดุเชิงประกอบระหว่างพอลิไดอะแซทิลีนและซิลิกาจะมีศักยภาพในการนำไปใช้งานด้านตรวจวัดในสภาวะที่มีความเป็นกรดสูงได้

ในปี ค.ศ. 2006 Su Y.-L. และคณะ [11] ได้ทำการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรของ PDA/nano SiO_2 เพื่อใช้เป็นวัสดุตรวจวัดทางเคมี ผลจากการศึกษาพบว่า PDA สามารถดูดซับอยู่บนผิวของผงอนุภาค nano SiO_2 ในน้ำได้ โดยผงอนุภาค nano SiO_2 ทำหน้าที่เป็นเทมเพลต (template) ที่ช่วยให้โมเลกุลของ PDA ที่จัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบขึ้น (รูปที่ 7) ซึ่งเกิดจากปฏิสัมพันธ์ของหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว นั่นก็คือ หมู่คาร์บอกซิลของแอเซทิลีนมอนอเมอร์ (acetylene monomer) และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) ของผงอนุภาค nano SiO_2 และพบว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรดังกล่าวเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงได้เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อน โดยเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส และเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้เช่นเดียวกับ PDA เวสซิเคลบริสุทธ์ เมื่อลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น



รูปที่ 8 การจัดเรียงตัวของ PDA/nano SiO₂

2.4 เทคนิคและหลักการที่ใช้ในการวิเคราะห์

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคต่าง ๆ ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของโลหะออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกเซทิลีน/โลหะออกไซด์ที่เตรียมได้ ดังต่อไปนี้

1. สันฐานวิทยาของซิลิกาและซิงก์ออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope , SEM)
2. ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (size distribution) ซิลิกาและซิงก์ออกไซด์ ด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงแบบไดนามิกส์ (dynamic light scattering)
3. สมบัติการดูดกลืนแสง (absorbance) ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร ด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต และ วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-VIS spectrophotometer)
4. หมู่ฟังก์ชันและพันธะของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) และเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ (raman spectrometer)
5. ระยะห่างระหว่างชั้น (d-spacing) ภายในโครงสร้างของพอลิไดออกเซทิลีนด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray diffractometer, XRD) โดยมีหลักการดังต่อไปนี้

2.4.1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope , SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดหนึ่งที่ถ่ายภาพชิ้นงานโดยอาศัยหลักการกราดไปบนพื้นผิวตัวอย่างด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงที่ถูกปล่อยจากแหล่งกำเนิด (Electron gun) เมื่ออิเล็กตรอนดังกล่าวกระทบกับผิวชิ้นงานที่ประกอบไปด้วยอะตอมต่าง ๆ จะปล่อยสัญญาณที่สามารถนำไปประมวลผลและให้ข้อมูลเป็นภาพพื้นผิวของวัตถุ, องค์ประกอบของพื้นผิว และคุณสมบัติอื่น ๆ เช่น คุณสมบัติการนำไฟฟ้า เป็นต้น

2.4.2 การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle size distribution)

การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคในงานวิจัยนี้ใช้หลักการการเลี้ยวเบนของแสง (laser diffraction) โดยใช้เทคนิคแบบ Dynamic Light Scattering [12, 13] ด้วยการกระจายตัวอย่างในสารตัวกลางที่ไม่ทำละลายตัวอย่าง (dispersant) โดยสามารถวัดขนาดและการกระจายตัว

ของตัวอย่าง ที่มีลักษณะเป็นผง อิมัลชัน หรือสารแขวนลอย สามารถวัดขนาดของอนุภาคในช่วงระหว่าง 0.01-3,500 ไมโครเมตร หลักการวัดจะอาศัยการเคลื่อนที่ของอนุภาคเชิงแสง โดยฉายแสงจากแหล่งกำเนิดลงบนอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ในของเหลวทำให้เกิดการกระเจิงของแสงขึ้น เนื่องจากอนุภาคจะมีการเคลื่อนที่ไร้ทิศทางแบบบราวน์เนียน (brownian motion) ทำให้ความเข้มแสงที่กระเจิงเกิดการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลาขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาคที่ตกกระทบ โดยที่อนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะเคลื่อนที่ช้ากว่า ทำให้ในช่วงเวลาหนึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณของความเข้มแสงที่กระเจิงต่ำ ในขณะที่อนุภาคขนาดเล็กเคลื่อนที่ได้เร็ว จะมีความถี่ของการเปลี่ยนแปลงความเข้มแสงที่กระเจิงสูงกว่า ต่อมาค่าจากอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มแสงที่วัดได้จะถูกส่งไปยัง Correlator เพื่อนำไปคำนวณหาค่า translational diffusion coefficient และหาขนาดอนุภาคต่อไปตามทฤษฎีของ Rayleigh

2.4.3 เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy)

เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี [14, 15, 16] ใช้สำหรับวิเคราะห์สารประเภทสารอินทรีย์ (organic compound) สารประกอบเชิงซ้อน (complex compound) สารอนินทรีย์ (inorganic compound) ที่มีสีและไม่มีสี สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณ ใช้วัดสารที่มีการดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลในช่วงความยาวคลื่น 190-900 นาโนเมตร หลักการทำงานคือ สารจะดูดกลืนแสงที่ผ่านเข้ามา ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังระดับพลังงานสถานะที่ถูกกระตุ้น และเมื่ออิเล็กตรอนคายพลังงานเพื่อกลับมาสู่สถานะพื้นเหมือนเดิม เครื่องตรวจหาจะแปลงพลังงานให้เป็นจุดโดยที่แต่ละจุดจะเรียงชิดกันจนเป็นแถบกว้าง (broad band) เรียกว่า สเปกตรัม โดยรังสียูวีหรือแสงวิสิเบิลเมื่อผ่านสารละลายตัวอย่างแล้ว ความเข้มแสงหรือแอมพลิจูด (absorbance) ที่ตัวอย่างดูดกลืนจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่าง ตามกฎของเบียร์ และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert) ดังสมการ

$$A = \epsilon bc$$

โดยที่ A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ϵ = ค่า Molar absorptivity หน่วยลิตร/โมล-เซนติเมตร

b = ความหนาแน่นของสาร หน่วยเซนติเมตร

c = ความเข้มข้นของสาร หน่วยโมลาร์ (โมล/ลิตร)

เมื่อกำหนดให้ค่าการส่องผ่าน (Transmittance) เป็นดังนี้

$$T = P/P_0$$

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

$$\text{Log } \%T = \log[(P/P_0) \times 100]$$

$$\log \%T = 2 + \log(P/P_0)$$

$$\text{จาก } A = \log(P/P_0)$$

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

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

โดยที่ $T =$ ค่าการส่องผ่าน (Transmittance)

$P =$ ความเข้มแสงที่ทะลุผ่านสารตัวอย่างออกมา

$P_0 =$ ความเข้มแสงเริ่มต้นที่ผ่านเข้าไป

อย่างไรก็ตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ตนั้น จะสามารถใช้ได้ก็ต่อเมื่อแสงที่ส่องผ่านสารตัวอย่างเป็นคลื่นแสงที่มีความถี่เดียว (monochromatic radiation) ในขณะที่สารตัวอย่างต้องเป็นเนื้อเดียวกัน และมีความเจือจางมากพอที่สามารถทำให้แสงส่องผ่านได้

2.4.4 เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)

เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาหาหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล สามารถวิเคราะห์สารได้ทั้งเชิงคุณภาพ และเชิงปริมาณนิยมใช้วิเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ โดยลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างเป็นได้ทั้งของแข็ง ของเหลว และก๊าซ เทคนิคนี้อาศัยการกระตุ้นสารโดยใช้พลังงานแสง เมื่อแสงอินฟราเรดที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ ผ่านสู่สารตัวอย่างพันธะเคมีในโมเลกุลของสารจะดูดกลืนพลังงานที่ค่าความยาวคลื่นหนึ่งข้อมูลนี้จะถูกประมวลผลโดยคอมพิวเตอร์ โดยใช้สมการเชิงอนุพันธ์ที่เรียกว่าฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม (Fourier transform) [17] ซึ่งจะคำนวณพลังงานของแต่ละความยาวคลื่น และแปรผลออกมาเป็นสเปกตรัมเนื่องจากสารแต่ละชนิดให้สเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะ สามารถนำมาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่มีอยู่ในฐานข้อมูลเพื่อใช้ในการพิสูจน์และบ่งชี้ชนิดของสารตัวอย่างได้ ตัวอย่างการวิเคราะห์หมู่

ฟังก์ชันที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO จากการศึกษาที่ผ่านมา [3, 9, 10, 18] ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/ Zn²⁺/ZnO

เลขคลื่น (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน	โหมดการสั่น
1396	-COO ⁻	symmetric stretching
1539	-COO ⁻	antisymmetric stretching
1460	-CH ₂	scissoring
2848	-CH ₂	symmetric stretching
2918	-CH ₂	antisymmetric stretching
2959	-CH ₃	antisymmetric stretching

2.4.5 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

การวิเคราะห์โดยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี [19, 20, 21, 22] เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุลอาศัยหลักการกระเจิงของแสงที่เกิดจากอนุภาคแสงเข้าชนโมเลกุลของสาร สามารถวิเคราะห์สารได้ทั้ง 3 สถานะ ได้แก่ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ มีหลักการคือ ลำแสงเลเซอร์จะถูกยิงไปยังโมเลกุลของสารและทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นไหว จากนั้นวัดค่าของแสงที่กระเจิงออกมา โดยแสงที่กระเจิงออกมามีค่าความยาวคลื่นเดียวกันกับลำแสงเลเซอร์ที่มากกระตุ้น เรียกแสงนี้ว่า “แสงเลย์ไร (Rayleigh scatter)” ส่วนลำแสงที่ออกมาในปริมาณที่น้อยมาก จะมีความยาวคลื่นที่ต่างออกไป เรียกว่า “รามาน (Raman scatter)” โดยสารแต่ละชนิดจะเปลี่ยนความถี่ของแสงได้แตกต่างกัน และยังให้ความเข้มของแสงที่กระเจิงออกมาไม่เท่ากัน ตัวอย่างการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ในการศึกษาที่ผ่านมา [23] แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันในรามานสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm ⁻¹)
C=C	1449
	1512
C≡C	2075
	2116

2.4.6 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectroscopy)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ใช้ในการศึกษาโครงสร้างผลึกของสสาร โดยอาศัยหลักการทำงาน คือใช้หลักการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เมื่อผ่านชั้นต่างๆของอะตอม หรือโมเลกุลภายในวัสดุ หรือสารตัวอย่างนั้น แล้วทำการวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่างๆ ข้อมูลที่ตรวจวัดได้เมื่อผ่านการแปรผลแล้ว ทำให้สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ (identification) โครงสร้างผลึกของวัสดุหรือสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ ซึ่งได้จากการแปลงสัญญาณจากเครื่องมือวิเคราะห์เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูลของ องค์กร JCPD (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) โดย ค่ามุม θ ที่ได้สามารถนำมาคำนวณเพื่อหาระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก (d-spacing) ได้จากสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ที่ได้เสนอแนวคิดไว้ว่า เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบบนระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบบางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบบ [23, 24] ดังนี้

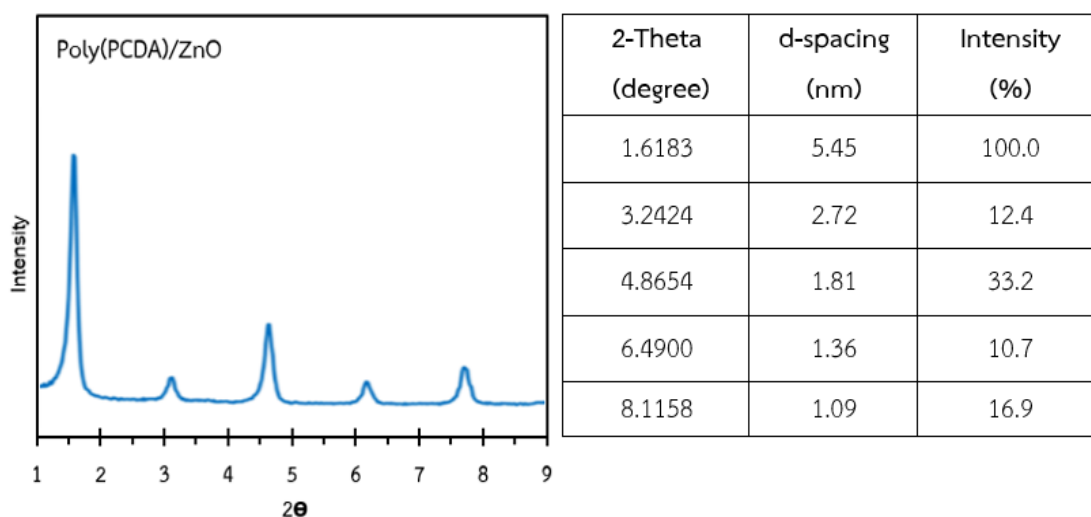
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

โดยที่ d = ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก หน่วยนาโนเมตร

θ = มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ที่ทำกับผิวหน้าของผลึก

n = เลขจำนวนเต็ม

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ หน่วยนาโนเมตร



รูปที่ 9 รูปแบบและข้อมูลที่ได้จากเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO

จาก XRD-pattern ในรูปที่ 9 จะเห็นได้ว่าปรากฏพีคการเลี้ยวเบน (diffraction peak) ลำดับที่ 1, 2, 3, 4 และ 5 ตามลำดับอย่างชัดเจน แสดงให้เห็นถึงลักษณะโครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบที่เป็นแบบชั้น (lamella structure) [23] โดยมีการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ และเมื่อนำค่ามุมที่วัดได้ไปแทนในสมการของแบรกก์จะได้ค่า d-spacing ออกมา ดังแสดงในตารางข้างต้น แต่ค่าที่แสดงนี้เครื่องมือวิเคราะห์จะแทนค่า n เท่ากับ 1 ตลอดการคำนวณ และเมื่อพิจารณาจากรูปดังกล่าวพบว่าค่า d-spacing ที่ได้จะมีค่าลดลงเรื่อย ๆ เมื่อมุมที่วัดได้มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ในความเป็นจริงแล้วค่า d-spacing ของสารที่วิเคราะห์จะมีเพียงค่าเดียว ดังนั้น ต้องกำหนดค่า n ให้ตรงกับลำดับการเกิดพีคที่แสดงใน XRD-pattern ซึ่งสามารถคำนวณหาค่า

d-spacing ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรได้จากสมการของแบรกก์ซึ่งจะมีความสัมพันธ์
ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงค่า d-spacing ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO
ในเฟสสีน้ำเงิน ที่ได้จากการวิเคราะห์พีคที่แสดงใน XRD-pattern

n	2-Theta (degree)	d-spacing (nm)
1	1.6183	5.45
2	3.2424	5.44
3	4.8654	5.44
4	6.4900	5.44
5	8.1158	5.44
Average		5.44

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีและเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดออกไซด์ซิลิกอน/โลหะออกไซด์ ต่ออุณหภูมิและค่าความเป็นกรด-เบส โดยการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดออกไซด์ซิลิกอน ที่เลือกใช้ 10,12-เพนตะโคแซไดอายนีนอิกแอซิด (PCDA) เป็นมอนอเมอร์ตั้งต้น สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยแสดงในตารางที่ 4 และเครื่องมือวิเคราะห์ แสดงในตารางที่ 5

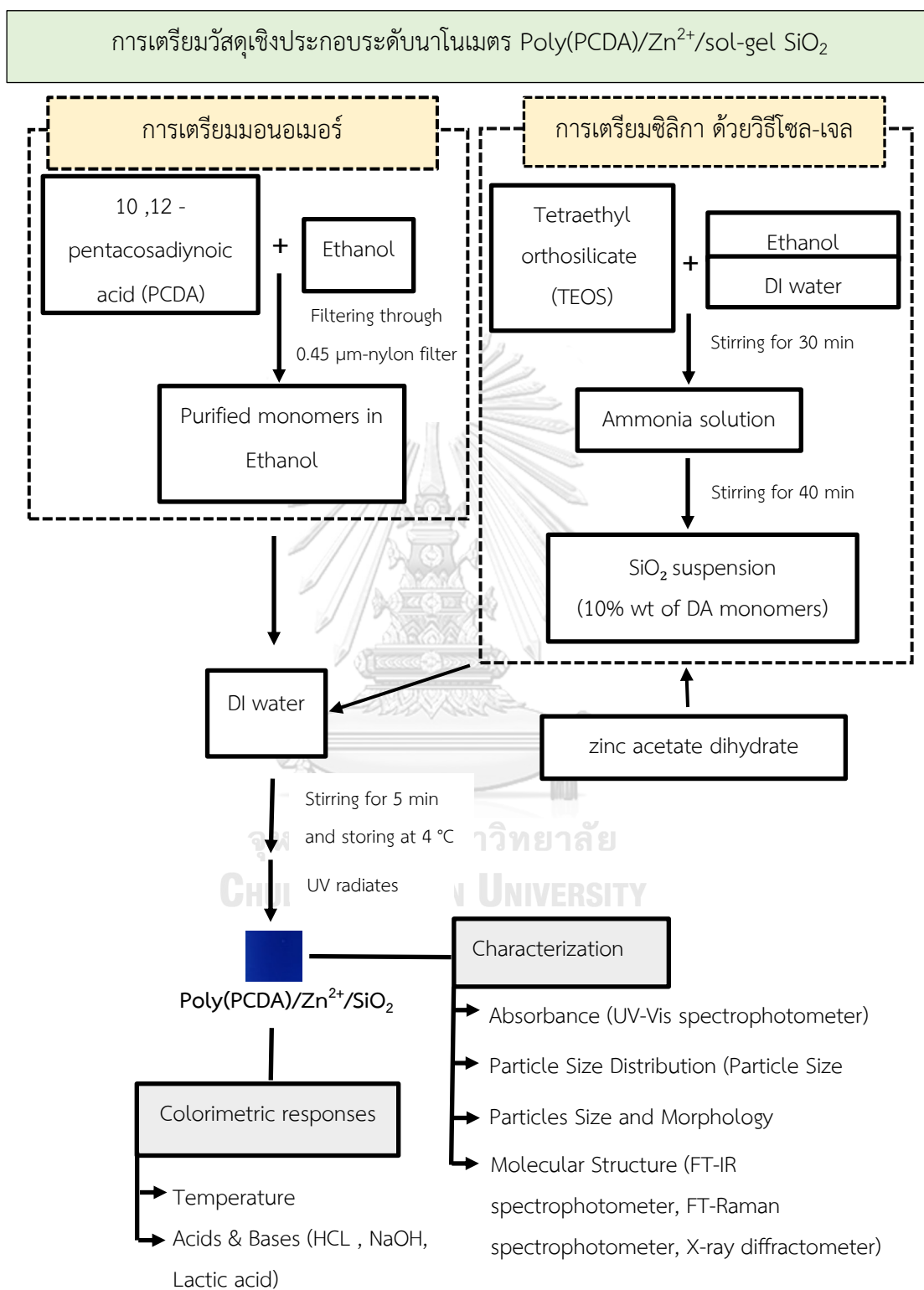
ตารางที่ 4 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

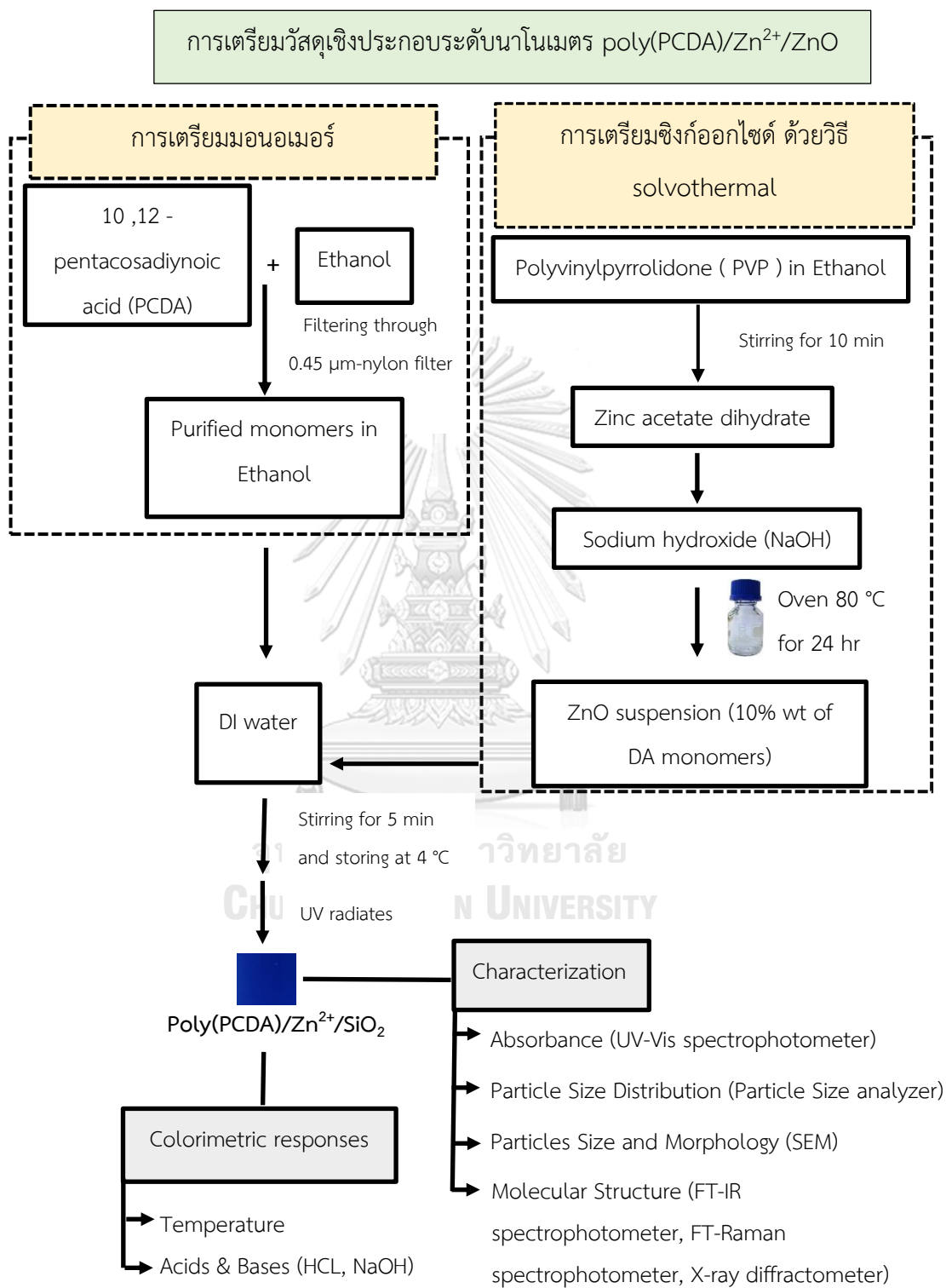
สารเคมี	บริษัท
1) 10,12-เพนตะโคแซไดอายนีนอิกแอซิด (PCDA)	ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-Aldrich co., llc.)
2) Tetraethyl orthosilicate (TEOS)	เอส.เอ็ม.เคมีคอล ซัพพลาย จำกัด (S.M Chemical Supplies co.,ltd.)
3) Ammonia solution 25% (NH ₃)	คิว เคมีคอล จำกัด (QREC)
4) Polyvinylpyrrolidone (PVP)	เทอร์โม ฟิชเชอร์ ไซแอนทิฟิก จำกัด (Thermo Fisher Scientific co.,ltd)
5) Zinc acetate dihydrate (Zn(CH ₃ COO) ₂ · 2H ₂ O)	ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-Aldrich co., llc.)
4) ตัวทำละลาย i) น้ำปราศจากไอออน (DI water) ii) เอทานอล (Ethanol)	ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อาร์ซีไอ แล็บสแกน จำกัด (RCI Labscan co., llc.)
5) สารปรับสภาพความเป็นกรดและเบส i) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ii) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)	ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-Aldrich co., llc.)

ตารางที่ 5 แสดงเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย

เครื่องมือ	รุ่นเครื่องมือ	บริษัท
Scanning electron microscope	JSM-7001F	Oxford
Particle size analyzer	MALVERN Mastersizer 3000	Malvern PANalytical
UV-Vis spectrophotometer	BlueStar B	Labtech
FT-IR spectrophotometer	NICOLET 6700	Thermo scientific
FT-Raman spectrophotometer	Perkin Elmer model Spectrum GX	Perkin Elmer
X-ray diffractometer	BRUKER D8 DISCOVER	BRUKER

3.2 แผนผังการดำเนินงานวิจัย





3.3 เตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา

3.3.1 การเตรียมสารแขวนลอยซิลิกา (SiO₂ suspension) ด้วยกระบวนการโซล-เจล

ละลายเตตระเอท-ทอกซีไซเลน (tetraethoxysilane ,TEOS) ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร ในสารละลายผสมเอทานอล 40 มิลลิลิตร และน้ำ 10 มิลลิลิตร คนให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารละลายประมาณ 30 นาที จากนั้นค่อย ๆ หยด แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (ammonium hydroxide , NH₄OH) ความเข้มข้นร้อยละ 25 โดยมวล ที่ละหยดจนปริมาตรครบ 3.0 มิลลิลิตร และคนสารละลายต่อไปเป็นเวลา 40 นาที จนได้อนุภาคแขวนลอยของซิลิกา

3.3.2 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา ด้วยวิธีการผสมในรูปแบบสารละลาย (solution mixing)

ละลาย 10,12-เพนตะโคแซไดอานีนีนิกแอซิด ในสารละลายเอทานอล จากนั้นกรองผ่านแผ่นกรองไนลอนขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตรเพื่อกรองบางส่วนที่กลายเป็นพอลิเมอร์แล้ว จะได้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ 1 มิลลิโมลาร์ จากนั้นเติมสารแขวนลอยซิลิกาและซิงก์อะซีเตต ให้ได้ความเข้มข้นของซิลิการ้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ กวนสารละลายดังกล่าวให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นห่อกระดาษฟอยล์เพื่อกันแสงรบกวนจากภายนอก และนำไปเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิประมาณ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารแขวนลอยผสมที่เตรียมตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องให้หายเย็น นำไปฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร) เพื่อให้เกิดการพอลิเมอไรเซชันด้วยแสง (photopolymerization) เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา ที่มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีน้ำเงิน

3.4 เตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์

3.4.1 การเตรียมซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอล

ละลายพอลิไวนิลไพโรลิโดน ในสารละลายเอทานอล 30 มิลลิลิตร จนหมด ค่อย ๆ เติมซิงค์อะซีเตตไดไฮเดรต และคนให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ และกวนต่อจนสารละลายหมด นำสารละลายที่เตรียมได้ใส่ขวดดูแรน (Duran) ซิลด้วยพาราฟิล์ม (Parafilm film) และปิดฝาให้สนิท อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทิ้งไว้ให้เย็นลงที่อุณหภูมิห้อง อัตราส่วนสารเคมีที่ใช้แสดงดัง ตารางที่ 6

ตารางที่ 6 แสดงอัตราส่วนความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และซิงค์อะซีเตตไดไฮเดรต ปริมาณพอลิไวนิลไพโรลิโดน และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไวนิลไพโรลิโดน [4]

	[NaOH] / [Zn] (g)	PVP (g)	MW PVP (g/mole)
Spherical ZnO	[0.125]/[0.023]	0.2	13 K
Rod-like ZnO	[0.125]/[0.114]	0.8	13 K
Irregular-shaped ZnO	[0.125]/[0.228]	0.6	13 K

3.4.2 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ ด้วยวิธีการผสมในรูปแบบสารละลาย

ละลาย 10,12-เพนตะโคแซไดอายนโนอิกแอซิด ในสารละลายเอทานอล จากนั้นกรองผ่านแผ่นกรองไนลอนขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตรเพื่อกรองบางส่วนที่กลายเป็นพอลิเมอร์แล้ว จะได้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ 1 มิลลิโมลาร์ จากนั้นเติมสารแขวนลอยซิงก์ออกไซด์ให้ได้ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ กวนสารละลายดังกล่าวให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารละลายเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นห่อกระดาษฟอยล์เพื่อกันแสงรบกวนจากภายนอก และนำไปเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิประมาณ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารแขวนลอยผสมที่เตรียมตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องให้หายเย็น นำไปฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต(ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร) เพื่อให้เกิดการพอลิเมอไรเซชันด้วยแสง (photopolymerization) เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ ที่มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีน้ำเงิน

3.5 วิธีการเตรียมฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร

ตัดกระจกสไลด์ (glass slide) ให้มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด 1 ตารางนิ้ว นำวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ เข้าเครื่องล้างความถี่สูง เพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดีของอนุภาควัสดุเชิงประกอบ จากนั้นนำวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ ที่เตรียมไว้ในขั้นตอนก่อนหน้านี้ยกลงบน กระจกสไลด์ 4 - 5 หยด จากนั้นทิ้งไว้ให้ขึ้นงานแห้งสนิท แล้วหยดซ้ำอีกประมาณ 5 ครั้ง เพื่อให้วัสดุเชิงประกอบติดแน่นบนกระจกสไลด์จนเห็นเป็นสีน้ำเงินชัดเจน เมื่อขึ้นงานแห้งเรียบร้อยแล้วให้เก็บไว้ที่อุณหภูมิคงที่ไม่มีแสงรบกวนหรือสัมผัสความชื้นเพื่อนำไปทดสอบในขั้นตอนต่อไป

3.6 ตรวจสอบเอกลักษณ์ของโลหะออกไซด์

3.6.1 วิเคราะห์สัณฐานวิทยา (Morphology)

นำตัวอย่างของสารแขวนลอยโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้มาเจือจางด้วยสารละลายเอทานอล เพื่อให้ง่ายต่อการนำไปวิเคราะห์สัณฐานวิทยาหรือเห็นลักษณะของอนุภาคที่ชัดเจนมากขึ้น จากนั้นนำสารแขวนลอยที่เตรียมได้ข้างต้นหยดลงบนกระจกสไลด์ที่สะอาดขนาด 1 ตารางเซนติเมตร ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องแล้วจึงนำไปศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (FE-SEM) รุ่น JSM-7001F

3.6.2 วิเคราะห์ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาค (Particle size distribution)

นำตัวอย่างสารแขวนลอยของโลหะออกไซด์ที่เตรียมได้ ใส่ลงใน cuvette เพื่อวัดขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค (particle size distribution : PSD) ด้วยเครื่อง Laser particle size analyzer โดยใช้หลักการ dynamic light scattering

3.6.3 การศึกษาสมบัติและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์

1) สมบัติการดูดกลืนแสง (absorbance)

นำสารแขวนลอยของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์มาเจือจางด้วยน้ำปราศจากไอออนที่เท่า ๆ กันให้มีค่าการดูดกลืนแสงไม่เกิน 1 เพื่อง่ายต่อการเปรียบเทียบความเข้มข้นของสารตัวอย่าง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่เจือจางแล้วใส่ลงใน quartz cuvette ประมาณ 3 ใน 4 แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้ น้ำที่ปราศจากไอออนเป็น blank ทำการวัดด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-VIS spectrophotometer)

2) โครงสร้างระดับโมเลกุลของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร

การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน

นำสารแขวนลอยของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ ไประเหยแห้งที่อุณหภูมิห้องบนกระจกสไลด์ แล้วนำไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในสายโซ่หลัก (backbone chain) ของโครงสร้างด้วยเครื่อง FT-Raman spectrophotometer โดยความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ในการกระตุ้น คือ 785 นาโนเมตร สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในสายโซ่ข้าง (side chain) ด้วยเครื่อง FT-IR spectrophotometer ทำโดยการนำสารแขวนลอยไประเหยแห้งที่อุณหภูมิห้องบนกระจกสไลด์ เมื่อแห้งแล้วทำการขูดเบา ๆ และนำผงของวัสดุเชิงประกอบที่ได้ไปผสม

กับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วน 1 ต่อ 10 แล้วอัดด้วยแรงกดไม่เกิน 7,500 ปอนด์หรือ 3.5 ตัน เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำแผ่นที่อัดเรียบร้อยแล้วไปวัดค่าการส่องผ่านของรังสีอินฟราเรด

ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้าง

ทำการศึกษาระยะห่างระหว่างชั้น (d-spacing) ภายในโครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray diffractometer, XRD) โดยนำสารแขวนลอยไประเหยแห้งที่อุณหภูมิห้องบนกระจกสไลด์ และทำการหดยดสารแขวนลอยซ้ำหลาย ๆ ครั้งเพื่อให้มีความหนาเพียงพอสำหรับนำไปวิเคราะห์ โดยใช้ทองแดง (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ค่าความต่างศักย์ 40 kV กระแสไฟฟ้า 40 mA และทำการวัดตั้งแต่มุม 1 ถึง 30 องศา

3) พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

พฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรในรูปของสารแขวนลอย (suspension)

ศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงและถ่ายภาพของสารแขวนลอยในตอนที่เริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และทำการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 30 จนถึง 90 องศาเซลเซียส จากนั้นปล่อยให้สารแขวนลอยเย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิห้อง และวัดค่าการดูดกลืนแสงและถ่ายภาพอีกครั้งเพื่อศึกษาพฤติกรรมการผันกลับของสีที่ได้ โดยใช้ น้ำที่ปราศจากไอออนเป็น blank และทำการวัดด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

พฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรในรูปของฟิล์ม (nanocomposite films)

ศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ โดยนำฟิล์มตัวอย่างของสารแขวนลอยที่ได้มาให้ความร้อน ด้วยเครื่องกวนสารชนิดให้ความร้อน (hot plate stirrer) ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 240 องศาเซลเซียส สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO และช่วงอุณหภูมิ 25 ถึง 330 องศาเซลเซียส สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ ทำการถ่ายภาพทุก ๆ 10 องศาเซลเซียส เพื่อดูความสามารถในการเปลี่ยนสีในแต่ละช่วงอุณหภูมิของฟิล์มตัวอย่าง โดยหลังจากให้ความร้อนในแต่ละช่วงอุณหภูมิแล้วให้ปล่อยฟิล์มให้เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิห้อง และ

ทำการถ่ายรูปอีกครั้งเพื่อดูความสามารถในการผันกลับของสีในแต่ละช่วงเมื่อเย็นตัวกลับสู่อุณหภูมิห้อง

4) พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่อกรดและเบส

ศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ เมื่อค่าความเป็นกรด-เบสเปลี่ยนไป จากค่าพีเอชตั้งต้นของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ โดยทำการปรับค่าพีเอชของสารแขวนลอยตั้งแต่ pH 1 - pH 13 โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในการปรับค่าความเป็นกรด และโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ในการปรับค่าความเป็นเบสของสารแขวนลอย หลังจากทำการปรับค่าพีเอชแต่ละครั้งให้นำสารแขวนลอยที่ได้เข้าเครื่องล้างความถี่สูง (ultrasonic bath) เพื่อให้สารแขวนลอยที่จับตัวกันเกิดการกระจายตัวที่ดีขึ้น รวมถึงทำให้วัสดุเชิงประกอบทำปฏิกิริยากับกรด หรือเบสที่เติมลงไป จากนั้นทำการถ่ายภาพการเปลี่ยนแปลงสีที่ได้และทำการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสง โดยใช้น้ำที่ปราศจากไอออนเป็น blank และทำการวัดด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

บทที่ 4

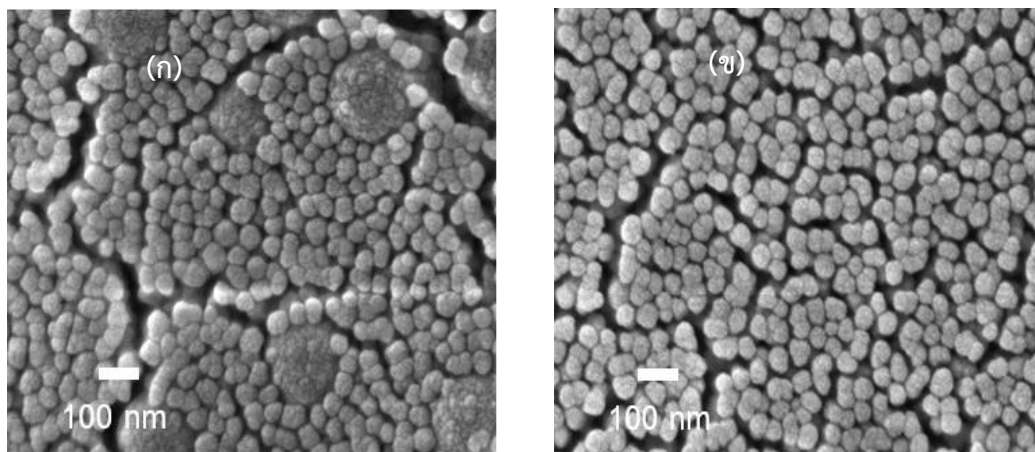
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมและปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์ โดยใช้ 10,12-เพนตะโคเซไดโอนิกแอซิด (PCDA) เป็นมอนอเมอร์ตั้งต้นในการเตรียม และอนุภาคโลหะออกไซด์ชนิดซิงก์ออกไซด์ และซิลิกา โดยทำการเตรียมด้วยการผสมในรูปแบบสารละลายเพื่อลดขั้นตอนการกระจายตัวของอนุภาค ซึ่งเป็นการลดพลังงาน เวลา และต้นทุนในการเตรียมสารได้ทางหนึ่ง รวมทั้งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตระดับอุตสาหกรรมได้ง่าย การประกอบตัวของวัสดุเชิงประกอบจะส่งผลโดยตรงต่อพฤติกรรมการตอบสนองต่ออุณหภูมิและกรด-เบส ซึ่งจะทำการศึกษาในงานวิจัยนี้ นอกจากนี้ยังได้ทำการทดสอบความสามารถในการยึดติดของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรบนพื้นผิววัสดุชนิดต่าง ๆ เพื่อเป็นแนวทางในการนำไปใช้ต่อไป ซึ่งทำการแบ่งผลการทดลองออกเป็นส่วนต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

4.1 วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา

4.1.1 สันฐานวิทยาของนาโนซิลิกา

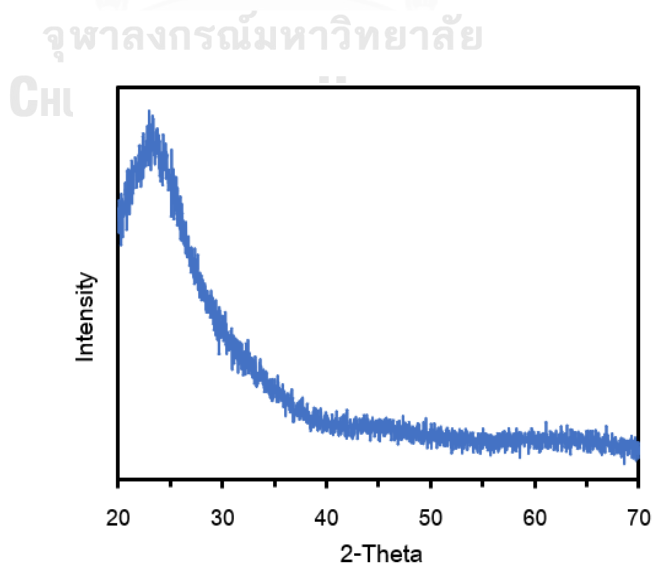
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง ของอนุภาคนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ด้วยกำลังขยาย 100000 เท่า พบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดใกล้เคียงกัน และมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ มีการเกาะกลุ่มกัน เล็กน้อยของอนุภาคของซิลิกาในตัวอย่างที่ไม่ผ่านการเจือจาง แต่เมื่อเจือจางแล้ว อนุภาคกระจายตัวสม่ำเสมอมากกว่าเดิม โดยอนุภาคของนาโนซิลิกามีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 25 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 10 นอกจากนี้อนุภาคของซิลิกาที่มีขนาดเล็กและมีลักษณะของรูพรุนทำให้มีพื้นที่ผิว (surface area) สูงซึ่งอาจส่งผลต่อการยึดเกาะและการตอบสนองต่อสิ่งเร้าที่ดีขึ้นได้



รูปที่ 10 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนซิลิกา (ก) อนุภาคนาโนซิลิกาจากตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการเจือจาง (ข) อนุภาคนาโนซิลิกาจากตัวอย่างที่ผ่านการเจือจาง

4.1.2 โครงสร้างระดับโมเลกุลของนาโนซิลิกา

เมื่อพิจารณา XRD-pattern ดังรูปที่ 11 พบว่าอนุภาคของนาโนซิลิกาที่เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล มีลักษณะแบบ อสัณฐานซิลิกา (amorphous silica) คือ ไม่มีความเป็นผลึกและมีการจัดเรียงอะตอมภายในโครงสร้างอย่างไม่เป็นระเบียบ อาจอยู่ในรูปของไฮเดรต (hydrate) หรือ แอนไฮเดรต (anhydrate) มีพันธะหลายรูปแบบ เช่น siloxane, silanol, silane และ organic silicon เป็นต้น

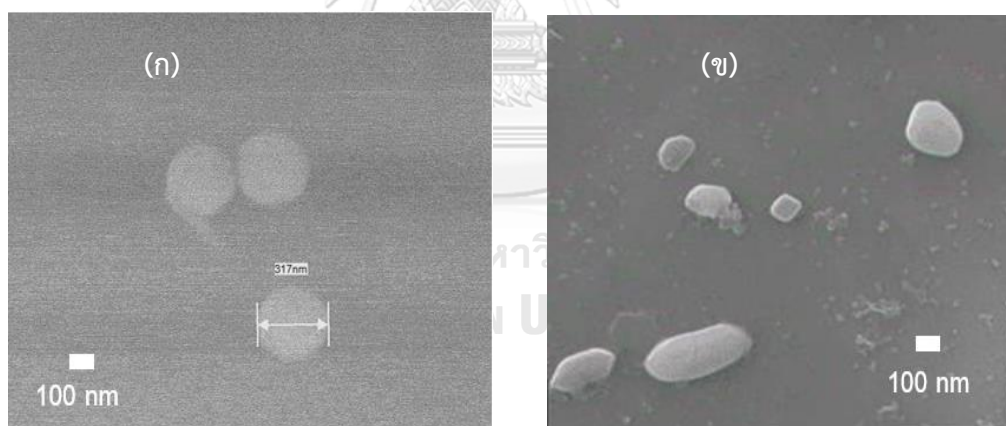


รูปที่ 11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนซิลิกา

4.2 การศึกษาสมบัติและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา

4.2.1. สันฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา

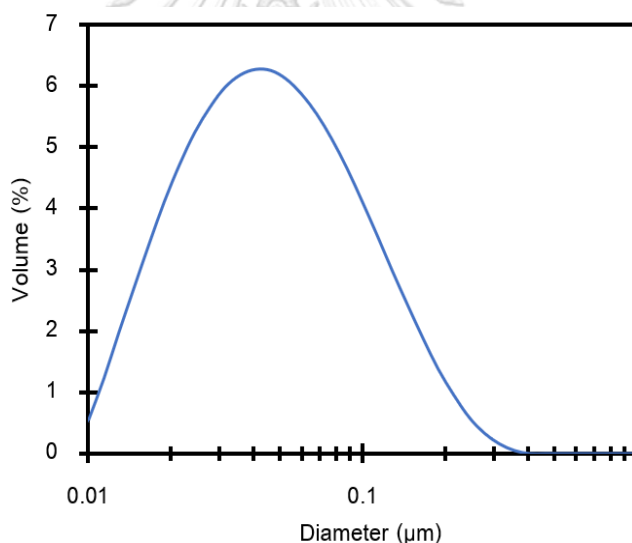
ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของอนุภาควัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีผสมในรูปแบบสารละลาย พบว่ามีขนาดของอนุภาคอยู่ที่ประมาณ 317 นาโนเมตร และมีลักษณะเป็นทรงกลมที่เท่า ๆ กัน แต่เมื่อเทียบผลจากภาพถ่าย SEM ของอนุภาคซิลิกาตั้งรูปที่ 10 จะพบว่ามีความเฉลี่ยของอนุภาคอยู่ที่ประมาณ 25 นาโนเมตรเท่านั้น โดยผลการทดสอบนี้คาดว่า ภาพถ่ายที่ได้เป็นอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้จากอนุภาคซิลิกาที่มีการเกาะกลุ่มกันในขั้นตอนการเตรียมนาโนคอมพอสิต ส่งผลให้ขนาดของอนุภาควัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ sol-gel SiO₂ ที่ถ่ายภาพได้มีขนาดที่ใหญ่ อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder ซึ่งเตรียมจากซิลิกาในรูปแบบผง พบว่ามีลักษณะรูปร่างและขนาดที่ไม่แน่นอน มีทั้งรูปแบบทรงกลมและสี่เหลี่ยมโดยมีขนาดของอนุภาคเดี่ยวอยู่ในช่วงประมาณ 100 – 300 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 13 (ข)



รูปที่ 13 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร (ก) poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder

4.2.2 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา

การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของอนุภาควัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ได้ผลการทดลอง แสดงดังรูปที่ 14 พบว่ามีช่วงในการกระจายขนาดของอนุภาคตั้งแต่ประมาณ 19 ถึง 133 นาโนเมตร และเมื่อพิจารณาค่ากลางขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคสำหรับสารแขวนลอยที่เตรียมได้มีค่าอยู่ที่ประมาณ 48 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่เล็กกว่าขนาดของอนุภาคเดี่ยวของนาโนคอมพอสิต ที่ถ่ายภาพได้จากเทคนิค SEM ที่อยู่ที่ประมาณ 314 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าโดยส่วนใหญ่แล้วอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้นี้มีขนาดที่เล็กมาก เนื่องมาจากอนุภาคนาโนซิลิกาที่มีขนาดเล็กประมาณ 25 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี เนื่องจากการเตรียมในรูปแบบการผสมสารละลาย



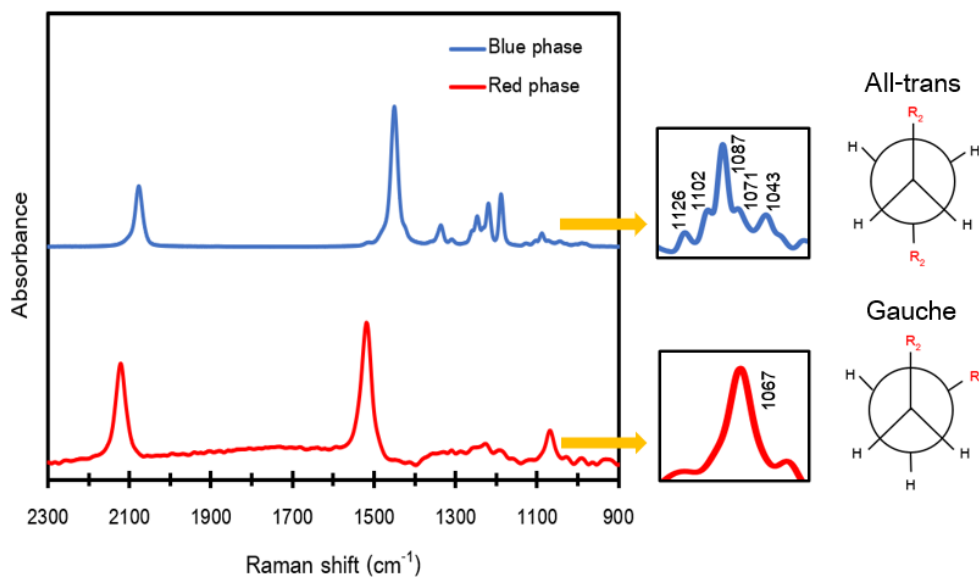
รูปที่ 14 แสดงการกระจายขนาดอนุภาควัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂

4.2.3 โครงสร้างระดับโมเลกุลของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา

1. สายโซ่หลักและหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้าง

จากผลการทดลองด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี พบว่าในเฟสสีน้ำเงินและสีแดงวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ เกิดพีคที่มีลักษณะใกล้เคียงกันกับวัสดุ

เชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO [25] โดยเฟสสีน้ำเงินปรากฏพีกที่เลขที่คลื่น 1449 cm⁻¹ และ 2076 cm⁻¹ ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลไคน์ (C≡C) ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบพีกที่ 1043 1071 1087 1120 และ 1126 cm⁻¹ ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่อัลคิลแบบทรานส์ (All-trans) [26] และหลังจากให้ความร้อนจนเปลี่ยนเป็นเฟสสีแดงแล้ว เกิดพีกการสั่นที่เลขคลื่นที่ประมาณ 1519 cm⁻¹ และ 2122 cm⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C=C และ C≡C ตามลำดับ โดยจะพบว่าพีกของการสั่นที่ประมาณ 1000-1150 cm⁻¹ เกิดการรวมกันและปรากฏพีกที่ 1064 cm⁻¹ แทนซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่อัลคิลแบบเก๊าท์ (Gauche) การเกิดในลักษณะเช่นนี้คาดว่าเกิดจากแรงสัมพันธ์ภายในโครงสร้างที่ลดลงจากการรบกวนจากความร้อน ทำให้เกิดการผ่อนคลายของระยะคอนจูเกตในโครงสร้างหลักบางส่วน และส่งผลถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่ข้างให้เปลี่ยนแปลงไป [18] นอกจากนี้จากการศึกษาของชนะชล และคณะ พบว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder แสดงลักษณะของการปรากฏพีกดังกล่าวข้างต้นที่มีลักษณะใกล้เคียงกันกับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO เช่นกัน โดยแสดงพีกการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอลคีนในเฟสสีน้ำเงินที่เลขที่คลื่นประมาณ 1473 cm⁻¹ และ 2115 cm⁻¹ ตามลำดับโดยมีพีกที่ 1448 cm⁻¹ และ 2076 cm⁻¹ เกิดขึ้นมาด้วย ซึ่งเป็นการเกิดพีกที่มีลักษณะคู่กันแสดงถึงการผ่อนคลายของสายโซ่ ส่วนในเฟสสีแดงแสดงพีกของหมู่ฟังก์ชันแอลไคน์ที่เลขที่คลื่นประมาณ 1514 cm⁻¹ และ 2116 cm⁻¹ ตามลำดับ



รูปที่ 15 รามานสเปกตรัมของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ในเฟสสีน้ำเงินและเฟสสีแดง

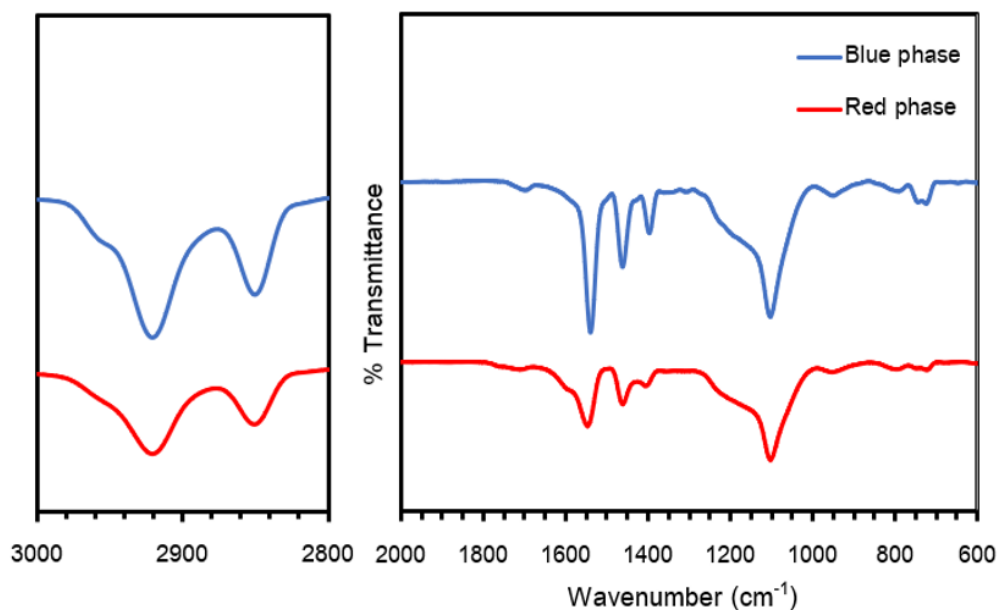
ตารางที่ 7 เลขคลื่นของพีคหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลไคน์ (C≡C) ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂

	Blue phase		Red phase	
	$\nu(\text{C}=\text{C})$ cm ⁻¹	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ cm ⁻¹	$\nu(\text{C}=\text{C})$ cm ⁻¹	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ cm ⁻¹
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂ powder	1437	2115	1514	2116
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂	1449	2076	1591	2122

2. หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างสายโซ่ข้าง

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในสายโซ่ข้างของโครงสร้างจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าโดยปกติการใช้อุณหภูมิของนาโนซิลิกาเป็นเทมเพลตจะปรากฏพีคการสั่นที่เลขที่คลื่นประมาณ 795, 957, 1088 และ 1628 cm⁻¹ ตามลำดับ ส่วนซิงก์อะซีเตตจะปรากฏพีคการสั่นที่เลขที่คลื่นประมาณ 625, 694, 841, 957, 1018, 1057,

1442 และ 1558 cm^{-1} ตามลำดับ สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/ Zn^{2+} /SiO₂ sol-gel พบว่า พบการสั่นของพีคในเฟสสีน้ำเงินที่เลขที่คลื่นประมาณ 1464 cm^{-1} โดยเป็นการสั่นแบบ scissoring ของหมู่เมทิลีน ที่สายโซ่ข้าง (Alkyl side chain) รวมถึงการสั่นของพีคที่เลขที่คลื่นประมาณ 2848 2917 และ 2954 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบสมมาตรของหมู่เมทิลีน [$\text{V}_s(-\text{CH}_2)$] การสั่นแบบไม่สมมาตรของหมู่เมทิลีน [$\text{V}_{os}(-\text{CH}_2)$] และการสั่นแบบไม่สมมาตรของหมู่เมทิล [$\text{V}_{os}(-\text{CH}_3)$] ตามลำดับ รวมถึงปรากฏพีคการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรที่เลขที่คลื่นประมาณ 1396 cm^{-1} [$\text{V}_s(-\text{COO}^-)$] และ 1545 cm^{-1} [$\text{V}_{os}(-\text{COO}^-)$] ตามลำดับ [18, 27] ซึ่งเป็นการบ่งบอกถึงการเกิดปฏิสัมพันธ์ของแรงระหว่างประจุระหว่างซิงก์ไอออน (Zn^{2+}) และประจุลบของหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}^-$) ที่ส่วนหัว (head group) ของ PDA นอกจากนี้ยังพบพีคการสั่นในช่วงเลขที่คลื่น 1694 cm^{-1} [$\text{V}(-\text{COOH})$] ซึ่งแสดงถึงการเกิดพันธะระหว่างไฮโดรเจน (H^+) ของสารตัวกลาง และหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}^-$) ที่ส่วนหัวของ PDA ที่ยังคงหลงเหลืออยู่ในระบบ [3] แต่มีปริมาณที่น้อยมาก เมื่อเทียบกับปริมาณของการเกิดพันธะระหว่างซิงก์ไอออน (Zn^{2+}) และประจุลบของหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}^-$) ซึ่งเป็นปฏิสัมพันธ์ที่ทำให้วัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ จากนั้นเมื่อทำการให้ความร้อนจนเกิดเป็นเฟสสีแดงขึ้นพบว่า เกิดการสั่นของพีค 3 โหมดได้แก่ 1401 [$\text{V}_s(-\text{COO}^-)$] และ 1545 cm^{-1} [$\text{V}_{os}(-\text{COO}^-)$] และ 1701 cm^{-1} [$\text{V}(-\text{COOH})$] โดยพีคเกิดการเลื่อนตำแหน่งเล็กน้อยไปในช่วงเลขที่คลื่นที่สูงขึ้น และเกิดเป็นพีคที่มีลักษณะกว้างขึ้น บ่งบอกถึงความแข็งแรงที่ลดลงของปฏิสัมพันธ์ภายในจากการถูกรบกวนโดยความร้อน ทำให้ความเป็นระเบียบของสายโซ่ลดลงจากการบิดของโครงสร้างนำไปสู่การจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่และความแข็งแรงภายในโครงสร้างที่เปลี่ยนไป



รูปที่ 16 อินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ในเฟสสีน้ำเงินและเฟสสีแดง

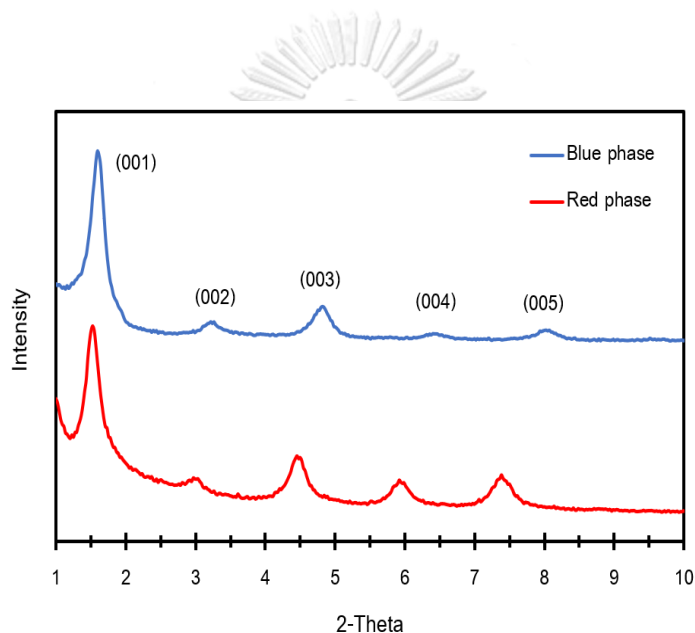
ตารางที่ 8 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันในอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ในเฟสสีน้ำเงินและเฟสสีแดง

	หมู่ฟังก์ชันและโหมดการสั่น						
	$V_s(-COO^-)$ cm ⁻¹	$V_{as}(-COO^-)$ cm ⁻¹	Scissoring cm ⁻¹	$V_s(-CH_2)$ cm ⁻¹	$V_{as}(-CH_2)$ cm ⁻¹	$V_{as}(-CH_3)$ cm ⁻¹	$V(-COOH)$ cm ⁻¹
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂ sol-gel (Blue phase)	1396	1538	1464	2848	2917	2954	1694
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂ sol-gel (Red phase)	1401	1545	1465	2849	2918	2954	1701

3. ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้าง

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างภายในของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์ ซึ่งมีการจัดเรียงตัวเป็นชั้น (lamella structure) โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) ในการศึกษา ระยะห่างระหว่างชั้นไบเลเยอร์ (bilayer d-spacing) ในโครงสร้าง สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD-

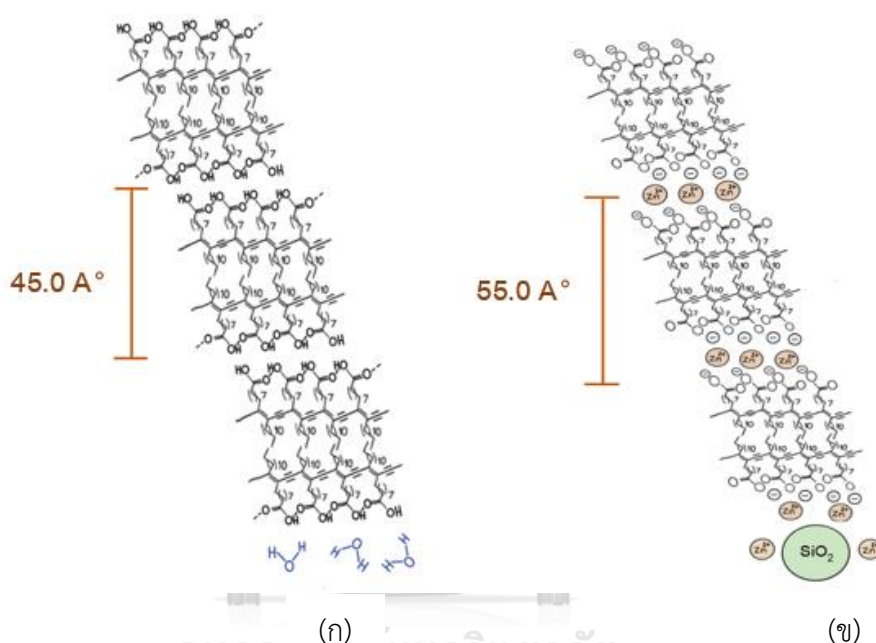
pattern) สำหรับสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ดังแสดงในรูปที่ 12 พบว่ามีค่าระยะห่างระหว่างชั้นในเฟสสีน้ำเงิน ที่ 5.50 นาโนเมตร และในเฟสสีแดงมีค่า 5.89 นาโนเมตร โดยการเปลี่ยนแปลงของค่า d-spacing ที่เพิ่มขึ้นจากเฟสสีน้ำเงินเป็นเฟสสีแดงนี้ อาจแสดงให้เห็นถึงการแทรกตัวของซิงก์ไอออนที่เพิ่มขึ้นจากการจัดเรียงตัวของพอลิไดแอซทิสีนที่เปลี่ยนไป เมื่อเปรียบเทียบกับ PDA บริสุทธิ์จะมีค่าระยะห่างระหว่างชั้นที่ 4.5 นาโนเมตรในเฟสสีน้ำเงิน (รูปที่ 13) และวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder มีค่าระยะห่างระหว่างชั้นที่ 5.41 นาโนเมตรในเฟสสีน้ำเงิน และ 5.91 นาโนเมตรในเฟสสีแดง ดังแสดงในตารางที่ 8



รูปที่ 12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ในเฟสสีน้ำเงินและเฟสสีแดง

ตารางที่ 8 ค่าเฉลี่ยระยะห่างระหว่างชั้น (d-spacing) ภายในชั้นโครงสร้างของสารแขวนลอย วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂

	d-spacing (nm)	
	Blue phase	Red phase
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /sol-gel SiO ₂	5.50	5.89
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /SiO ₂ powder	5.41	5.91



รูปที่ 13 แสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างของ (ก) PDA บริสุทธิ์ (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂

4.3 การศึกษาพฤติกรรมตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

4.3.1 พฤติกรรมตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ในรูปของสารแขวนลอย (suspension)

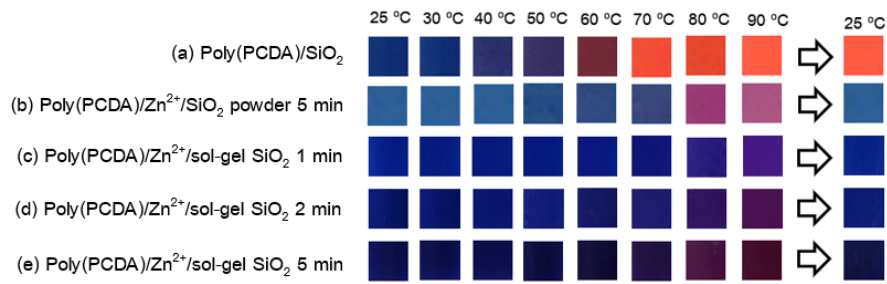
การศึกษาที่ผ่านมาพบว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/SiO₂ เกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงได้เมื่อได้รับการกระตุ้นจากความร้อน โดยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรดังกล่าวเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส และมีการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible thermochromism) เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิเริ่มต้น

[11] ดังแสดงในรูปที่ 14 แต่จากการศึกษา ของ Traiphol N. และคณะ พบว่าซิงก์ไอออน (Zn^{2+}) มีส่วนสำคัญในการจัดเรียงตัวของ PDA บนอนุภาคออกไซด์ อีกทั้งเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/ Zn^{2+} /SiO₂ powder เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ (reversible thermochromism) โดยเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส [28] (รูปที่ 14)

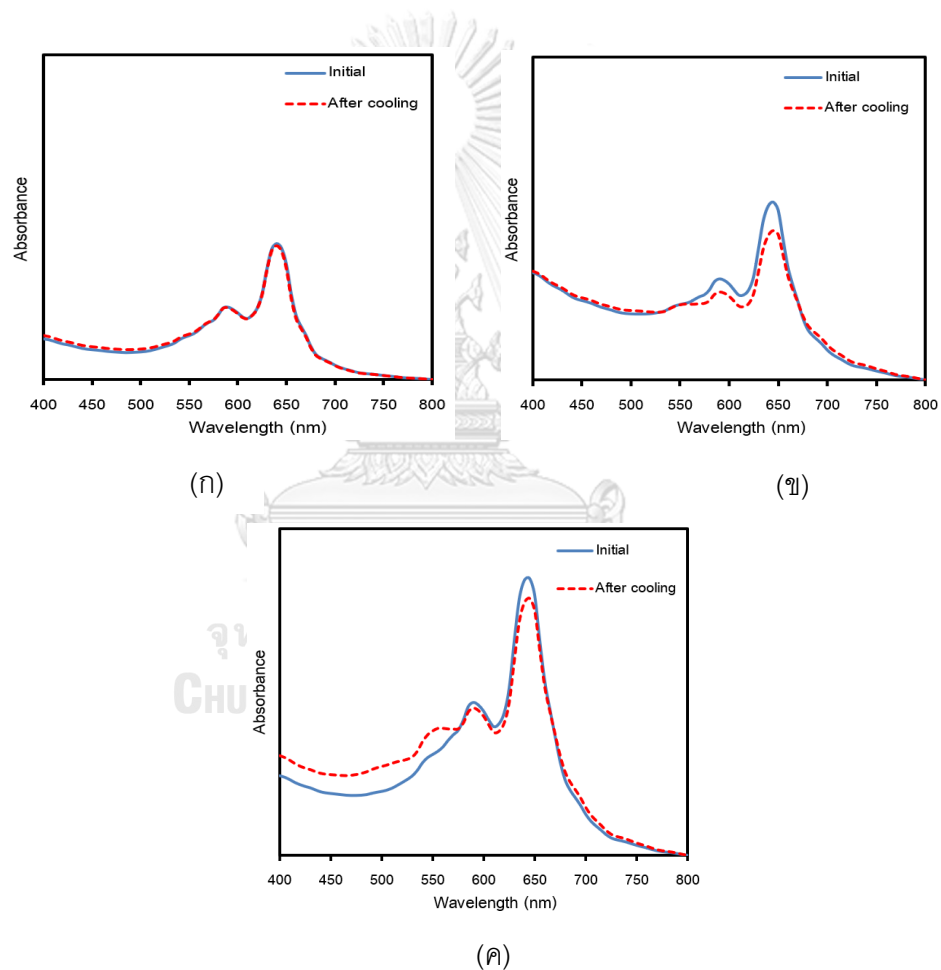
ในงานวิจัยนี้พบว่าเมื่อทำการให้อุณหภูมิแก่วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/ Zn^{2+} /sol-gel SiO₂ โดยเริ่มต้นตั้งแต่ 25 ถึง 90 องศาเซลเซียส และทำการลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น วัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเข้มเป็นสีม่วงอมแดง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และเกิดการผันสีกลับเป็นสีน้ำเงินเข้มได้เมื่อลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น (รูปที่ 14) ผลจากการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/ Zn^{2+} /sol-gel SiO₂ ที่ทำการพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 1 2 และ 5 นาที ตามลำดับ และทำการเจือจางสารแขวนลอยเริ่มต้นด้วยน้ำปราศจากไอออนให้มีค่าการดูดกลืนแสงประมาณ 1 เพื่อให้สามารถทำการศึกษสมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 ถึง 800 นาโนเมตร ได้ จากการทดสอบพบว่าสารแขวนลอยทั้งหมดให้สีน้ำเงินที่เข้มมากเมื่อมองด้วยตาเปล่า แต่เมื่อทำการศึกษสมบัติการดูดกลืนแสงจะพบว่าสารแขวนลอยที่ทำการพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 1 นาที มีความเข้มของสีที่ต่ำกว่า หรือให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต่ำกว่า (lower yield) เมื่อเทียบกับการพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 2 นาที และ 5 นาที โดยที่ ณ อุณหภูมิเริ่มต้นนี้ สารแขวนลอยสีน้ำเงินจากการพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 1 นาที มีความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 640 นาโนเมตร แถบการดูดกลืนไวโบริกที่ 590 นาโนเมตร และเมื่อทำการให้ความร้อน และลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น สารแขวนลอยยังคงปรากฏค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 640 นาโนเมตร แถบการดูดกลืนไวโบริกที่ 590 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงการผันสีกลับโดยสมบูรณ์ (รูปที่ 15) ในขณะที่สารแขวนลอยที่ทำการพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 2 นาทีนั้นให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงขึ้นเล็กน้อย และหลังจากทำการให้ความร้อน และลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้นสารแขวนลอยปรากฏค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 640 นาโนเมตร แถบการดูดกลืนไวโบริกที่ 590 นาโนเมตร รวมถึงแถบการดูดกลืนเล็ก ๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร แสดงถึงการเกิดเฟสสีแดงที่ไม่ผันกลับเป็นบางส่วน ส่วนสารแขวนลอยที่ทำการพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 5 นาที พบว่าให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ของสารแขวนลอยที่เพิ่มขึ้นสูง อย่างชัดเจนซึ่งแสดงถึง

สภาวะการประกอบของโครงสร้างแบบไบเลเยอร์ที่เหมาะสมและเวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชันที่ดีกว่า โดยที่อุณหภูมิเริ่มต้นสารแขวนลอยสีน้ำเงินมีค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 640 นาโนเมตร แถบการดูดกลืนไวโบริกที่ 590 นาโนเมตร และปรากฏแถบการดูดกลืนเล็กๆที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตรแสดงถึงการมีเฟสสีแดงเล็กน้อย และหลังจากทำให้ความร้อนและลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้นสารแขวนลอยปรากฏค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 640 นาโนเมตร แถบการดูดกลืนไวโบริกที่ 590 นาโนเมตร และแถบการดูดกลืนเล็ก ๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร แสดงถึงการมีอยู่ของเฟสสีแดง (red phase) ซึ่งบ่งชี้ได้ว่าวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีกลับเพียงบางส่วน (partially reversible) เท่านั้น อย่างไรก็ตามการเฟสสีแดงที่สังเกตได้จากสเปกตรากการดูดกลืนแสงนี้ ไม่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า จากภาพถ่ายในรูปที่ 14 จะเห็นการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ เมื่อทำการเพิ่ม-ลดอุณหภูมิ

เมื่อเปรียบเทียบกับผลจากการศึกษาของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder นั้น พบว่าให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต่ำกว่า (สีจางกว่า) poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ เมื่อเทียบกับจำนวนของเวลาที่ใช้ในการพอลิเมอร์ไรเซชันที่ 5 นาที เท่ากัน ซึ่งอาจเป็นผลมาจากอนุภาคของซิลิกาที่มีขนาดและรูปร่างที่หลากหลาย ส่งผลต่อการประกอบตัวและจัดเรียงตัวของไบเลเยอร์ที่หลากหลาย ซึ่งในบางรูปแบบอาจไม่เหมาะสมต่อการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้เกิดวัสดุเชิงประกอบในปริมาณที่ต่ำกว่า นอกจากนี้พฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรนั้น พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder เกิดการเปลี่ยนสีในช่วงอุณหภูมิและเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เช่นเดียวกับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ เมื่อลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น โดยวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส



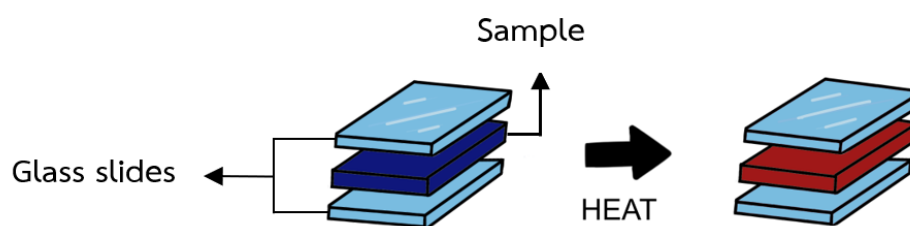
รูปที่ 14 แสดงภาพถ่ายการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร เมื่อทำการให้อุณหภูมิ ตั้งแต่ 25 ถึง 90 องศาเซลเซียส และทำการลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น



รูปที่ 15 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ เมื่อทำการให้อุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 90 องศาเซลเซียส และทำการลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น (ก) พอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 1 นาที (ข) พอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 2 นาที และ (ค) พอลิเมอร์ไรเซชันเป็นเวลา 5 นาที

4.3.2 พฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ในรูปแบบฟิล์ม (Film)

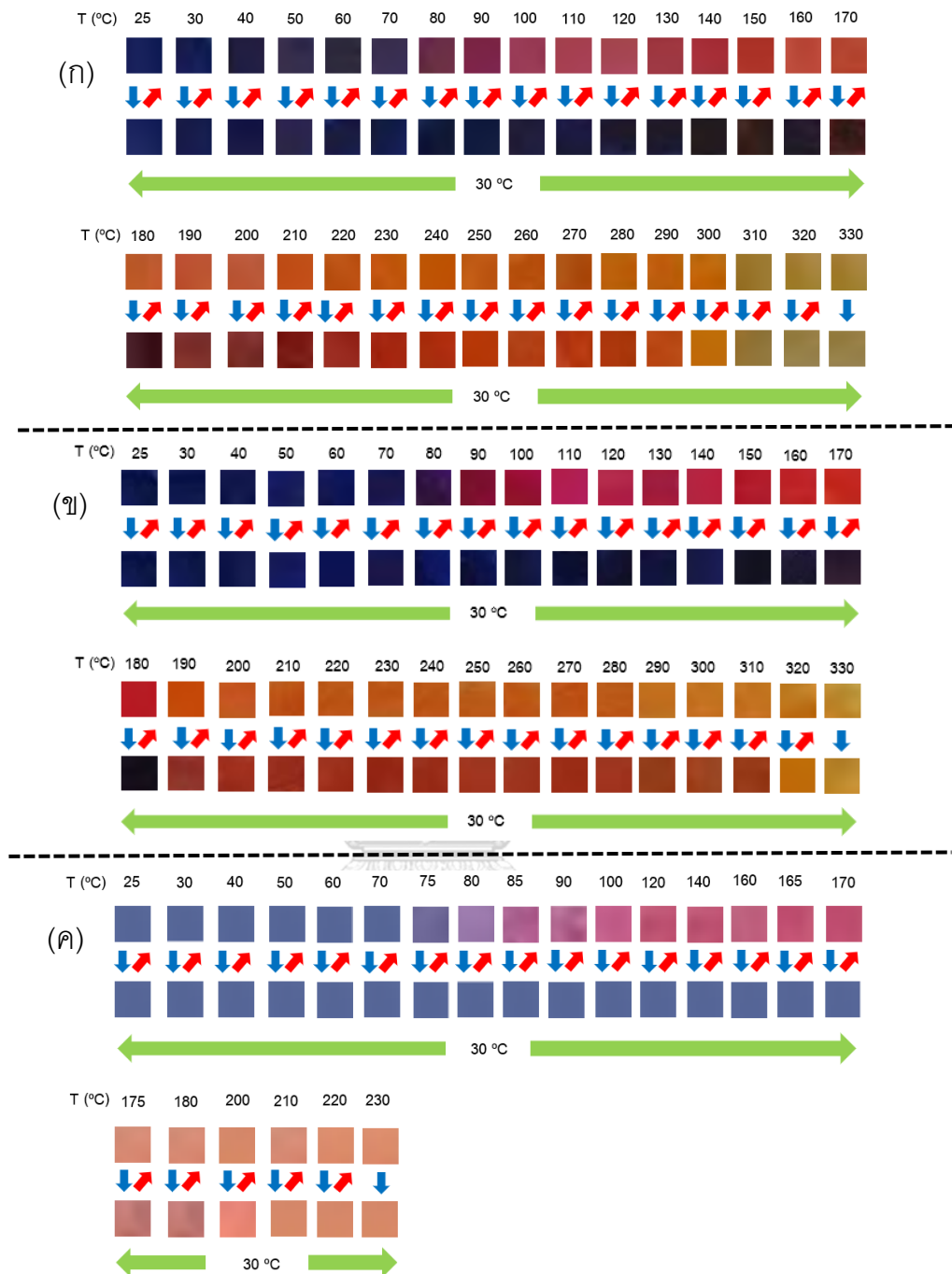
เนื่องจากการวัดเชิงประกอบระดับนาโนเมตรในรูปแบบสารแขวนลอยไม่สามารถทำการทดสอบที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 100 องศาเซลเซียสได้ เนื่องจากเป็นจุดเดือดของตัวทำละลายที่ใช้ คือน้ำปราศจากไอออน (DI water) ทางผู้วิจัยจึงทำการศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรในรูปแบบฟิล์มเพื่อทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น โดยทำการให้อุณหภูมิแก่ฟิล์มนาโนคอมพอสิตตั้งแต่ 25 ถึง 330 องศาเซลเซียส ซึ่งทดสอบฟิล์มในรูปแบบของฟิล์มเคลือบบนกระจกสไลด์ (ไม่ประกบ) รวมถึงการทดสอบในรูปแบบของฟิล์มประกบในลักษณะแซนวิช (รูปที่ 16) เพื่อเป็นการต่อยอดหรือนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่ไม่ต้องการให้ตัววัสดุสัมผัสกับสิ่งกระตุ้นโดยตรงได้



รูปที่ 16 ตัวอย่างการทดสอบในรูปแบบฟิล์มประกบกับชิ้นงานตัวอย่าง

โดยปกติแล้วฟิล์ม PDA/SiO₂ จะเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ และจะเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีแดงที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส แต่จากการศึกษาพบว่าฟิล์มวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ เคลือบบนกระจกสไลด์ (ไม่ประกบ) สามารถเกิดการเปลี่ยนสีเมื่อทำการให้ความร้อน และเป็นการเปลี่ยนสีแบบสองช่วง (รูปที่ 17(ก)) โดยช่วงแรกเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงอมชมพูที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิสูงกว่าฟิล์ม PDA/SiO₂ รวมถึงเป็นช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสีเดียวกันกับกรณีของสารแขวนลอยของวัสดุเชิงประกอบ จากนั้นฟิล์มเกิดการเปลี่ยนสีจากสีม่วงอมชมพูเป็นสีส้มที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส และเกิดการผันกลับของสีได้ แสดงให้เห็นว่าความร้อนที่เกิดขึ้นในช่วงนี้ส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบเกิดการบิดตัวไปเพียงบางส่วน เกิดการรบกวนความเป็นระนาบของสายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นแบบคอนจูเกตส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น แต่เนื่องจากยังไม่เกิดการแตก

ออกของพันธะที่เชื่อมระหว่าง head groups จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ ต่อมาเมื่อให้อุณหภูมิที่สูงขึ้นมากไปกว่านี้ พิล์มนาโนคอมพอลิเมอร์แสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ แสดงให้เห็นว่าความร้อนที่สูงขึ้นนี้ส่งผลให้พันธะที่เชื่อมระหว่าง head group เกิดการแตกออกจากกัน ทำลายความเป็นระเบียบของสายโซ่ข้างและสายโซ่หลัก และเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ในที่สุด สำหรับฟิล์มแบบประกบพบว่าเกิดการเปลี่ยนสีของฟิล์มจากสีน้ำเงินเข้มเป็นสีแดงอมม่วงที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส โดยฟิล์มสามารถเกิดการผันกลับของสีได้เมื่อให้อุณหภูมิสูงถึง 180 องศาเซลเซียส ต่อมาเมื่อให้อุณหภูมิที่สูงขึ้นประมาณ 190 องศาเซลเซียสและสูงกว่าฟิล์มเกิดการเปลี่ยนสีจากสีแดงอมม่วงเป็นสีส้ม และไม่เกิดการผันกลับของฟิล์มเมื่อลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น โดยการเปลี่ยนสีในฟิล์มไม่ประกบพบว่าเกิดการเปลี่ยนสีของฟิล์มในช่วงที่ไม่ต่างจากฟิล์มประกบมากนัก เมื่อเปรียบเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder พบว่าฟิล์มมีสีที่อ่อนกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ โดยสังเกตได้ด้วยตาเปล่า และแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสี 2 ช่วง เช่นเดียวกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ โดยช่วงแรกจะแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึงอุณหภูมิประมาณ 170 องศาเซลเซียส โดยจะเริ่มเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิเริ่มต้นประมาณ 75 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ เล็กน้อย เมื่อให้ความร้อนแก่ฟิล์มที่อุณหภูมิสูงประมาณ 170 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงอมชมพู และเมื่อฟิล์มวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องฟิล์มจะสามารถเปลี่ยนสีกลับไปเป็นสีน้ำเงินได้ สำหรับการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ ช่วงที่สอง เมื่อให้ความร้อนแก่ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่อุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส พบว่าจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีม่วงอมชมพูเป็นสีแดงอมส้ม และแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ (รูปที่ 17)



รูปที่ 17 แสดงภาพถ่ายพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ เมื่อได้รับอุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 330 องศาเซลเซียส และปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง (ก) รูปแบบฟิล์มไม่ประกบ (ข) รูปแบบฟิล์มประกบ และ (ค) ฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder แบบไม่ประกบ เมื่อได้รับอุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 230 องศาเซลเซียส และปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง

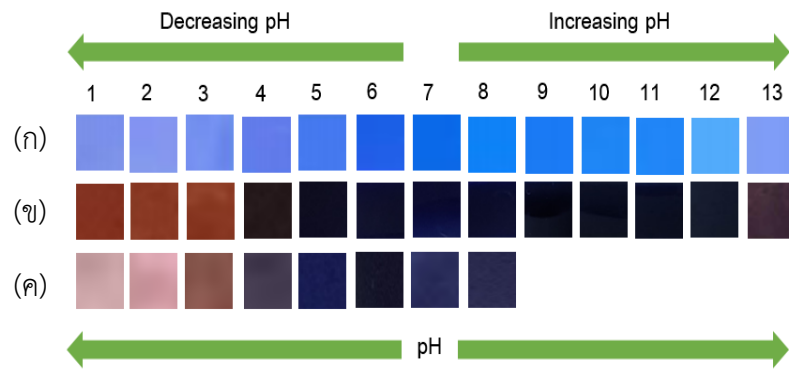
4.4 การศึกษาพฤติกรรม การตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา เมื่อทำการปรับค่าพีเอช

โดยปกติแล้ว PDA จะเกิดการเปลี่ยนสีในช่วงพีเอชสูง (เบส) [29] แต่จากงานวิจัยของ Chanakul A. และคณะ [10] พบว่าวัสดุเชิงประกอบ PDA/Zn²⁺/ZnO สามารถเกิดการเปลี่ยนสีได้ทั้งในสภาวะที่เป็นกรดและเบสได้ สำหรับกลไกการเปลี่ยนสีที่สภาวะกรดและเบสของวัสดุเชิงประกอบนั้นพบว่าในสภาวะที่เป็นกรดอนุภาค ZnO จะเริ่มเกิดการละลายที่พีเอช ประมาณ 6.8 ซึ่งเป็นการทำลายแรงระหว่างประจุที่ส่วนหัวของ PDA ที่ยึดเกาะกับประจุบวกบนพื้นผิวของอนุภาค ZnO ดังนั้นจึงทำให้เกิดแรงผลักระหว่างประจุของหมู่คาร์บอกซิเลต (-COO⁻) ด้วยกันเอง ส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่ข้างและสายโซ่หลักทำให้เกิดการเปลี่ยนสี สำหรับการเปลี่ยนสีที่สภาวะเบสเริ่มจากไฮดรอกไซด์ไอออน (OH⁻) เข้าไปดึงโปรตอน (H⁺) จากหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ที่ส่วนหัวของ PDA จึงเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิเลต (-COO⁻) และเกิดการผลักระหว่างประจุลบที่ส่วนหัวทำให้ส่วนหางเกิดการขยับและเกิดการจัดเรียงตัวใหม่อย่างต่อเนื่องไปยังสายโซ่หลัก จึงนำไปสู่การเปลี่ยนสีในที่สุด

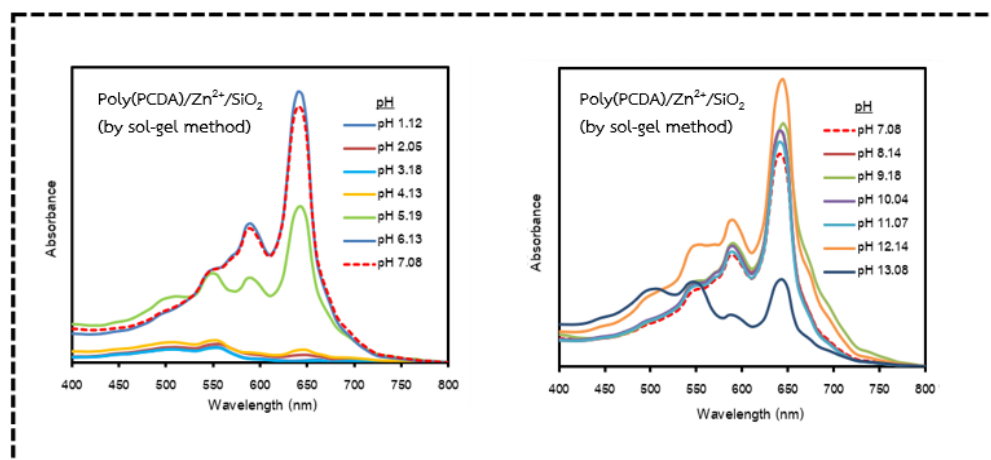
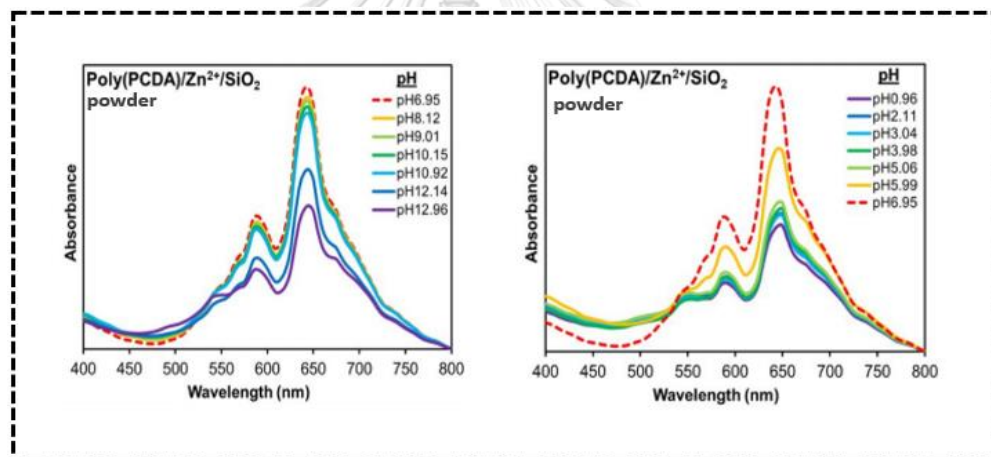
จากการศึกษาการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ พบว่าวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีได้ทั้งในสภาวะกรดและสภาวะเบสเมื่อทำการปรับค่าพีเอชโดยการเติมกรดไฮโดรคลอริก หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ (รูปที่ 18) เมื่อทำการสังเกตด้วยตาเปล่า และผลจากการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงเปรียบเทียบกับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder เกิดการเปลี่ยนสีทั้งในสภาวะกรดและสภาวะเบสที่ไม่ชัดเจน โดยสังเกตเห็นการเปลี่ยนสีในสภาวะกรดที่ค่าพีเอช 1 และในสภาวะเบสที่ค่าพีเอช 13 ส่วนในวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ จะเกิดการเปลี่ยนสีที่ชัดเจนกว่ามาก โดยในสภาวะกรดวัสดุเชิงประกอบจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงที่พีเอช 5 และเปลี่ยนสีจากสีม่วงเป็นสีแดงที่พีเอช 3 เมื่อวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ต และวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้เครื่อง UV-Vis Spectroscopy (Specord S 100 B, Analytik Jena) และใช้น้ำที่ปราศจากไอออนเป็น blank จะพบว่ายอดการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร มีแนวโน้มที่ลดลงซึ่งแสดงถึงการลดลงของเฟสสีน้ำเงินอย่างชัดเจน และมียอดการดูดกลืนแสง ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตรปรากฏขึ้น ในขณะที่สภาวะความเป็นเบสวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงเมื่อปรับค่าพีเอชเป็นพีเอช 13 แต่เมื่อวิเคราะห์

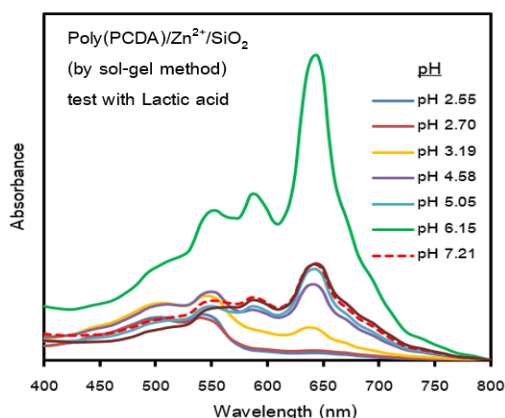
สมบัติการดูดกลืนแสงแล้ว จะพบว่าปรากฏยอดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตรอย่างชัดเจน เมื่อปรับสภาพความเป็นเบสให้สูงขึ้นเป็นพีเอช 12 ดังนั้น เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่าง poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder และ poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ จะพบว่า การเตรียมโดยใช้อนุภาค sol-gel SiO₂ และผสมในรูปแบบสารละลาย นอกจากจะสามารถเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรที่ได้ผลิตภัณฑ์ปริมาณมากกว่า (higher yield) แล้ว การที่อนุภาคของนาโนซิลิกาที่เตรียมจากวิธีโซล-เจล มีขนาดของอนุภาคที่เล็ก อนุภาคมีขนาดที่เท่า ๆ กัน (homogeneous) และกระจายตัวดี ส่งผลทำให้ poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ที่เตรียมได้มีขนาดที่เล็กและ homogeneous ด้วย กลไกการเปลี่ยนสีด้วยกรดและเบสดังที่ได้อธิบายไปข้างต้น สามารถเกิดขึ้นได้อย่างทั่วถึงและพร้อมๆกัน ส่งผลให้เห็นการเปลี่ยนสีที่ชัดเจน และขนาดที่เล็กทำให้มีความไวในการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีสูง

เนื่องจาก poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ มีการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีในสภาพความเป็นกรดและเบสที่ชัดเจนมากกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder ทางผู้วิจัยจึงได้ทำการทดสอบพฤติกรรมตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อกรดอินทรีย์ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ โดยใช้กรดแลคติก (lactic acid) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เพิ่มเติม โดยการทดสอบกับกรดแลคติกซึ่งเป็นกรดอินทรีย์นี้ทางผู้วิจัยคาดหวังว่าจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจสอบกรดแลคติกในผลิตภัณฑ์นมได้จริง เนื่องจากกรดแลคติกเป็นส่วนประกอบสำคัญที่พบได้ในนมทั่วไป โดยผลจากการวิจัยพบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ เกิดการเปลี่ยนสีที่ชัดเจน ที่ความเข้มข้นกรดแลคติกเท่ากับ 0.0044 โมลาร์ (pH = 4) แม้มองด้วยตาเปล่า และเกิดการจับตัวเป็นตะกอนที่ความเข้มข้นกรดแลคติกเท่ากับ 0.0016 โมลาร์ (pH = 6) ผลจากการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงพบว่าวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงที่พีเอช 4 หรือความเข้มข้นของกรดแลคติกเท่ากับ 0.0044 โมลาร์ และเปลี่ยนสีจากสีม่วงเป็นสีชมพูที่พีเอช 3 หรือความเข้มข้นของกรดแลคติกเท่ากับ 0.9953 โมลาร์ โดยสามารถสังเกตได้จากการลดลงของยอดพีคของการดูดกลืนที่ 640 นาโนเมตรและการปรากฏพีคที่ 540 นาโนเมตรของเฟสสีแดงที่สูงขึ้น โดยผลจากการวิจัยนี้ทางผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่าจะสามารถนำไปต่อยอดและเป็นประโยชน์ต่อการใช้งานจริงเพิ่มเติมได้



รูปที่ 18 แสดงภาพถ่ายการศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ เมื่อทำการปรับค่าพีเอช (ก) poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ (ค) poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ ทดสอบโดย lactic acid





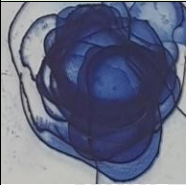
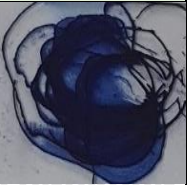
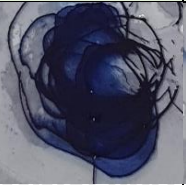




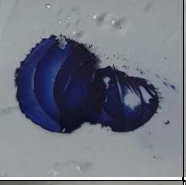

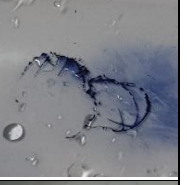

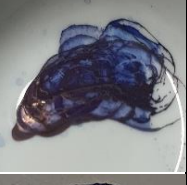
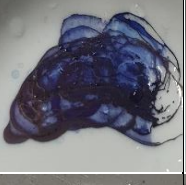
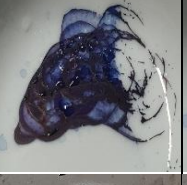
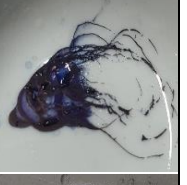





รูปที่ 19 แสดงค่าการดูดกลืนแสงจากการศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ เมื่อทำการปรับค่าพีเอช

4.5 การทดสอบการยึดติดของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา

เนื่องจากในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/โลหะออกไซด์ ที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่สูงมาก มีสีเข้ม มีศักยภาพในการนำไปใช้ในระดัตุอุตสาหกรรม ทางผู้วิจัยจึงทำการทดสอบเพิ่มเติมเพื่อเป็นแนวทางในการนำไปพัฒนาและประยุกต์ใช้สำหรับการยึดติด (coating) บนพื้นผิวของวัสดุประเภทต่าง ๆ เพื่อการใช้งานที่หลากหลายมากยิ่งขึ้น สำหรับการทดสอบการยึดติดจะทำการทดสอบโดยการหยดสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมได้ เคลือบลงบนพื้นผิวของวัสดุต่างๆ ดังนี้ กระจกสไลด์ กระเบื้องเซรามิก แผ่นฟิล์มพลาสติก และ เหล็ก ร่วมกับการทดสอบด้านการขัดถูโดยการ ใช้มือถูขณะแห้ง เทน้ำผ่านให้เปียก ใช้มือถูขณะเปียก และ ใช้ฟองน้ำถู สำหรับการทดสอบการยึดติดของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ พบว่าเกิดการยึดติดของสารประกอบกับวัสดุรองรับที่ดีกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder รวมถึงไม่เกิดการหลุดร่อนของคอมพอสิตออกมาเป็นผงหลังจากหยดและตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากพื้นที่ผิวที่มากกว่า และมีโครงสร้างในลักษณะร่างแห (crosslink network) จากกระบวนการโซล-เจล และเมื่อทำการหยดสารแขวนลอยซ้ำ ๆ สีที่ได้ก็จะยิ่งชัดเจนขึ้น และไม่เกิดการเปลี่ยนสีของนาโนคอมพอสิตเมื่อตั้งทิ้งไว้ให้แห้งห่างจากการรบกวนของแสง จากนั้นเมื่อทำการทดสอบด้านการขัดถู ดังแสดงในตารางที่ 9 พบว่าสารแขวนลอยที่แห้งติดบนวัสดุรองรับมีการยึดติดที่หนาแน่น โดยพบว่าวัสดุรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ กระเบื้องเซรามิก

พลาสติก และเหล็ก เกิดการหลุดออกจากการขัดถูที่ยากขึ้นเล็กน้อยตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นเพราะกระจกสไลด์เป็นเซรามิกที่มีความเรียบ ไม่มีรูพรุน หรือมีความพรุนตัวน้อยกว่ากระเบื้องเซรามิก ทำให้สารเกิดการยึดติดได้ยากกว่า ส่วนพลาสติกในที่นี้เลือกใช้พลาสติกพอลิโพรพิลีน (polypropylene) เนื่องจากเป็นพลาสติกที่ใช้ในเชิงอุตสาหกรรมทั่วไป และมีช่วงของการใช้งานที่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้ โดยมีลักษณะของพื้นผิวที่มันเงาและไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) จากการทดสอบจะเห็นได้ว่าสารประกอบเกิดการติดทนอยู่บนพื้นผิวของพลาสติก และเมื่อขัดถูในสภาวะต่างๆจะเหลือเป็นร่องรอยของสีน้ำเงินบนชิ้นงานบางๆ ขัดถูออกจากพื้นผิวให้กลับมาใสเหมือนสภาพเดิมได้ยาก บ่งชี้ว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรสามารถยึดติดบนวัสดุที่เป็นพลาสติกได้ดี สำหรับการทดสอบบนพื้นผิวเหล็กนั้น พบว่าเมื่อทำการหยดซ้ำจะทำให้เหล็กเกิดสนิมขึ้นจากความชื้น แต่ก็ยังคงยึดติดกับสารแขวนลอยที่แห้งได้ดีและให้สีที่ชัด รวมถึงความเป็นรูพรุนภายในโครงสร้างทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสที่มาก สารเกิดการยึดติดได้ยากต่อการขัดถูให้หลุดออก

ตารางที่ 9 แสดงภาพถ่ายการทดสอบการยึดติดและการขัดถูของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร $poly(PCDA)/Zn^{2+}/sol-gel\ SiO_2$ บนวัสดุที่ต่างกัน

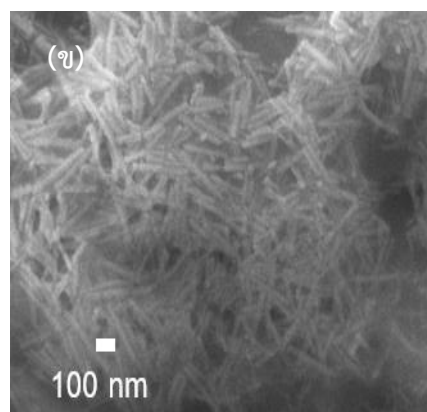
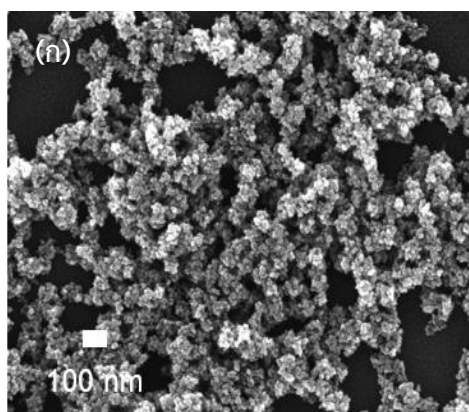
ตัวอย่างชิ้นงาน	สภาวะปกติ	ให้มีอุ	ทำให้เปียก	ใช้มีอยู่ขณะเปียก	ใช้ฟองน้ำถู
Glass slides					
Plastic (PP)					
Ceramic					
Iron					

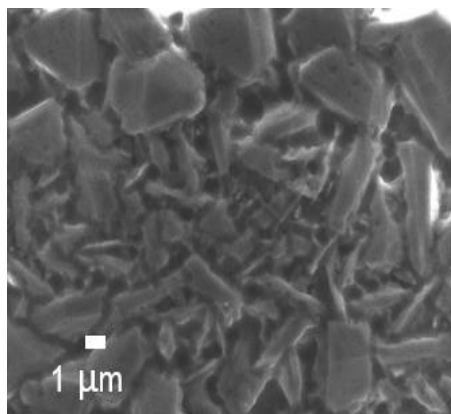
4.6 วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์

งานวิจัยส่วนนี้ จะทำการศึกษถึงผลของรูปร่างและขนาดของอนุภาคโลหะออกไซด์ต่อการประกอบตัว และการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ โดยเลือกทำการศึกษาระบบของพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ซึ่งมีการศึกษา และมีข้อมูลต่าง ๆ รายงานมาเป็นระยะเวลาหนึ่งแล้ว โดยในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมอนุภาคซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอลให้มีขนาดและรูปร่างแตกต่างกัน 3 แบบ คือ ทรงกลม แบบแท่ง และอนุภาคขนาดไมครอนที่มีรูปร่างไม่แน่นอน จากนั้นนำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ โดยการผสมในรูปแบบสารละลาย เพื่อลดขั้นตอนการกระจายตัวของอนุภาค ซึ่งเป็นการลดพลังงาน เวลาในการเตรียมสาร และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตระดับอุตสาหกรรมได้ง่าย

4.6.1 สันฐานวิทยาของซิงก์ออกไซด์

สำหรับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล จากการควบคุมปริมาณของอัตราส่วนความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และซิงค์อะซีเตตไดไฮเดรต และปริมาณพอลิไวนิลไพโรลิโดนที่ต่างกัน พบว่าอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะของขนาดและอนุภาคที่แตกต่างกันตามอัตราส่วนที่ใช้ในตารางที่ 6 รูปที่ 21 แสดงภาพถ่ายจากเทคนิค SEM ของ (ก) อนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 25 นาโนเมตร และมีขนาดของอนุภาคที่เท่า ๆ กัน ในขณะที่รูป (ข) แสดงอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นแท่ง ซึ่งมีความยาวเฉลี่ยอยู่ที่ 100 ถึง 300 นาโนเมตร และมีเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคประมาณ 20 นาโนเมตร สำหรับรูป (ค) พบว่ารูปร่างของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่ได้มีรูปร่างที่ไม่แน่นอน และมีขนาดที่ค่อนข้างใหญ่ โดยมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 1,000 นาโนเมตรและใหญ่กว่า

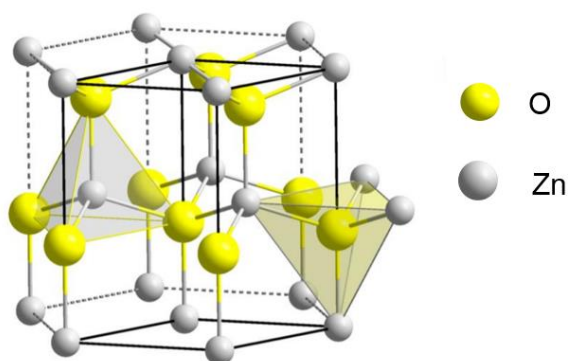




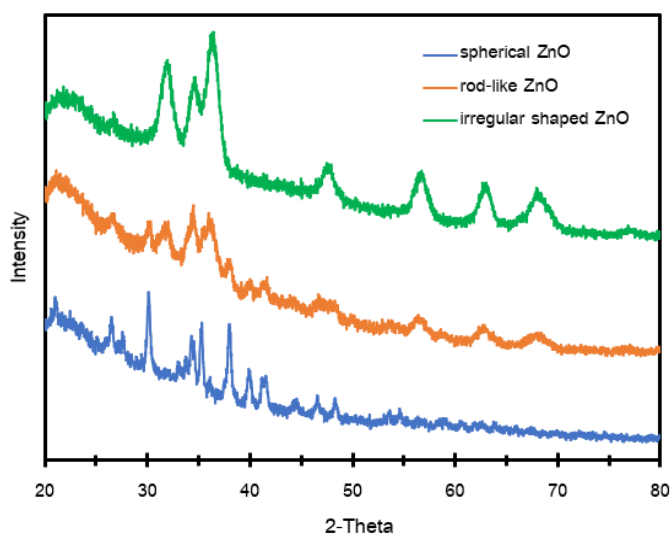
รูปที่ 20 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ (ก) Spherical (ข) Rod-like (ค) Irregular shape ZnO

4.6.2 โครงสร้างระดับโมเลกุลของซิงก์ออกไซด์

การศึกษาลักษณะทางโครงสร้างของซิงก์ออกไซด์ ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีโซลเจลเทอร์มอล ด้วยเครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง 2θ มุม 1-30 องศา พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างซิงก์ออกไซด์ ที่สอดคล้องกับ โครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite ตามมาตรฐานข้อมูล JCPDS 36-1451 ภายในโครงสร้างมีออกซิเจนไอออน (oxygen ions; O^{2-}) แทรกอยู่ตรงตำแหน่งกึ่งกลางระหว่างซิงค์ไอออน (Zinc ions; Zn^{2+}) เป็นรูปทรงเตตระฮีดรอล (tetrahedral) เรียกว่าเวทริไซต์ (Wurtzite structure) ซิงก์ออกไซด์มีค่าผลึก (Lattice constants) $a = 3.24$ อังสตรอม และ $c = 5.19$ อังสตรอมและเนื่องจากซิงก์ออกไซด์ (Zinc oxide; ZnO) มีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้างจึงสามารถประยุกต์ใช้ในที่อุณหภูมิสูง ๆ ได้



รูปที่ 21 แสดงรูปโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal wurtzite ของซิงก์ออกไซด์

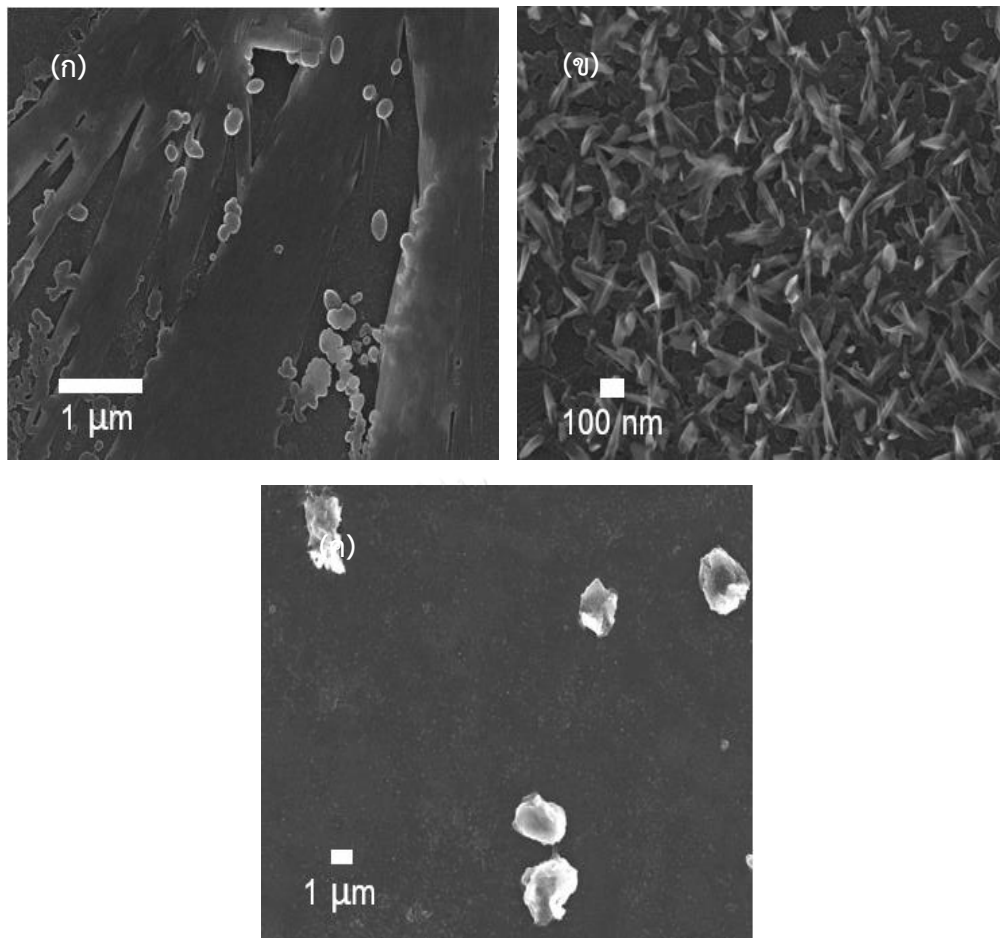


รูปที่ 22 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคซิงก์ออกไซด์

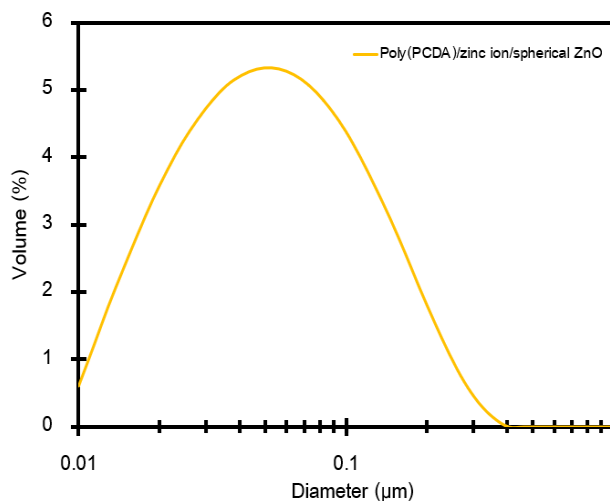
4.7 การศึกษาสมบัติและวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์

4.7.1. สัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์

สำหรับการวิเคราะห์ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาค วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากอนุภาคซิงก์ออกไซด์ สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอล และทำการเตรียมด้วยวิธีผสมในรูปแบบสารละลาย พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO ที่ถ่ายได้จากเทคนิค SEM มีลักษณะเป็นทรงกลมและเกาะกลุ่มกัน โดยมีขนาดอยู่ที่ประมาณ 250 นาโนเมตร แต่จากการวัดขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของ poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO พบว่าค่ากลางขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคอยู่ที่ 58.8 นาโนเมตร โดยมีขนาดอยู่ในช่วง 19.8 ถึง 206 นาโนเมตร (รูปที่ 22) สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO พบว่าอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวมีรูปร่างเป็นแท่ง และมีลักษณะอยู่กันเป็นกลุ่มดังแสดงในรูปที่ 24 (ข) โดยมีความยาวอยู่ที่ประมาณ 100-300 นาโนเมตร ความกว้างประมาณ 20 นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดและรูปร่างที่ใกล้เคียงกับ rod-like ZnO ที่ใช้เป็นเทมเพลต ในขณะที่ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO พบว่ารูปร่างของอนุภาคมีทั้งแบบกลมและแบบสี่เหลี่ยมแสดงถึงการมีรูปแบบของอนุภาคที่หลากหลาย และมีขนาดเฉลี่ยที่ใหญ่กว่า 1,000 นาโนเมตร



รูปที่ 23 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี โสโวลเทอรัมอล (ก) poly(PCDA)/Zn²⁺ / spherical ZnO (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺ / rod-like ZnO (ค) poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO



รูปที่ 24 แสดงการกระจายขนาดอนุภาควัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอล

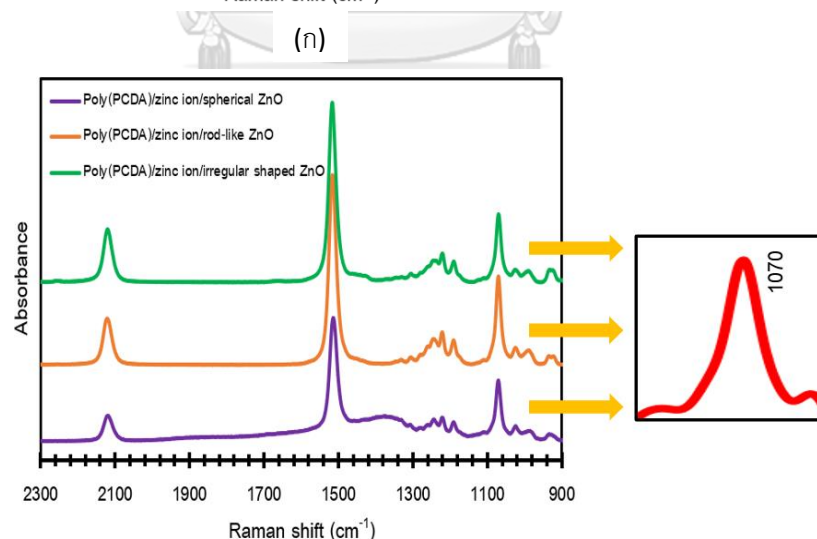
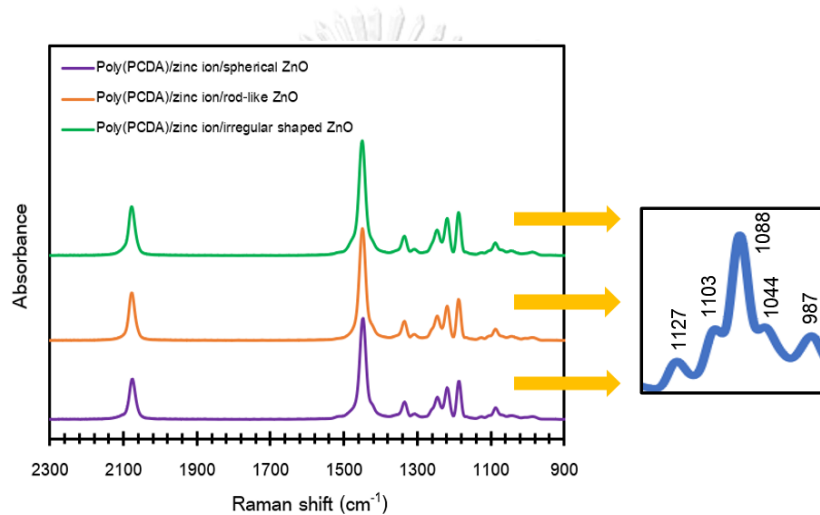
4.7.2 โครงสร้างระดับโมเลกุลของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์

1. สายโซ่หลักและหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้าง

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีสามารถบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในสายโซ่หลัก (backbone) ของโครงสร้าง PDA ได้ จากการศึกษที่ผ่านมาพบว่าโดยทั่วไปแล้ววัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (เฟสสีน้ำเงิน) จะแสดงพีคการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลไคน์ (C≡C) ที่เลขคลื่นประมาณ 1449 cm⁻¹ และ 2075 cm⁻¹ ตามลำดับ [23, 24, 25, 30, 31] หลังจากให้ความร้อนจนเปลี่ยนเป็นเฟสสีแดง เกิดพีคการสั่นที่เลขคลื่นที่ประมาณ 1512 cm⁻¹ และ 2116 cm⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C=C และ C≡C ในเฟสสีแดง [25, 32] ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของพีคที่ปรากฏนี้แสดงถึงการปลดปล่อยความเครียด (strain) ที่อยู่ในสายโซ่หลักทำให้เกิดการผ่อนคลายของสายโซ่

สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากอนุภาคซิงก์ออกไซด์สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล แสดงผลดังรูปที่ 26 พบว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO, poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO มีลักษณะโครงสร้างภายในที่เหมือนกัน และเกิดตำแหน่งของพีคที่ใกล้เคียงกับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO powder โดยแสดงพีคการสั่นของ หมู่ฟังก์ชันแอลคีนและแอลไคน์ ที่เลขคลื่นประมาณ 1449 cm⁻¹ และ

2075 cm^{-1} ตามลำดับเช่นเดียวกันสำหรับเฟสสีน้ำเงิน ในขณะที่เฟสสีแดงพบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอลคีนและแอลไคน์ ที่เลขที่คลื่นประมาณ 1513 cm^{-1} และ 2119 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบพีคที่ 987 1044 1088 1103 และ 1127 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่อัลคิลแบบทรานส์ในเฟสสีน้ำเงิน และเกิดการรวมกันของพีคในเฟสสีแดงโดยแสดงพีคที่ 1070 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่อัลคิลแบบแก๊ท บ่งบอกถึงการถูกรบกวนจากความร้อนในเฟสสีแดงทำให้ระยะคอนจูเกตในโครงสร้างหลักเกิดการผ่อนคลายบางส่วน และส่งผลถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่ข้างให้เปลี่ยนแปลงไปเช่นเดียวกับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO powder



รูปที่ 25 รามานสเปกตร้าของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO by solvothermal method (ก) เฟสสีน้ำเงิน (ข) เฟสสีแดง

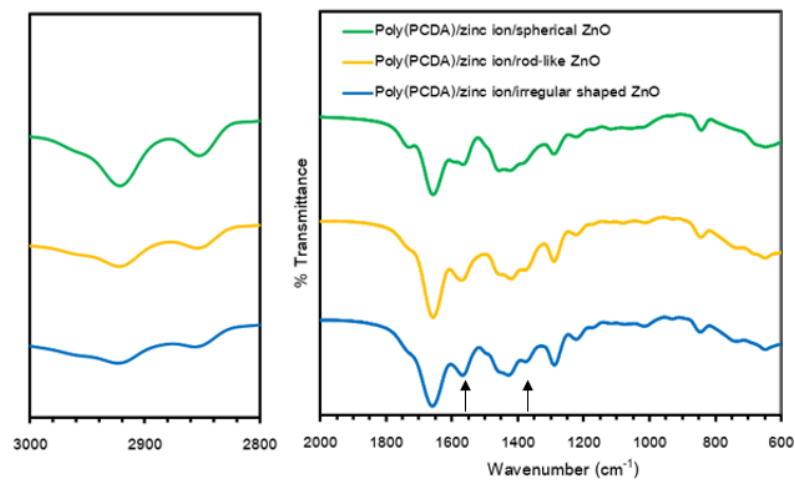
ตารางที่ 10 เลขคลื่นของพิกพุ่มฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลไคน์ (C≡C) ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO

	Blue phase		Red phase	
	$\nu(\text{C}=\text{C})$ cm ⁻¹	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ cm ⁻¹	$\nu(\text{C}=\text{C})$ cm ⁻¹	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ cm ⁻¹
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO powder	1449	2075	1512	2116
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /spherical ZnO	1449	2078	1513	2119
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /rod-like ZnO	1449	2078	1513	2119
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /irregular-shaped ZnO	1449	2078	1513	2119

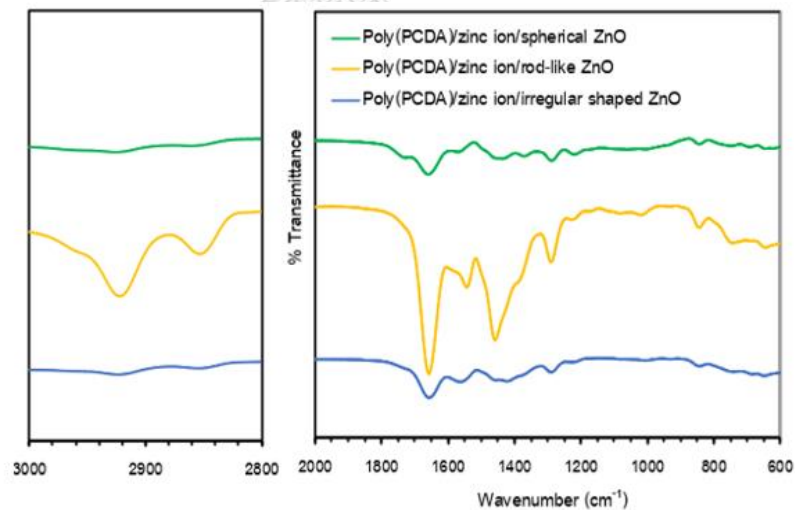
2. พุ่มฟังก์ชันในโครงสร้างสายโซ่ข้าง

สำหรับการวิเคราะห์พุ่มฟังก์ชันในสายโซ่ข้างของโครงสร้าง วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO powder ในงานวิจัยที่ผ่านมา [25] พบว่า ในเฟสสีน้ำเงินจะพบพิกการสั่นที่เลขที่คลื่นประมาณ 1460 cm⁻¹ โดยเป็นการสั่นแบบ scissoring ของหมู่เมทิลีน รวมถึงการสั่นของพิกที่เลขที่คลื่นประมาณ 2848 2981 และ 2959 cm⁻¹ ซึ่งเป็นการสั่นแบบสมมาตรของหมู่เมทิลีน [V_s(-CH₂)] การสั่นแบบไม่สมมาตรของหมู่เมทิลีน [V_{as}(-CH₂)] และการสั่นแบบไม่สมมาตรของหมู่เมทิล [V_{as}(-CH₃)] ตามลำดับ รวมถึงปรากฏพิกการสั่นที่เป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรที่เลขที่คลื่นประมาณ 1396 cm⁻¹ [V_s(-COO⁻)] และ 1539 cm⁻¹ [V_{as}(-COO⁻)] ตามลำดับ ซึ่งเป็นการบ่งบอกถึงการเกิดปฏิสัมพันธ์ของแรงระหว่างประจุระหว่างพื้นผิวของซิงก์ออกไซด์และประจุลบของหมู่คาร์บอกซิเลต (-COO⁻) ที่ส่วนหัวของ PDA โดยจากการศึกษาพบว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล ในเฟสสีน้ำเงินปรากฏพิกของเลขที่คลื่นที่ใกล้เคียงกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO powder สำหรับการสั่นแบบ [V_s(-COO⁻)] และ [V_{as}(-COO⁻)] โดยมีการขยับของพิกไปอยู่ที่ตำแหน่งแตกต่างกันไปตามลักษณะของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ ดังแสดงในตารางที่ 11 แต่ยังคงแสดงถึงปฏิสัมพันธ์ของแรงระหว่างประจุระหว่างพื้นผิวของซิงก์ออกไซด์และประจุลบของหมู่คาร์บอกซิเลตที่ส่วนหัวของ PDA ในนาโนคอมพอสิตเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังพบพิกที่เลขที่คลื่นประมาณ 1654 cm⁻¹ ขึ้นมาด้วย ซึ่งแสดงถึงการปฏิสัมพันธ์ระหว่างประจุลบของ -COO⁻ ที่ส่วนหัวของ PDA และ Zn²⁺ เช่นเดียวกันแต่มีความแข็งแรงที่ต่ำกว่า รวมถึงมีพิกเล็ก ๆ

ที่เลขที่คลื่นประมาณ 1735 cm^{-1} บ่งบอกถึงการเกิดพันธะไฮโดรเจน (H bond) ของหมู่คาร์บอกซิล (COOH) ในระบบโดยหลังจากให้ความร้อนแก่วัสดุเชิงประกอบจนเปลี่ยนเป็นเฟสสีแดง พบการเลื่อนของพีค [$V_s(-\text{COO}^-)$] และ [$V_{os}(-\text{COO}^-)$] โดยเฉพาะใน poly(PCDA)/ Zn^{2+} /rod-like ZnO และ poly(PCDA)/ Zn^{2+} /irregular-shaped ZnO ซึ่งบ่งบอกถึงการเปลี่ยนแปลงไปของปฏิสัมพันธ์ของแรงระหว่างประจุระหว่างพื้นผิวของซิงก์ออกไซด์และประจุลบของหมู่คาร์บอกซิเลตที่ส่วนหัวของ PDA



(ก)



(ข)

รูปที่ 26 อินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/ Zn^{2+} /ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล (ก) เฟสสีน้ำเงิน และ (ข) เฟสสีแดง

ตารางที่ 11 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันในอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล ในเฟสสีน้ำเงิน

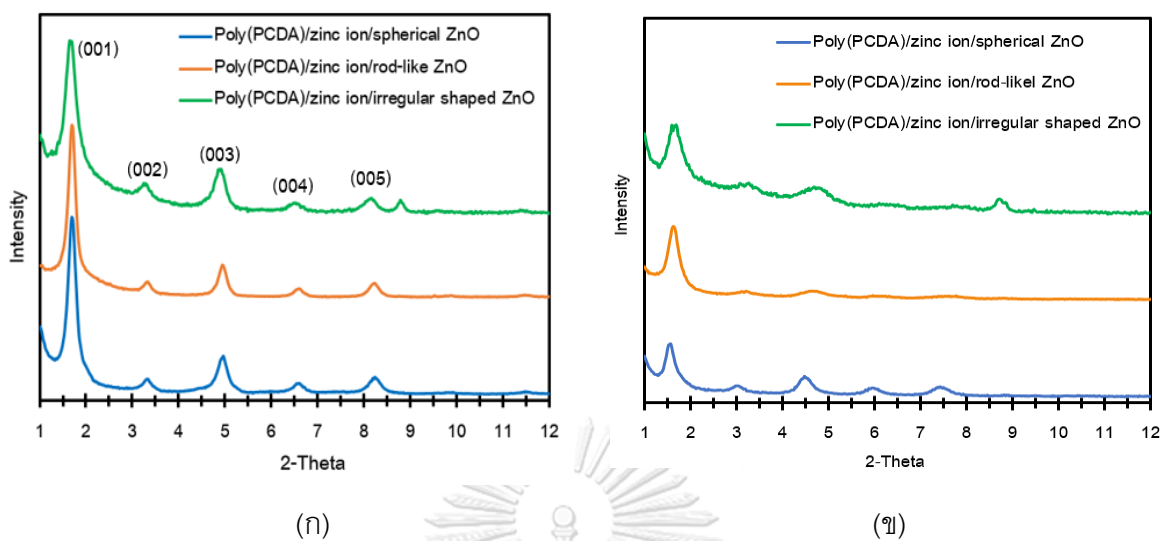
Blue phase	หมู่ฟังก์ชันและโหมดการสั่น						
	$V_s(-COO^-)$ cm ⁻¹	$V_{os}(-COO^-)$ cm ⁻¹	Scissoring cm ⁻¹	$V_s(-CH_2)$ cm ⁻¹	$V_{os}(-CH_2)$ cm ⁻¹	$V_{os}(-CH_3)$ cm ⁻¹	$V(-COO^-)$ cm ⁻¹
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ / ZnO powder	1396	1539	1460	2848	2918	2959	1628
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ / spherical ZnO	1384	1560	1466	2849	2918	2954	1654
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ / rod-like ZnO	1375	1524	1460	2849	2916	2954	1654
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ / Irregular-shaped ZnO	1376	1565	1465	2850	2918	2954	1654

ตารางที่ 12 เลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันในอินฟราเรดสเปกตรัมของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล ในเฟสสีแดง

Red phase	หมู่ฟังก์ชันและโหมดการสั่น						
	$V_s(-COO^-)$ cm ⁻¹	$V_{os}(-COO^-)$ cm ⁻¹	Scissoring cm ⁻¹	$V_s(-CH_2)$ cm ⁻¹	$V_{os}(-CH_2)$ cm ⁻¹	$V_{os}(-CH_3)$ cm ⁻¹	$V(-COO^-)$ cm ⁻¹
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ / spherical ZnO	1384	1560	1467	2854	2922	2954	1654
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ / rod-like ZnO	1386	1538	1462	2849	2918	2954	1654
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ / Irregular-shaped ZnO	1376	1545	1467	2848	2917	2954	1654

3. ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้าง

สำหรับสำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวเทอร์มอล พบว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO ,poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO มีค่าระยะห่างระหว่างชั้นที่แตกต่างกัน ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าค่าระยะห่างระหว่างชั้นของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO powder ที่มีขนาดของอนุภาคซิงก์ออกไซด์เฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 65 นาโนเมตร และมีรูปร่างที่หลากหลาย จะมีค่า d-spacing ของเฟสสึ้น้ำเงินอยู่ที่ประมาณ 5.44 นาโนเมตร [25] สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO พบว่ามีค่า d-spacing อยู่ที่ประมาณ 5.35 นาโนเมตร ในขณะที่วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO มีค่าระยะห่างระหว่างชั้นอยู่ที่ 5.42 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับในกรณีที่ใช้ซิงก์ออกไซด์ ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้างนี้เป็นผลมาจากการแทรกตัวของซิงก์ไอออนระหว่างไบเลเยอร์ และระหว่างไบเลเยอร์กับซิงก์ออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นเทมเพลต ซึ่งขนาดและรูปร่างของซิงก์ออกไซด์ที่แตกต่างกันทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ในการประกอบตัวเป็นวัสดุเชิงประกอบมีความแตกต่างกัน ส่งผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ และส่งผลให้วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรแสดงพฤติกรรมการตอบสนองต่อสิ่งเร้าที่แตกต่างกัน วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO จะเตรียมได้ในปริมาณที่สูงกว่า หรือมีสีเข้มกว่า วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO เป็นอย่างมาก ซึ่งเป็นผลมาจากการมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ และขนาดที่ใหญ่เกินไป ทำให้เกิดการการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ ไม่เหมาะสมต่อการเกิดพอลิเมอร์โรเซชัน จึงได้ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO ที่ปริมาณต่ำกว่า หรือสีอ่อนกว่ามากนั่นเอง เมื่อเกิดการเปลี่ยนสีเป็นเฟสสีแดงพบว่าวัสดุเชิงประกอบทั้งหมดมีระยะห่างระหว่างชั้นที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งการเพิ่มขึ้นของระยะห่างระหว่างชั้นจากเฟสสีน้ำเงินไปเป็นเฟสสีแดง แสดงถึงการการจัดเรียงตัวที่เปลี่ยนแปลงไปของสายโซ่พอลิเมอร์ที่คาดว่ามาจากการบิดเอียงตัวของสายโซ่ในลักษณะที่ทำให้ระยะห่างเพิ่มขึ้นจากการถูกรบกวนด้วยความร้อน โดยพบว่า Poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO มีระยะห่างที่เพิ่มขึ้นมากที่สุด คือ 5.88 นาโนเมตร ในขณะที่ Poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO และ Poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO มีระยะห่างที่เพิ่มขึ้นที่ต่ำกว่า คือ 5.66 และ 5.65 ตามลำดับ คาดว่ามาจากการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบของสายโซ่ตั้งแต่ในเฟสสีน้ำเงิน ทำให้ในเฟสสีแดงเกิดความไม่เป็นระเบียบที่เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



รูปที่ 27 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล (ก) เฟสสีน้ำเงิน (ข) เฟสสีแดง

ตารางที่ 13 ค่าเฉลี่ยระยะห่างระหว่างชั้น (*d*-spacing) ภายในชั้นโครงสร้างของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล

	<i>d</i> -spacing (nm)	
	Blue phase	Red phase
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /spherical ZnO	5.35	5.88
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /rod-like ZnO	5.35	5.66
Poly(PCDA)/Zn ²⁺ /irregular-shaped ZnO	5.42	5.65

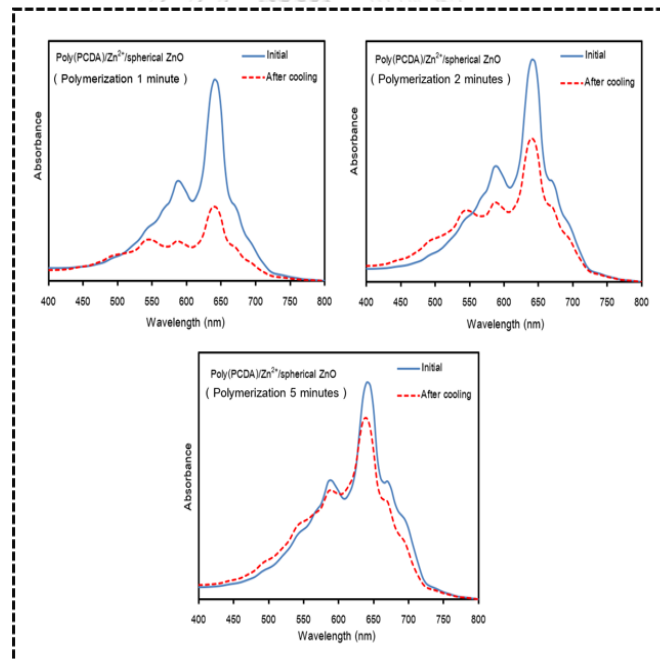
4.8 การศึกษาพฤติกรรม การตอบสนอง โดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

4.8.1 พฤติกรรม การตอบสนอง โดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ในรูปของสารแขวนลอย (suspension)

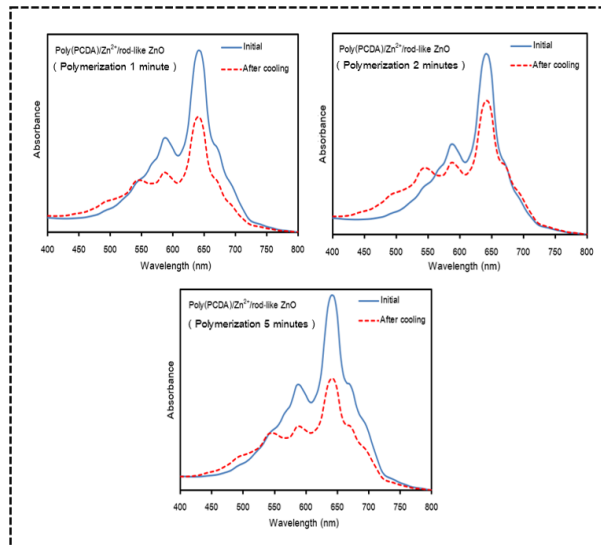
สำหรับพฤติกรรม การตอบสนอง โดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ในรูปของสารแขวนลอยนั้น จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO powder จะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงได้เมื่อได้รับการกระตุ้นจากความร้อน โดยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรดังกล่าวเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส และเกิดการผันสีกลับได้เมื่อลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล พบว่าเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสารแขวนลอยทั้งหมด เกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงที่อุณหภูมิในช่วง 70 - 80 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนเป็นสีม่วงแดงที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส โดยวัสดุเชิงประกอบเกิดการผันสีกลับเป็นสีน้ำเงินเมื่อลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้นเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า แต่เมื่อทำการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและสเปกโทรสโกปี ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้ น้ำที่ปราศจากไอออนเป็น blank ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 26 จะพบว่าหลังจากที่ทำการลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO เกิดการเปลี่ยนสีกลับได้เพียงบางส่วน โดยสังเกตได้จากพีคเล็ก ๆ ที่ 540 นาโนเมตร ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่ของเฟสสีแดง โดยการผันกลับของสีที่ไม่สมบูรณ์นี้เราไม่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า ส่วน poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO เกิดการผันสีกลับได้แบบทั้งหมด (รูปที่ 27)

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของรังสียูวีและวิสิเบิล ด้วยเทคนิค UV-Vis Spectrophotometry เพื่อใช้ค่าความเข้มของการดูดกลืนแสงในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์ (yield) ของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO พบว่าการใช้ ZnO ที่มีรูปร่างและขนาดที่แตกต่างกัน ส่งผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่แตกต่างกัน สังเกตได้จากความเข้มของสีน้ำเงินหลังจากทำการพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยแสงยูวีเป็นเวลา 1 2 และ 5 นาที โดย poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO แสดงสีน้ำเงินที่เข้มกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO มาก บ่งบอกถึงการเกิดปริมาณผลิตภัณฑ์ (yield) ของการเกิดวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรที่มากกว่า นอกจากนี้เมื่อทำการวิเคราะห์สมบัติการ

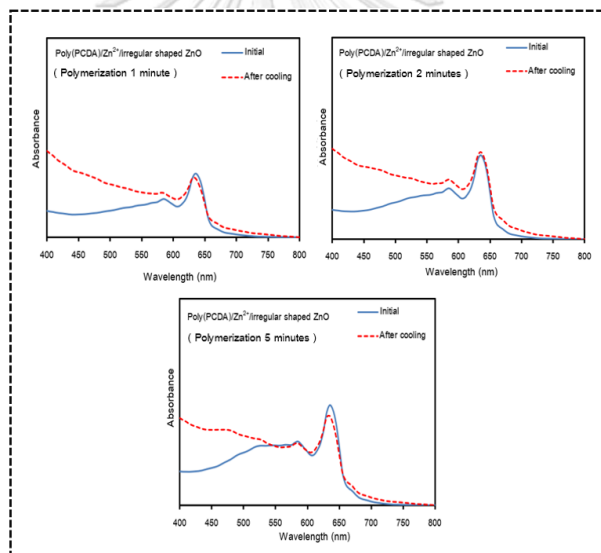
ดูดกลืนแสงจะพบว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO ปรากฏยอดพีค ที่ $\lambda_{\max} \sim 640$ นาโนเมตร และพีคแถบการดูดกลืนไวโบริกที่ 540 นาโนเมตร รวมถึง shoulder พีค ที่ ~ 675 นาโนเมตร แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของระยะคอนจูเกต (conjugated length) ในสายโซ่คอนจูเกตหลัก (conjugated backbone) ของ poly(PCDA) ในขณะที่ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO ปรากฏเพียงแค่อยอดพีค ที่ $\lambda_{\max} \sim 640$ นาโนเมตร และพีคแถบการดูดกลืนไวโบริกที่ 540 นาโนเมตร ไม่ปรากฏ shoulder พีค ซึ่งคาดว่าเกิดจากขนาดที่ใหญ่และรูปร่างที่ไม่สม่ำเสมอของ irregular-shaped ZnO ทำให้การจัดเรียงตัวของไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ มีความไม่เป็นระเบียบ ไม่เหมาะสมต่อการเกิดพอลิเมอร์เชน และมีเพียงส่วนน้อยเท่านั้นที่สามารถพอลิเมอร์ไรเซชันจนเกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรได้ ส่งผลให้สีน้ำเงินที่ได้มีความอ่อนกว่า บ่งบอกถึงการเกิดปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต่ำกว่านั่นเอง



(ก)

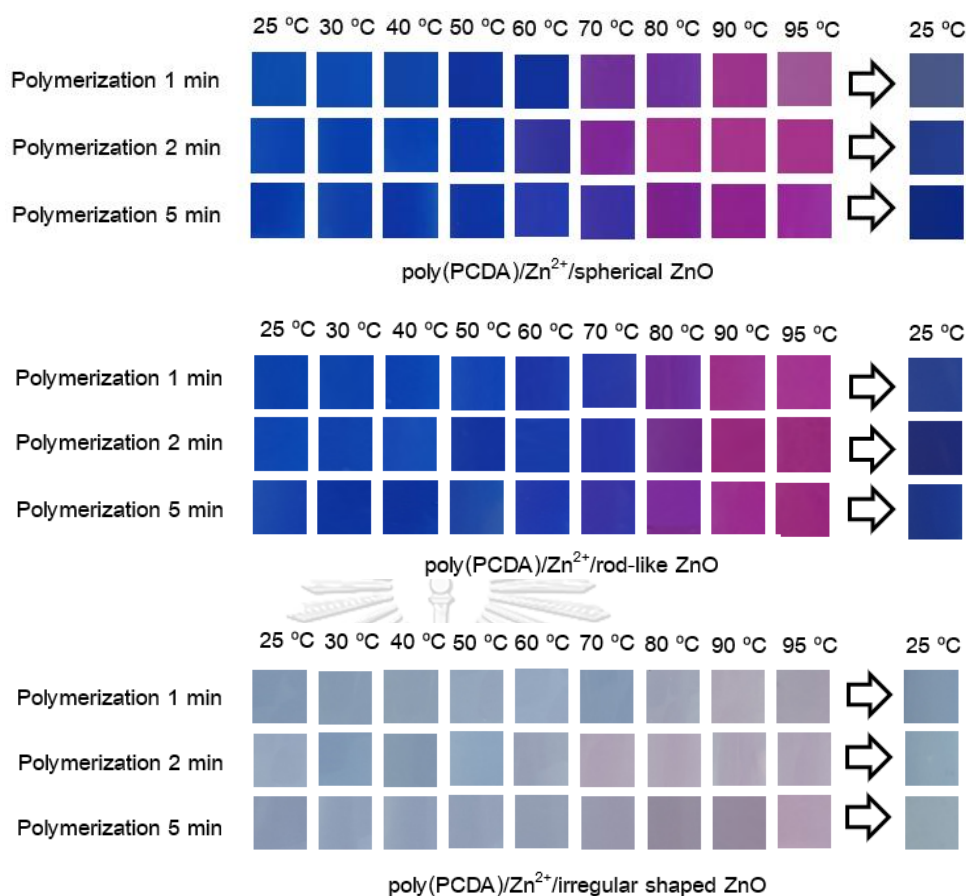


(ข)



(ค)

รูปที่ 28 แสดงค่าการดูดกลืนแสงจากการศึกษาพฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร (ก) poly(PCDA)/Zn²⁺ / spherical ZnO (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO และ (ค) poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO เมื่อใช้ระยะเวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชัน 1, 2, และ 5 นาที ตามลำดับ



รูปที่ 29 แสดงภาพถ่ายของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอลที่ใช้ระยะเวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชันที่ต่างกัน

4.8.2 พฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ในรูปแบบฟิล์ม (Film)

พฤติกรรมการตอบสนองในรูปแบบฟิล์มของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล เมื่อทำการให้อุณหภูมิแก่ฟิล์มตั้งแต่ 25 ถึง 240 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มนาโนคอมพอสิต poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO , poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO เกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงที่ช่วงอุณหภูมิ 70 - 80 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนสีในรูปสารแขวนลอย และเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้แบบสมบูรณ์ (fully reversible) เมื่อเย็นตัวลง สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO จะเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible thermochromism) เมื่อให้อุณหภูมิสูง

กว่า 140 องศาเซลเซียส ส่วน poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO จะเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันสีกลับไม่ได้ (irreversible thermochromism) เมื่อให้อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส



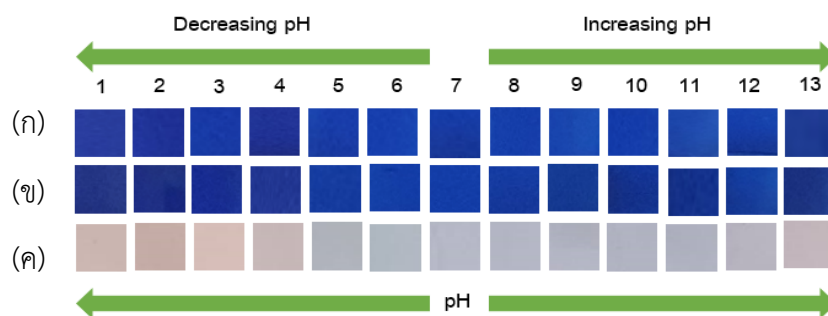
รูปที่ 30 แสดงภาพถ่ายพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ในรูปแบบฟิล์ม (Film) ไม่ประกบ เมื่อได้รับอุณหภูมิตั้งแต่ 25 ถึง 240 องศาเซลเซียส และปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง (ก) poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO และ (ค) poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO

4.9 การศึกษาพฤติกรรมของการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ เมื่อทำการปรับค่าพีเอช

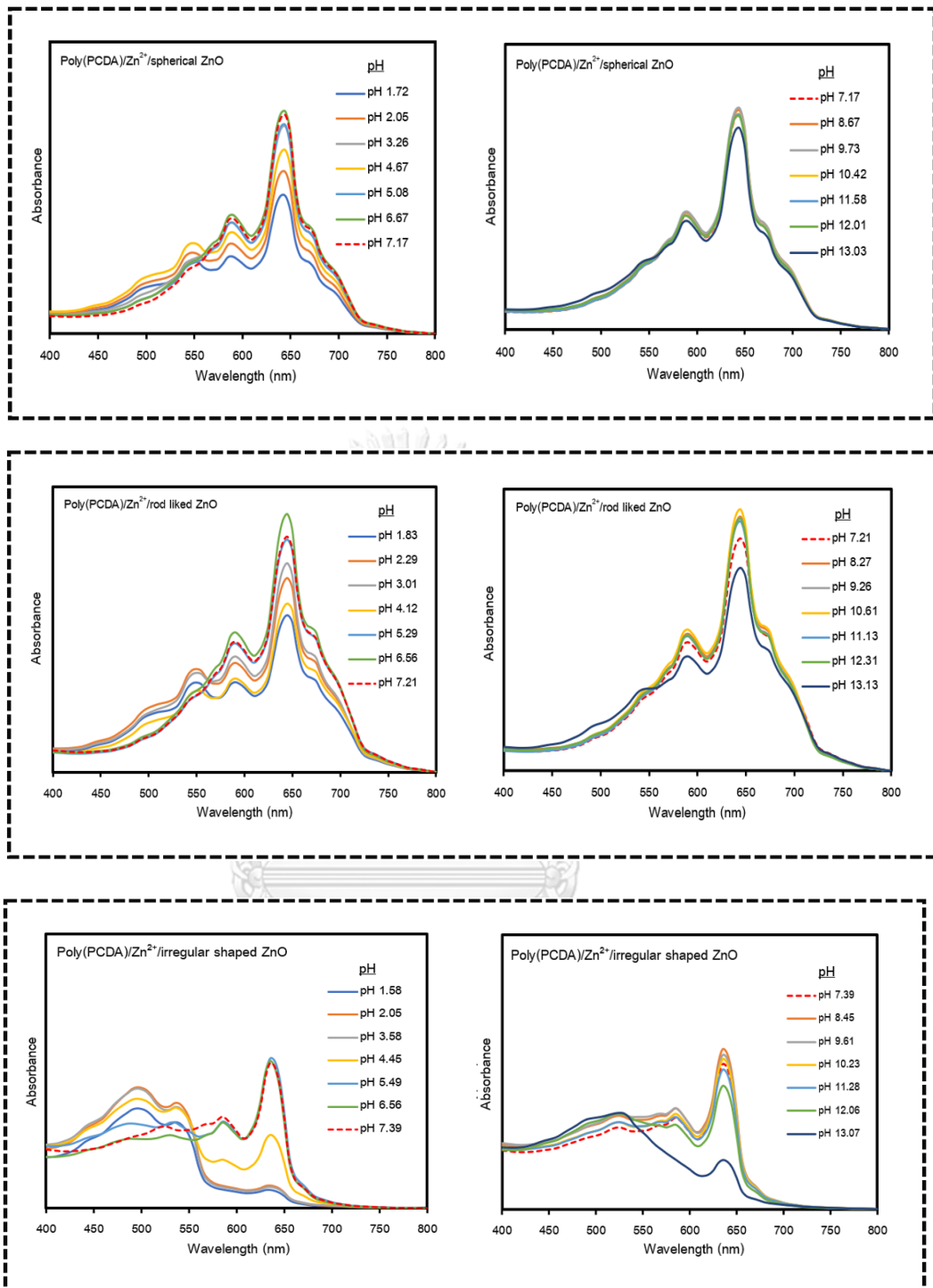
สำหรับการเปลี่ยนสีเมื่อทำการปรับค่าพีเอชของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO พบว่า วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO เริ่มเกิดการเปลี่ยนสีในสภาวะกรด ที่ค่าพีเอช 4 และในสภาวะเบส ที่ค่าพีเอช 13 โดยพบว่าเมื่อทำการปรับสภาพของวัสดุเชิงประกอบให้มีสภาพความเป็นกรดและเบสเพิ่มมากขึ้นจะเกิดการจับตัวกันของอนุภาคนาโนคอมพอสิตเป็นตะกอนที่มากขึ้นตามลำดับเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า การวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและ

วิธีเบิลสเปกโทรสโกปี ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้ น้ำที่ปราศจากไอออนเป็น blank พบว่าพีคของเฟสสีน้ำเงิน ที่ $\lambda_{\max} \sim 640$ นาโนเมตร และแถบการดูดกลืนไวโบริกที่ 590 นาโนเมตร ของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO จะค่อย ๆ ลดต่ำลง และเริ่มปรากฏยอดพีคแถบการดูดกลืนเล็ก ๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร ซึ่งแสดงถึงเฟสสีแดง เมื่อทำการปรับสภาพนาโนคอมโพสิตให้มีค่าความเป็นกรดและเบสที่พีเอช 4 และ 13 ตามลำดับ (รูปที่ 29) ซึ่งการเปลี่ยนสีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO สังเกตได้ยากด้วยตาเปล่า (รูปที่ 30) สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO นั้นพบว่าเกิดการจับตัวเป็นตะกอนเช่นเดียวกับกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-liked ZnO เมื่อทำการปรับสภาพความเป็นกรดและเบสเพิ่มมากขึ้น และสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนสีที่ได้ชัดเจนกว่าเมื่อมองด้วยตาเปล่า โดยจะปรากฏพีคของเฟสสีแดงที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร ที่ค่าพีเอช 5 และสังเกตเห็นสีเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อนที่ค่าพีเอช 4 ในสภาวะกรด ส่วนในสภาวะเบสวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีที่มีแนวโน้มไม่ต่างจาก poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-liked ZnO มากนัก คือเมื่อปรับให้วัสดุเชิงประกอบมีสภาวะความเป็นเบสที่มากขึ้นจนถึง pH 13 วัสดุเชิงประกอบจะเกิดการจะเกิดการลดลงของยอดพีคของเฟสสีน้ำเงินที่ $\lambda_{\max} \sim 640$ นาโนเมตร และพีคแถบการดูดกลืนไวโบริกที่ 590 นาโนเมตรอย่างชัดเจน และปรากฏยอดพีคของเฟสสีแดงที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร และสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู

จากการศึกษาพฤติกรรมกรดตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO , poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-liked ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO เมื่อทำการปรับค่าพีเอช สรุปได้ว่าวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีได้ทั้งในสภาวะกรดและสภาวะเบสเมื่อทำการปรับค่าพีเอช เช่นเดียวกับกับในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO powder ที่มีการรายงานมาก่อนหน้า นอกจากนี้วัสดุเชิงประกอบเกิดการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชในสภาวะกรดได้ดีกว่าในสภาวะเบสที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนในสภาวะเบสสูงเท่านั้น โดยกลไกการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบต่อสภาวะกรด - เบส ได้ทำการอธิบายไว้แล้วในหัวข้อที่ 2.1.2



รูปที่ 31 แสดงภาพถ่ายการศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO เมื่อทำการปรับค่าพีเอช (ก) poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO (ข) poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO (ค) poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO

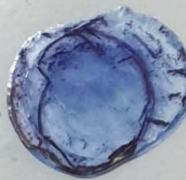
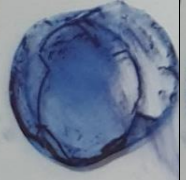
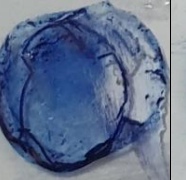
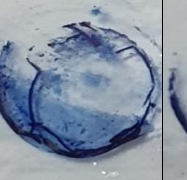

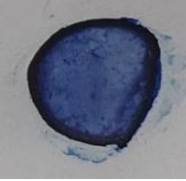
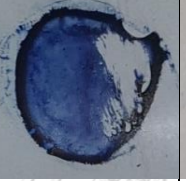
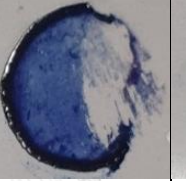
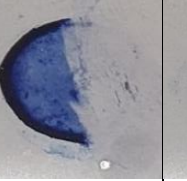
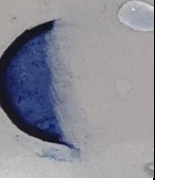

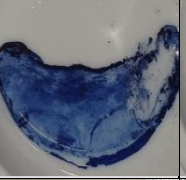
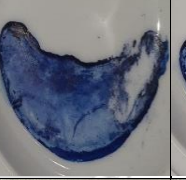

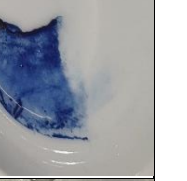
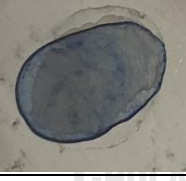
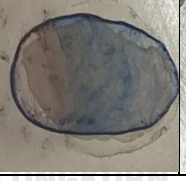
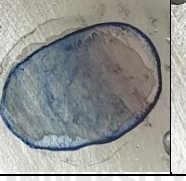
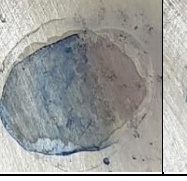



รูปที่ 32 แสดงค่าการดูดกลืนแสงจากการศึกษาพฤติกรรม การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์จากวิธีโซลโวลเทอร์มอล เมื่อทำการปรับค่าพีเอช

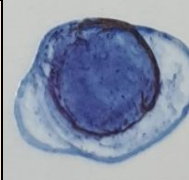
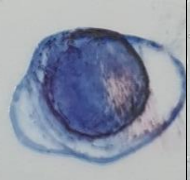
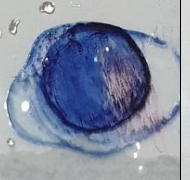
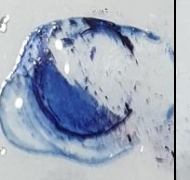
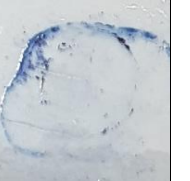
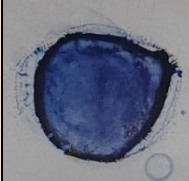

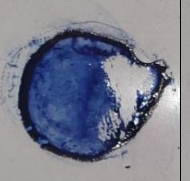

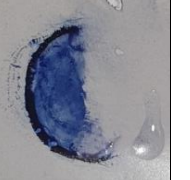
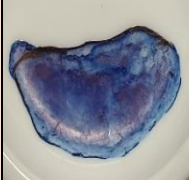

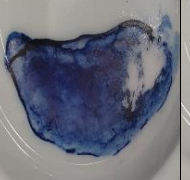
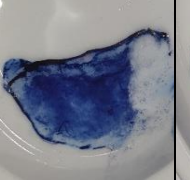



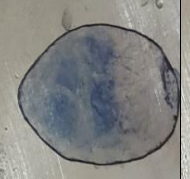


4.10 การทดสอบการยึดติดของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์

สำหรับการทดสอบการยึดติดและการขัดถูของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลโวลเทอร์มอลนั้น ทำเช่นเดียวกันกับในการทดสอบ วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ โดยพบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO , poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-liked ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO ให้ผลไม่แตกต่างกันมากนัก โดยวัสดุรองรับที่เป็นกระจกสไลด์ กระจกเซรามิก พลาสติก และเหล็ก เกิดการหลุดออกของสารจากการขัดถูที่ยากขึ้นเล็กน้อยตามลำดับ รวมถึงไม่เกิดการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยเมื่อหยุดและปล่อยให้แห้งบนวัสดุรองรับ เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ สารแขวนลอย Poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่แห้งติดบนวัสดุรองรับมีการยึดติดที่หนาแน่นน้อยและหลุดออกได้ง่ายกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากขาดโครงสร้างความเป็นร่างแหที่เกิดจากกระบวนการ sol-gel ทำให้เกิดการยึดติดบนวัสดุรองรับได้น้อยและหลุดออกได้ง่ายกว่า

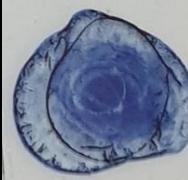
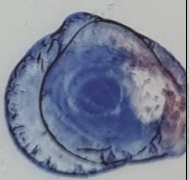
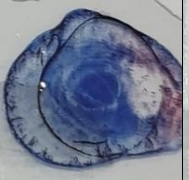

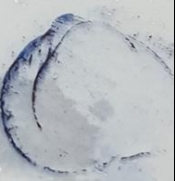
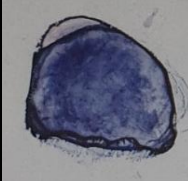
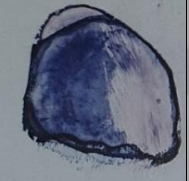
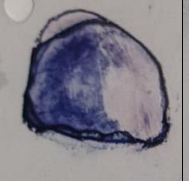
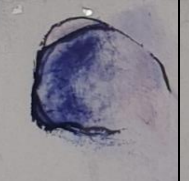
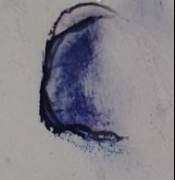




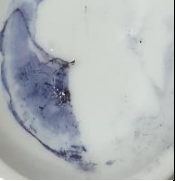





ตารางที่ 14 แสดงภาพถ่ายการทดสอบการยึดติดและการขจัดของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO บนวัสดุที่ต่างกัน

ตัวอย่าง ชิ้นงาน	สถานะปกติ	ใช้มือถู	ทำให้เปียก	ใช้มือถูขณะ เปียก	ใช้ฟองน้ำถู
Glass slides					
Plastic (PP)					
Ceramic					
Iron					

ตารางที่ 15 แสดงภาพถ่ายการทดสอบการยึดติดและการขจัดของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/rod-like ZnO บนวัสดุที่ต่างกัน

ตัวอย่าง ชิ้นงาน	สภาวะปกติ	ใช้มีด	ทำให้เปียก	ใช้มีดขณะ เปียก	ใช้ฟองน้ำ
Glass slides					
Plastic (PP)					
Ceramic					
Iron					

ตารางที่ 16 แสดงภาพถ่ายการทดสอบการยึดติดและการขจัดของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร Poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO บนวัสดุที่ต่างกัน

ตัวอย่าง ชิ้นงาน	สภาวะปกติ	ใช้มีด	ทำให้เปียก	ใช้มีดขณะ เปียก	ใช้ฟองน้ำ
Glass slides					
Plastic (PP)					
Ceramic					
Iron					

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์ ด้วยวิธีการผสมในรูปแบบสารละลาย โดยศึกษาถึงผลของชนิด รูปร่าง และขนาดของอนุภาค โลหะออกไซด์ต่อการประกอบตัวและพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ เมื่อถูกรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก ได้แก่ อุณหภูมิ และค่าความเป็นกรด - เบส ซึ่งสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

5.1.1 การประกอบตัวและพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา

สำหรับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี โซล-เจล พบว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรดังกล่าวให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่า (higher yield) วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder เนื่องจากขนาดและรูปร่างทรงกลมของซิลิกาเจล ที่ใช้เป็นเทมเพลตซึ่งสังเคราะห์จากวิธีโซล-เจล มีความเป็น homogeneous และพื้นที่ผิวสัมผัสที่เยอะกว่าซิลิกาพาวเดอร์ ซึ่งมีขนาดและรูปร่างที่หลากหลายทำให้เกิดการประกอบตัวในลักษณะที่ทำให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชันได้ดีกว่า นอกจากนี้การใช้เวลาในการพอลิเมอร์ไรเซชันที่ต่างกันส่งผลต่อปริมาณการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งพบว่าการพอลิเมอร์ไรเซชันเวลา 5 นาทีให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่า 1 และ 2 นาทีมาก แสดงถึงระยะเวลาที่เหมาะสมในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของสายโซ่พอลิเมอร์ใน poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂

5.1.1.1 พฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกาต่ออุณหภูมิ

สำหรับการทดสอบเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่าสารแขวนลอยทั้งหมดเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเข้มเป็นสีม่วงอมแดง ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และเกิดการผันสีกลับเป็นสีน้ำเงินเข้มได้เมื่อลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้นเช่นเดียวกับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder นอกจากนี้การนำวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวไปเตรียมเป็นฟิล์มวัสดุเชิงประกอบเพื่อใช้ในการศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีที่ช่วงอุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าฟิล์มนาโนคอมพอสิตแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสี 2 ช่วงเช่นเดียวกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder ช่วงแรกจะแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ในช่วงอุณหภูมิ 25 ถึงอุณหภูมิ

ประมาณ 170 องศาเซลเซียส โดยเริ่มเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิเริ่มต้นประมาณ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิในการเปลี่ยนสีเดียวกันกับกรณีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบเช่นกัน และเมื่อให้ความร้อนแก่ฟิล์มที่อุณหภูมิสูงประมาณ 170 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงอมชมพู และเมื่อฟิล์มวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องฟิล์มจะสามารถเปลี่ยนสีกลับไปเป็นสีน้ำเงินได้ สำหรับการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ ช่วงที่สอง เมื่อให้ความร้อนแก่ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบที่อุณหภูมิสูงกว่า 170 องศาเซลเซียส พบว่าจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีม่วงอมชมพูเป็นสีแดงอมส้มและแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้

5.1.1.2 พฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิลิกา ต่อกรดและเบส

การตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงค่าพีเอชของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ พบว่าวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีได้ทั้งในสภาวะกรดและสภาวะเบสเมื่อทำการปรับค่าพีเอชโดยการเติมกรดไฮโดรคลอริก หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยมีความไวในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงทั้งในสภาวะกรดและสภาวะเบสที่ดีกว่าและชัดเจนกว่าวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder ซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า โดย poly(PCDA)/Zn²⁺/SiO₂ powder จะเกิดการเปลี่ยนสีในสภาวะกรดที่ค่าพีเอช 1 และในสภาวะเบสที่ค่าพีเอช 13 ในขณะที่วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/sol-gel SiO₂ จะเกิดการเปลี่ยนสีที่ชัดเจนกว่ามาก โดยในสภาวะกรดวัสดุเชิงประกอบจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงที่พีเอช 5 และเปลี่ยนสีจากสีม่วงเป็นสีแดงที่พีเอช 3 และเมื่อวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสง พบยอดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร ของเฟสสีแดงปรากฏขึ้น ในขณะที่สภาวะความเป็นเบสวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร เกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงเมื่อปรับค่าพีเอชเป็นพีเอช 13 และเมื่อวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงแล้ว จะพบว่าเมื่อปรับเป็นพีเอช 13 วัสดุเชิงประกอบปรากฏยอดพีคของการดูดกลืนที่ 640 นาโนเมตร ที่ลดลงและปรากฏพีคที่ 540 นาโนเมตรของเฟสสีแดงที่สูงขึ้นแทนอย่างชัดเจน

5.1.2 การประกอบตัวและพฤติกรรมตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์

สำหรับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอล พบว่ารูปร่างและขนาดของซิงก์ออกไซด์ที่ใช้เป็นเทมเพลตส่งผลต่อปริมาณ

การเกิดผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดย poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO, poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO ให้ผลิตภัณฑ์ที่น้อยลง ตามลำดับ จากการศึกษาสามารถสรุปได้ว่าการใช้ซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดเล็กและเป็นทรงกลม ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของโพลีเมอร์ที่ดีกว่า ในขณะที่การใช้ซิงก์ออกไซด์แบบแท่ง และขนาดรูปร่างที่ไม่แน่นอน ส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวของโพลีเมอร์ที่ยากต่อการพอลิเมอไรเซชัน ทำให้มีเพียงบางส่วนเท่านั้นที่เกิดการพอลิเมอไรเซชันได้ ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต่ำกว่าตามลำดับซึ่งเราสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าจากสีของสารแขวนลอยที่อ่อนลง

5.1.2.1 พฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ต่ออุณหภูมิ

สำหรับการทดสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่าสารแขวนลอยทั้งหมด เกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงที่อุณหภูมิ 70 - 80 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนสีจากสีม่วงเป็นสีม่วงแดงที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส โดยวัสดุเชิงประกอบเกิดการผันสีกลับเป็นสีน้ำเงินเมื่อลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้นซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า แต่เมื่อทำการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี พบว่าหลังจากที่ทำการลดอุณหภูมิกลับมายังอุณหภูมิเริ่มต้น วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO เกิดการเปลี่ยนสีกลับได้เพียงบางส่วน (partially reversible) โดยสังเกตได้จากพีคเล็ก ๆ ที่ 540 นาโนเมตร ซึ่งบ่งบอกถึงการมีอยู่ของเฟสสีแดง โดยการผันกลับของสีที่ไม่สมบูรณ์นี้เราไม่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า ส่วน poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO เกิดการผันสีกลับได้แบบทั้งหมด สำหรับการให้อุณหภูมิแก่ฟิล์มวัสดุเชิงประกอบตั้งแต่ 25 ถึง 240 องศาเซลเซียส พบว่าฟิล์มนาโนคอมพอสิตเกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงในช่วงอุณหภูมิ 70 - 80 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนสีในรูปสารแขวนลอย และเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันสีกลับได้แบบสมบูรณ์ (fully reversible) เมื่อเย็นตัวลง สำหรับการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้จะเกิดที่ 140 องศาเซลเซียส สำหรับฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO ส่วน poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO จะเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันสีกลับไม่ได้ เมื่อให้อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส

5.1.2.2 พฤติกรรมการตอบสนองการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร พอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ ต่อกรดและเบส

สำหรับวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/Zn²⁺/spherical ZnO , poly(PCDA)/Zn²⁺/rod liked ZnO และ poly(PCDA)/Zn²⁺/irregular-shaped ZnO เมื่อทำการปรับค่าพีเอช พบว่าวัสดุเชิงประกอบเกิดการเปลี่ยนสีได้ทั้งในสภาวะกรดและสภาวะเบสเมื่อทำการปรับค่าพีเอช โดยเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีในสภาวะกรดที่ค่าพีเอช 4 และในสภาวะเบส ที่ค่าพีเอช 13 ปรากฏยอดพีคที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตรของเฟสสีแดงจากการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสง

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์ พบว่ายังมีประเด็นที่สามารถนำไปศึกษาต่อเพิ่มเติมได้ ดังนี้

1. ศึกษาถึงผลของปริมาณอนุภาคนาโนซิลิกาต่อการประกอบตัวของวัสดุเชิงประกอบ และพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อสิ่งกระตุ้นภายนอก
2. ศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์เมื่อได้รับการกระตุ้นจากสิ่งกระตุ้นภายนอกอื่นๆ เช่น ตัวทำละลายอินทรีย์ และ สารลดแรงตึงผิว
4. ศึกษาถึงความสามารถในการยึดติด การแพร่ และการทนต่อการขัดถูของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/โลหะออกไซด์

บรรณานุกรม

1. Sun, X., Chen, T., Huang, S., Li, L., and Peng, H. (2010). Chromatic polydiacetylene with novel sensitivity. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4244-4257.
2. Ahn, D.J., Lee, S., and Kim, J.-M. (2009). Rational Design of Conjugated Polymer Supramolecules with Tunable Colorimetric Responses. *Advanced Functional Materials*, 19(10), 1483-1496.
3. Traiphol, N., Chanakul, A., Kamphan, A., and Traiphol, R. (2017). Role of Zn^{2+} ion on the formation of reversible thermochromic polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites. *In Thin Solid Films*, 622, 122-129.
4. Yiamsawas, D., Boonpavanitchakul, K., and Kangwansupamonkon, W. (2011). Optimization of experimental parameters based on the Taguchi robust design for the formation of zinc oxide nanocrystals by solvothermal method. *Materials Research Bulletin*, 46(5), 639-642.
5. Wu, A., Beck, C., Ying, Y., Federici, J., and Iqbal, Z. (2013). Thermochromism in Polydiacetylene-ZnO Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(38), 19593-19600.
6. Champaiboon, T., Tumcharern, G., Potisatityuenyong, A., Wacharasindhu, S., and Sukwattanasinitt, M. (2009). A polydiacetylene multilayer film for naked eye detection of aromatic compounds. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 139(2), 532-537.
7. Wu, A., Gu, Y., Tian, H., Federici, J.F., and Iqbal, Z. (2014). Effect of alkyl chain length on chemical sensing of polydiacetylene and polydiacetylene/ZnO nanocomposites. *Colloid & Polymer Science*, 292 (12), 3137-3146.
8. Kew, S.-J. and Elizabeth A. (2006). pH response of carboxy-terminated colorimetric polydiacetylene vesicles. *Analytical chemistry* 78(7), 2231-2238.
9. Traiphol, N., Rungruangviriyaya, N., Potai, R., and Traiphol, R. (2011). Stable polydiacetylene/ZnO nanocomposites with two-steps reversible and irreversible thermochromism: The influence of strong surface anchoring. *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 481-489.

10. Chanakul, A., Traiphol, N., Faisadcha, K., and Traiphol, R. (2014). Dual colorimetric response of polydiacetylene/Zinc oxide nanocomposites to low and high pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 418, 43-51.
11. Su, Y.-l. (2006). Preparation of polydiacetylene/silica nanocomposite for use as a chemosensor. *Reactive and Functional Polymers*, 66, 967-973.
12. Kumar, A. and Dixit, C.K. (2017). Methods for characterization of nanoparticles. in Nimesh, S., Chandra, R., and Gupta, N. (eds.). *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, 43-58
13. Ross Hallett, F. (1994). Particle size analysis by dynamic light scattering. *Food Research International*, 27(2), 195-198.
14. Passos, L.C., Marieta, M.F.S., and Saraiva, M.L. (2019). Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. *Measurement*, 135, 896-904.
15. Salman, S.R. (2017). Electronic Spectroscopy, Study of Chemical Reactions. in Lindon, J.C., Tranter, G.E., and Koppenaal, D.W. (eds.). *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, 470-475.
16. Venkatachalam, S. (2016). Ultraviolet and visible spectroscopy studies of nanofillers and their polymer nanocomposites. in Thomas, S., Rouxel, D., and Ponnamma, D. (eds.). *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, 130-157.
17. Valamehr, B., Jonas, S.J., Polleux, J., Qiao, R., Guo, S., Stiles, B., Gschweng, E.H. (2008). Hydrophobic surfaces for enhanced differentiation of embryonic stem cell-derived embryoid bodies. *Proc Natl Acad Sci USA*, 105, 14459-14464.
18. Chanakul, A., Traiphol, N., and Traiphol, R. (2013). Controlling the reversible thermochromism of polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites by varying alkyl chain length. *Journal of Colloid And Interface Science* 389(1), 106-114.
19. Goh, P.S., Ismail, A.F., and Ng, B.C. (2017). Raman Spectroscopy. in Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., and Oatley-Radcliffe, D. (eds.). *Membrane Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, 31-46.
20. Lewandowska, R. (2010). Analysis of Nanomaterials. in Buschow, K.H.J., et al. (eds.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1-6.
21. Singh, A.K. (2016). Experimental Methodologies for the Characterization of

- Nanoparticles. in Singh, A.K. (ed.). *Engineered Nanoparticles*, 125-170.
22. Wolverson, D. (2008). Raman spectroscopy. in Lamberti, C. (ed.). *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures*, 249-288.
 23. Anothai, K., Nipaphat, C., and Rakchart, T. (2016). Fine tuning the colorimetric response to thermal and chemical stimuli of polydiacetylene vesicles by using various alcohols as additives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 489, 103-112.
 24. Zevin, L.S. and Kimmel, G. (2012). Quantitative X-ray diffractometry. *Springer Science & Business Media*.
 25. Ruttayapon, P., Kunruethai, F., Rakchart, T., and Nisanart, T. (2018). Controllable thermochromic and phase transition behaviors of polydiacetylene/zinc(II) ion/zinc oxide nanocomposites via photopolymerization: An insight into the molecular level. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 555, 27-36.
 26. In Sung, P., Hye Jin, P., Woomin, J., Jihye, N., Youngjong, K., Kayeong, S., Jong-Man, K. (2016). Low Temperature Thermochromic Polydiacetylenes: Design, Colorimetric Properties, and Nanofiber Formation. *Macromolecules*, 49(4), 1270-1278.
 27. Xin, H., Siguang, J., and Minghua, L. (2005). Metal Ion Modulated Organization and Function of the Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Diacetylene: Photopolymerization, Thermochromism, and Supramolecular Chirality. *J. Phys. Chem. B*, 109(1), 114-119.
 28. Chanachon, K., Rakchart, T., and Nisanart, T. Preparation and Thermochromism of Polydiacetylene/Zinc(II)ion/Silica Nanocomposite.
 29. Simon J., K. and Elizabeth A.H., H. (2006). pH response of carboxy-terminated colorimetric polydiacetylene vesicles. *Analytical Chemistry*, 78(7), 2231-2238.
 30. Sekhar, C., Sudip, S., D.Bhattacharjee, S., and Arshad, H. (2018). Polydiacetylene (PDA) Film: A unique sensing element. *Materials today : proceedings*, 5(1), 2367-2372.
 31. Yevgeniy, L., Alexander, U., Olga, S., Baruch, H., Amir, B., and Yuval, G. (2010).

Phase transition kinetics in Langmuir and spin-coated polydiacetylene films.
Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 713-722.


32. Lei, Y. and Shaw Ling, H. (2012). A Spectroscopic Analysis of the Role of Side Chains in Controlling Thermochromic Transitions in Polydiacetylenes.
Macromolecules, 45(1), 420–429.



ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

สมบัติทั่วไปและโครงสร้างทางเคมีของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย
ตารางที่ ก-1 สมบัติทั่วไปของ 10,12-เพนตะโคเซไดอินอิกแอซิด

ชื่อสารเคมี	10,12-Pentacosadiynoic acid Pentacosa-10,12-diynoic acid PCDA
สูตรเคมี C ₂₅ H ₄₂ O ₂	C ₂₅ H ₄₂ O ₂
โครงสร้าง	
น้ำหนักโมเลกุล	374.60 g/mol
จุดหลอมเหลว	65 °C
CAS Number	66990-32-7

ตารางที่ ก-2 สมบัติทั่วไปของซิงก์แอซีเทต

ชื่อสารเคมี	Zinc acetate Zinc diacetate dihydrate
สูตรเคมี	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂
น้ำหนักโมเลกุล	183.48 g/mol
จุดหลอมเหลว	237 °C
CAS Number	557-34-6 5970-45-6

ตารางที่ ก-3 สมบัติทั่วไปของซิลิกา

ชื่อสารเคมี	Silica Silicon Dioxide
สูตรเคมี	SiO ₂
เฟสผลึก (ที่ใช้ในงานวิจัยนี้)	Amorphous
ค่าพีเอช	10.47
น้ำหนักโมเลกุล	60.084 g/mol
จุดหลอมเหลว	1,710°C
CAS Number	7631-86-9

ตารางที่ ก-4 สมบัติทั่วไปของซิงก์ออกไซด์

ชื่อสารเคมี	Zinc oxide
สูตรเคมี	ZnO
เฟสผลึก (ที่ใช้ในงานวิจัยนี้)	Zincite (Hexagonal)
น้ำหนักโมเลกุล	81.39 g/mol
จุดหลอมเหลว	1975 °C
ความหนาแน่น	5.61 g/cm ³
CAS Number	1314-13-2

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล นางสาวจิตาภา แสงวารินทร์
วัน เดือน ปี เกิด 03 กันยายน 2539
สถานที่เกิด กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเทคโนโลยีวิศวกรรมเครื่องกล
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้า
พระนครเหนือ ปีการศึกษา 2562
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2564
ที่อยู่ปัจจุบัน 1413/15 ถนนพหลโยธิน แขวงเสนานิคม เขตจตุจักร 10900
ผลงานตีพิมพ์ เรื่อง (Title) : Thermochromism of Polydiacetylene/Zn²⁺/Zinc
Oxide Nanocomposites:
Effects of Zinc Oxide Morphology
Proceeding Book : Proceeding of The International Polymer
Conference of Thailand (PCT 11 Conference) Page 73-78
ชื่อการประชุมวิชาการ (Conference) : The International Polymer
Conference of Thailand (PCT 11 Conference)
วันที่ (Date) : 2 กรกฎาคม 2564