

การเตรียมและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิก
ลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION AND COLORIMETRIC RESPONSE OF POLYDIACETYLENE/ZINC OXIDE
NANOCRYSTAL NANOCOMPOSITES



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 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/พอลิกลานาโนซิงก์ออกไซด์
โดย	น.ส.ณัฐกานต์ ประกอบแก้ว
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.นิตานาถ ไตรผล
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.รักชาติ ไตรผล

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

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

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ประณัฐ โทธิยะราช)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิตานาถ ไตรผล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.รักชาติ ไตรผล)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร์ ชวศิริ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.น้ำผึ้ง ผังไพบูลย์)

ณัฐกานต์ ประกอบแก้ว : การเตรียมและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์. (PREPARATION AND COLORIMETRIC RESPONSE OF POLYDIACETYLENE/ZINC OXIDE NANOCRYSTAL NANOCOMPOSITES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : รศ. ดร.นิศานาถ ไตรผล, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร. รักษชาติ ไตรผล

งานวิจัยนี้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ ในการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ จากซิงก์แอซีเตตไฮเดรตและเทตระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทะไฮเดรต โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 1 ถึง 2880 นาที พบว่าจะได้ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาค 2 ถึง 6 นาโนเมตร จากนั้นนำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ โดยใช้ 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) เป็นไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ และทำการทดสอบสมบัติการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-เบส และการเติมกรด/เบสอินทรีย์ จากการศึกษาพบว่า พอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์เกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นม่วงที่อุณหภูมิต่ำกว่าพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ออกไซด์(65 นาโนเมตร) ที่มีการศึกษามาก่อนหน้านี้ โดยพอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์เกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิ 65 ถึง 70 องศาเซลเซียส และเป็นการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ ในขณะที่พอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ออกไซด์(65 นาโนเมตร) เกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และพบว่า พอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ มีความไวในการตอบสนองต่อกรดไฮโดรคลอริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ กรดซาลิซิลิก และออกทิลเอมีน สูงกว่าอีกด้วย ซึ่งจากการวิเคราะห์โครงสร้างบ่งชี้ว่า สายโซ่หลักคอนจูเกตของพอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์มีความอ่อนคลายมากกว่า และปฏิสัมพันธ์ออร์บิทัลระหว่างส่วนหัวของพอลิไดอะเซทิลีนและพื้นผิวอนุภาคซิงก์ออกไซด์มีความแข็งแรงน้อยกว่า ดังนั้นพอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์จึงถูกรบกวนจากสิ่งแวดล้อมภายนอกได้ในระดับที่สูงกว่าพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์ออกไซด์(65 นาโนเมตร)

สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	ลายมือชื่อนิสิต
ปีการศึกษา	2562	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
		ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

6072167723 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: zinc oxide nanocrystal, nanocomposite, polydiacetylene, colorimetric response

Natthakan Prakobkaew : PREPARATION AND COLORIMETRIC RESPONSE OF POLYDIACETYLENE/ZINC OXIDE NANOCRYSTAL NANOCOMPOSITES. Advisor: Assoc. Prof. Dr. NISANART TRAIIPHOL Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Rakchart Traiphol

This research studies the synthesis of zinc oxide (ZnO) nanocrystals and preparation of polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO nanocrystal nanocomposite. The ZnO nanocrystals synthesized from zinc acetate dehydrate and tetramethyl ammonium hydroxide pentahydrate at various reaction times from 1-2880 min exhibit particle size of 2-6 nm. Then polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO nanocrystal are prepared using 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) as a monomer. Colorimetric responses of polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO nanocrystals to temperature, pH and organic acid/base are investigated. The results show that polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO nanocrystals change color from blue to purple at lower temperature than that of the previous studied polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO(65 nm). While polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO nanocrystals exhibit reversible color transition at 65-70 °C, polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO(65 nm) change color at 80 °C. Also, polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO nanocrystals show higher sensitivity to hydrochloric acid, sodium hydroxide, salicylic acid and octylamine. Structural analysis indicates relaxation of conjugated backbone and decreasing in strength of ionic interactions between polydiacetylene headgroup and ZnO surface in polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO nanocrystals. Therefore, polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO nanocrystals are disturbed by external stimuli at higher degree than polydiacetylene/Zn²⁺/ZnO(65 nm).

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature

Academic Year: 2019 Advisor's Signature
Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ต้องขอขอบพระคุณ ความช่วยเหลือในด้านวิชาการ การดำเนินการวิจัยและความช่วยเหลือด้านอื่นๆ จากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ดังนี้

รองศาสตราจารย์ดร.นิตานาถ ไตรผลและรองศาสตราจารย์ดร.รักชาติ ไตรผล สำหรับความรู้ คำปรึกษาและแนวทางการดำเนินงานวิจัย แนวทางการแก้ไขปัญหา ความช่วยเหลือและให้กำลังใจมา โดยตลอด

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน สำหรับคำแนะนำ ข้อชี้แนะ รวมทั้งการตรวจแก้ไข รูปเล่มวิทยานิพนธ์ ทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการศึกษาของภาควิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและทุนจุฬา นาโนเทค

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่และบุคลากรทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการดำเนินงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ขอขอบคุณเพื่อน พี่ น้อง รวมทั้งสมาชิกในกลุ่มวิจัยที่ให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษา และเป็นกำลังใจให้กันในการทำงานวิจัยในระหว่างการศึกษาระดับปริญญาโทนี้อย่างดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณสมาชิกทุกคนในครอบครัว ซึ่งเป็นกำลังใจสำคัญที่ทำให้ประสบความสำเร็จ ให้ความสนับสนุนและความเข้าใจตลอดมา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ณัฐกานต์ ประกอบแก้ว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ฌ
สารบัญตาราง.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 พอลิไดแอเซทิลีน	3
2.2 วัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์ออกไซด์	4
2.3 วัสดุนาโน (Nanomaterial).....	11
2.4 เทคนิคและหลักการที่ใช้ในการวิเคราะห์	16
2.4.1 เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี	16
2.4.2 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	17
2.4.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	18
2.4.5 การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายอนุภาค.....	19
2.4.6 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน.....	20

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	21
3.1 สารเคมีและเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย	21
3.2 วิธีการเตรียมผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และตรวจสอบลักษณะเฉพาะ	22
3.3 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์.....	23
3.4 การศึกษาสมบัติและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์	23
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	27
4.1 ศึกษาการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และตรวจสอบลักษณะเฉพาะ.....	27
4.2 ศึกษาการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และตรวจสอบลักษณะเฉพาะ	30
4.2.1 สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์(II)ไอออน/ซิงก์ออกไซด์	30
4.2.2 การวิเคราะห์รูปร่าง ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์(II)ไอออน/ซิงก์ออกไซด์.....	31
4.2.3 โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบ.....	32
4.3 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิ.....	39
4.4 การตอบสนองต่อกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์	48
4.5 การตอบสนองต่อกรดซัลฟิวริกและออกทิลเอมีน.....	52
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	59
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	59
5.1.1 การศึกษาการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดแอเซทิลีน.....	59
5.1.2 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิและกรดเบส.....	60
5.2 ข้อเสนอแนะ	60
บรรณานุกรม.....	61

ภาคผนวก.....	68
ประวัติผู้เขียน.....	75



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1 แสดงการเกิดพอลิไดแอเซทิลีน	3
รูปที่ 2.2 แสดงการตอบสนองโดยเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีน	4
รูปที่ 2.3 แสดง (a) ภาพ TEM แสดงขนาดของอนุภาค ZnO (b) การกระจายอนุภาคของ PDA บริสุทธิ์และpoly(PCDA)/ZnO และ (c) ภาพ SEM ของ poly(PCDA)/ZnO.....	5
รูปที่ 2. 4 แสดงการตอบสนองต่อสีของฟิล์ม poly(PCDA)/ZnO ที่เตรียมจากตัวกลาง PVC เมื่อเพิ่ม อุณหภูมิ	5
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของ (a) PDA บริสุทธิ์ (b) poly(PCDA)/ZnO เปรียบเทียบเมื่อเติมอนุภาค ZnO ลงในโครงสร้าง PDA	6
รูปที่ 2.6 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของ PDA และวัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO ที่เตรียมจาก มอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลแตกต่างกัน	7
รูปที่ 2.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเพื่อศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของ PDA และวัสดุ เชิงประกอบ PDA/ZnO ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลแตกต่างกัน	7
รูปที่ 2.8 การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของสารละลาย (a) poly(TCDA) (b) poly(PCDA)/ZnO (c) poly(TCDA)/ZnO (d) poly(HDDA)/ZnO ที่ค่า pH ต่างๆ.....	8
รูปที่ 2.9 กลไกการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของกรดเบส.....	8
รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างของกรดอินทรีย์ที่มีผลต่อการตอบสนองการเปลี่ยนสีของ PDA/ZnO	9
รูปที่ 2.11 แสดงการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุตรวจวัดแบบกระดาษ poly(TCDA) และ poly(HDDA)/ZnO โดยทำการตรวจวัดเพนทิลเอมีนในน้ำนมและโกลูอิน.....	10
รูปที่ 2.12 แสดงการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของ PCDA/ZnO ใน (a) 1,2 Dichlorobenzene (b) hexanol และ (c) น้ำ.....	11
รูปที่ 2.13 แสดงช่องว่างระหว่างพลังงานที่เพิ่มทำให้ขนาดอนุภาคลดลง.....	13
รูปที่ 2.14 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของ CdSe QDs ที่มีขนาดอยู่ระหว่าง 1 ถึง 10 นาโนเมตร. 13	
รูปที่ 2.15 (a) CdSe/ZnS core/shell QDs ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน คายแสงที่ความยาวคลื่น ต่างกัน(b) ค่า Bandgap energy เพิ่ม เมื่อขนาดอนุภาคลดลง (c) สเปกตรากการดูดกลืนแสง (บน) และ คายแสง (ล่าง) ของCdSe QDs	15

รูปที่ 2.16 การเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของ ZnO เนื่องจาก quantum confinement effect.....	15
รูปที่ 2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD-pattern) ของ poly(PCDA)/ZnO.....	19
รูปที่ 2.18 แสดงวิธีการวิเคราะห์เทคนิค Dynamic light scattering	20
รูปที่ 3.19 แผนผังการเตรียมและศึกษาสมบัติและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์.....	26
รูปที่ 4.1 สเปกตราดูดกลืนแสงของซิงก์ออกไซด์ที่เวลาต่างๆ.....	27
รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคซิงก์ออกไซด์เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที (บน) และ 2880 นาที (ล่าง)	29
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO เมื่อใช้ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากในการทำปฏิกิริยา 1 นาที (บน) และ 2880 นาที (ล่าง).....	31
รูปที่ 4.4 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO.....	32
รูปที่ 4.5 รามานสเปกตราสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบในเฟสสีน้ำเงินที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 6.1 และ 65 นาโนเมตร.....	33
รูปที่ 4.6 รามานสเปกตราสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบในเฟสสีแดงที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 6.1 และ 65 นาโนเมตร.....	33
รูปที่ 4.7 อินฟราเรดสเปกตร้าของซิงก์อะซิเตตและเทตระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทะไฮเดรต	36
รูปที่ 4.8 อินฟราเรดสเปกตร้าเฟสสีน้ำเงินของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร	36
รูปที่ 4.9 อินฟราเรดสเปกตร้าเฟสสีแดงของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6,3.6,4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร.....	37
รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบเฟสสีน้ำเงินที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร.....	38
รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบเฟสสีแดงที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร.....	39

รูปที่ 4.12 สเปกตรากการดูดกลืนแสงเพื่อศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารแขวนลอย วัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6,3.6,4.3 และ 6.1 นาโนเมตร	40
รูปที่ 4.13 แสดงพฤติกรรมการตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจาก ซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร.....	40
รูปที่ 4.14 สเปกตรากการดูดกลืนแสงเริ่มต้นและหลังจากการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิ ของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6,3.6,4.3 และ 6.1 นาโนเมตร	43
รูปที่ 4.15 (ซ้าย) ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) และ (ขวา) ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอย วัสดุเชิงประกอบของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร	44
รูปที่ 4.16 ภาพถ่ายแสดงการเปลี่ยนสีและผันกลับสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจาก ซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร	45
รูปที่ 4.17 สเปกตรากการดูดกลืนแสงเพื่อศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อกรดไฮโดรคลอริกของสาร แขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร 48	
รูปที่ 4.18 ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อทดสอบกับกรดไฮโดรคลอริก การเปลี่ยนแปลง ในช่วงความเข้มข้น 0-10 มิลลิโมลาร์ แสดงในรูปด้านขวา.....	50
รูปที่ 4.19 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์	50
รูปที่ 4.20 ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อทดสอบกับกรดโซเดียมไฮดรอกไซด์ การ เปลี่ยนแปลงในช่วงความเข้มข้น 0-600 มิลลิโมลาร์ แสดงในรูปด้านขวา.....	51
รูปที่ 4.21 กลไกการเปลี่ยนสีต่อกรดและเบสของวัสดุเชิงประกอบ.....	52
รูปที่ 4.22 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อเติมกรดซาลิซิลิก	53

รูปที่ 4.23 ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์
ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อทดสอบกับกรดซาลิซิลิกการเปลี่ยนแปลงในช่วง
ความเข้มข้น 0-10 มิลลิโมลาร์ แสดงในรูปด้านขวา..... 55

รูปที่ 4.24 สเปกตรารการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์
ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อเติมออกทิลเอมีน..... 56

รูปที่ 4.25 แสดงพฤติกรรมกราฟตอบสนองต่อออกทิลเอมีนของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่
เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6,3.6,4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร..... 56

รูปที่ 4.26 ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์
ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อทดสอบกับออกทิลเอมีน..... 58



สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 แสดงหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมของ poly(PCDA)/ZnO.....	17
ตารางที่ 2.2 แสดงเลขคลื่นของฟังก์ชันที่ปรากฏที่รามานสเปกตรัมของ poly(PCDA)/ZnO	18
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	21
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย	22
ตารางที่ 4.1 ค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ...	29
ตารางที่ 4.2 เลขคลื่นของพิกะหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลไคน์ (C≡C) ของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO	34
ตารางที่ 4.3 เลขคลื่นหมู่ฟังก์ชัน ของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO เฟสสีน้ำเงิน	37
ตารางที่ 4.4 เลขคลื่นหมู่ฟังก์ชัน ของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn ²⁺ /ZnO เฟสสีแดง.....	37
ตารางที่ 4.5 ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้างของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบเฟสสีน้ำเงินและแดงที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6,3.6,4.3 และ 6.1 นาโนเมตร	39

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

พอลิไดออกซีทิลีน เป็นสารที่มีศักยภาพในงานด้านการตรวจวัดที่เป็นอย่างมาก เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นในการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสี ซึ่งสามารถเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงเมื่อถูกกระตุ้นด้วยสิ่งเร้าภายนอก เช่น อุณหภูมิ ความเป็นกรดเบส ตัวทำละลายอินทรีย์ เป็นต้น ซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า โดยไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือที่ยุ่งยากซับซ้อน และวิธีการเตรียมสารได้สารค่อนข้างบริสุทธิ์ และเตรียมง่าย โดยสามารถเตรียมได้ในตัวกลางน้ำ และใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ในการพอลิเมอไรเซชันโดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทำ ด้วยเหตุนี้พอลิไดออกซีทิลีนจึงเป็นที่สนใจอย่างกว้างขวางในการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดตามความเหมาะสมในการใช้งาน

เนื่องจาก คุณสมบัติที่โดดเด่นของพอลิไดออกซีทิลีน ทำให้มีผู้สนใจพัฒนาพอลิไดออกซีทิลีนให้มีความหลากหลายในการใช้งานมากขึ้น ได้แก่ การดัดแปลงโครงสร้างของพอลิไดออกซีทิลีน แต่ขั้นตอนกระบวนการทำค่อนข้างซับซ้อน ใช้เวลานาน อาจต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เสียค่าใช้จ่ายมากขึ้น และพัฒนาต่อได้ยากในเชิงอุตสาหกรรม วิธีหนึ่งในการพัฒนาสารกลุ่มนี้คือการเติมอนุภาคระดับนาโนเมตรของซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เข้าไปในโครงสร้างของ PDA ทำให้ได้วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกซีทิลีน/ซิงก์ออกไซด์ (PDA/ZnO nanocomposite) ที่มีสมบัติในการตอบสนองโดยการเปลี่ยนแปลงสีแตกต่างจาก PDA บริสุทธิ์ โดย PDA บริสุทธิ์เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับ ในขณะที่วัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO จะเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิสูงขึ้นและเป็นการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ เนื่องจากเกิดปฏิสัมพันธ์ระหว่างหมู่คาร์บอกซิเลต ($-COO^-$) ของพอลิไดออกซีทิลีนกับซิงก์ไอออน ทำให้เกิดการยึดเกาะที่แข็งแรงมากขึ้นบริเวณผิวของซิงก์ออกไซด์กับส่วนหัวของพอลิไดออกซีทิลีน นอกจากนี้ PDA/ZnO ยังสามารถเปลี่ยนสีได้กับทั้งกรดและเบส ในขณะที่ PDA เปลี่ยนสีน้ำเงินเป็นแดงในสถานะที่เป็นเบสเท่านั้น โดยในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการใช้มอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกันเพื่อตรวจวัดกรดหรือเบสอินทรีย์ชนิดเดียวกัน ซึ่งสามารถตรวจวัดกรดเบสอินทรีย์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าสามารถนำ PDA/ZnO มาเป็นตัวตรวจวัดเพื่อจำแนกชนิดของกรดเบสอินทรีย์ได้ นอกจากนี้ยังสามารถเตรียมฟิล์ม PDA/ZnO และทำการวิเคราะห์ชนิดของกรดเบสอินทรีย์ในตัวกลางอื่นๆ เช่น น้ำนม โทลูอีน เป็นต้น PDA/ZnO ยังสามารถเตรียมในตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆได้ แสดงว่า PDA/ZnO มีความเสถียรค่อนข้างสูงต่อตัวทำละลายอินทรีย์ และมีการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของ PDA/ZnO ใกล้เคียงกับการเตรียม PDA/ZnO ในน้ำอีกด้วย ซึ่งทำให้

สามารถนำวัสดุเชิงประกอบไปผสมกับเมทริกซ์อื่นๆ เช่น Polyvinylchloride (PVC) เพื่อขึ้นรูปฟิล์ม และพัฒนาต่อตามการใช้งานให้เหมาะสม

ในงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะปรับเปลี่ยนขนาดของ ZnO ที่ใช้ในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ ให้อยู่ในช่วงผลึกนาโน ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมาซึ่งใช้ ZnO ที่มีขนาดประมาณ 65 นาโนเมตร และศึกษาผลของการใช้ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ต่อการจัดเรียงตัวและสมบัติการตอบสนองโดยการ เปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ โดยในงานวิจัยนี้จะสังเคราะห์ ผลึกนาโน ZnO จากสารตั้งต้น คือ ซิงก์ แอซีเตต ($\text{Zinc acetate, Zn(CH}_3\text{CO}_2)$) และเททระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทะไฮเดรต (tetramethyl ammonium hydroxide pentahydrate, $\text{N(CH}_3)_4\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งเป็นวิธีการเตรียม ที่ง่าย เมื่อเทียบกับการเตรียมด้วยวิธีอื่น และได้ ZnO ในรูปแบบควอนตัมดอทหรือผลึกนาโน จากนั้น นำมาเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบ เนื่องจาก ZnO มีขนาดเล็กกว่าในงานวิจัยที่ผ่านมาค่อนข้างมาก ทำให้คาดได้ว่า จะเกิดความแตกต่างในการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างอย่างชัดเจน และส่งผลต่อ พฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-เบส เมื่อเติมกรดและเบสอินทรีย์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์สำหรับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐาน พอลิไธโอเอซีทีลิน
2. ศึกษาสมบัติการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิ ไธโอเอซีทีลินที่เตรียมด้วยผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ต่ออุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส และ กรด/เบส อินทรีย์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโน เมตรฐานพอลิไธโอเอซีทีลิน ศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสง ขนาดและรูปร่าง รวมถึงการกระจาย ขนาดอนุภาคของผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไธโอเอซีทีลิน
2. ศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของของสารแขวนลอยและฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ ระดับนาโนเมตรพอลิไธโอเอซีทีลิน/ผลึกซิงก์ออกไซด์ และหาค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี
3. ศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่อกรดเบสของของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไธ โอเอซีทีลิน/ผลึกซิงก์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ และหาค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี

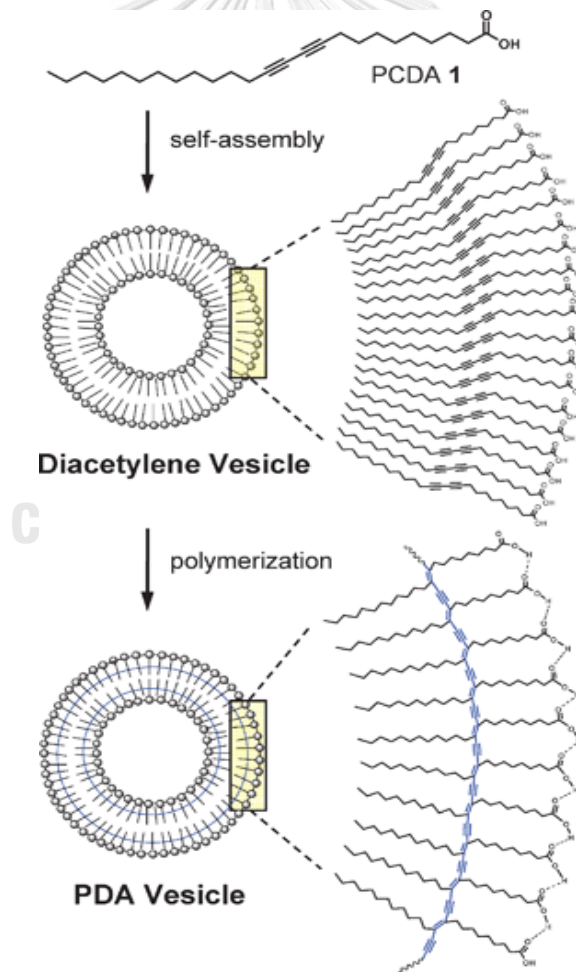
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไธโอเอซีทีลิน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีการ ตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีที่สามารถควบคุมได้ตามความต้องการใช้งาน

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

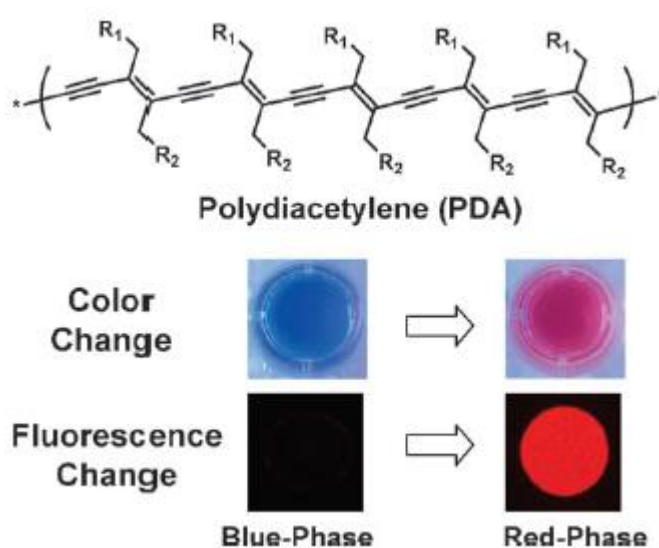
2.1 พอลิไดแอเซทิลีน

พอลิไดแอเซทิลีน (polydiacetylene, PDA) เป็นคอนจูเกตพอลิเมอร์[1] สังเคราะห์ได้จาก ไดแอซีทิลีนมอนอเมอร์ ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ส่วนหัวที่มีขั้ว (hydrophilic head) และส่วนหางที่ไม่มีขั้ว (hydrophobic tail) เมื่อกระจายตัวในน้ำจะมีการจัดเรียงตัว (self-assembly) เป็นเวสิเคิลแบบสองชั้น (bilayer vesicle) เมื่อฉายแสงยูวีจะเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบเติม (1,4 addition polymerization)[2] เป็น พอลิไดแอซีทิลีน ซึ่งเป็นสารแขวนลอยสีน้ำเงินเข้ม โดยจะมีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นพันธะคู่และพันธะสามสลับพันธะเดี่ยว ซึ่งมีสมบัติทางไฟฟ้า เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron delocalized) ภายในสายโซ่



รูปที่ 2.1 แสดงการเกิดพอลิไดแอเซทิลีน[3]

พอลิไดแอซีทิลีนมีคุณสมบัติเด่น คือ สามารถเปลี่ยนสีจากน้ำเงินซึ่งจะมีค่าการดูดกลืนสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรเป็นแดงซึ่งมีค่าการดูดกลืนสูงสุดที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร เมื่อถูกกระตุ้นด้วยสิ่งเร้าภายนอก[4, 5] เช่น ความเป็นกรดเบส[6-9] อุณหภูมิ[10-16] ตัวทำละลายอินทรีย์[4, 13, 17-20] เป็นต้น ซึ่งมีข้อดีคือสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า ไม่ต้องใช้เครื่องมือในการตรวจวัดที่ยุ่งยากซับซ้อน และสามารถเตรียมได้ง่ายในตัวกลางน้ำ รวมทั้งปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ เซชันไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) [1, 17]สารที่ได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง นอกจากนี้ PDA จะแสดงสมบัติฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) เมื่ออยู่ในสถานะที่เป็นสีแดง ด้วยสมบัติเด่นดังกล่าวจึงนิยมนำไปพัฒนาเป็นตัวตรวจวัด (sensor)[10]



รูปที่ 2.2 แสดงการตอบสนองโดยเปลี่ยนสีของพอลิไดแอซีทิลีน[3]

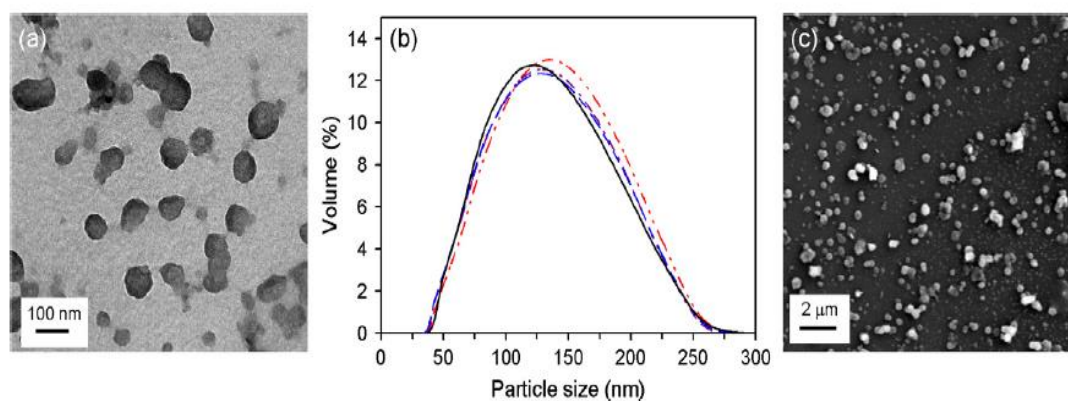
2.2 วัสดุเชิงประกอบพอลิไดแอซีทิลีน/ซิงก์ออกไซด์ พยายาม

เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นของพอลิไดแอซีทิลีน ทำให้มีผู้สนใจพัฒนาพอลิไดแอซีทิลีนให้มีความหลากหลายต่อการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีมากขึ้น ได้แก่ การดัดแปลงโครงสร้างของพอลิไดแอซีทิลีน[14] แต่ขั้นตอนกระบวนการทำค่อนข้างซับซ้อน ใช้เวลานาน และพัฒนาต่อได้ยากในเชิงอุตสาหกรรม อีกวิธีหนึ่งในการพัฒนาสารกลุ่มนี้คือการเติมอนุภาคระดับนาโนเมตรของซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เข้าไปในโครงสร้างของ PDA[12] ทำให้ได้วัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอซีทิลีน/ซิงก์ออกไซด์ (PDA/ZnO nanocomposite) ซึ่งมีข้อดีคือ ได้สารที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ วิธีการทำง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน โดย PDA/ZnO ที่ได้มีสมบัติในการตอบสนองโดยการเปลี่ยนแปลงสีแตกต่างจาก PDA บริสุทธิ์ โดยวัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO จะเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิสูงขึ้นและเป็นการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้[21] นอกจากนี้ยังสามารถเปลี่ยนสีได้กับทั้งกรดและเบส[6] ในขณะที่ PDA บริสุทธิ์เกิดการเปลี่ยนสีแบบไม่ผันกลับเมื่อได้รับความร้อนและเปลี่ยนสีในสถานะที่เป็นเบสเท่านั้น[9, 22]

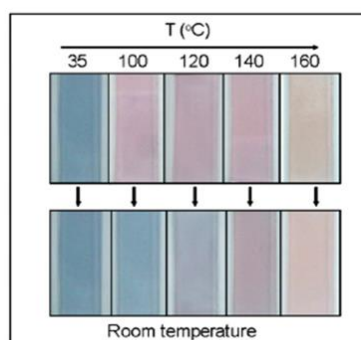
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ. 2011 Traiphol N. และคณะ[21] ได้ศึกษาพฤติกรรมของการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO ต่อการเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยเตรียมวัสดุเชิงประกอบจากมอนอเมอร์ 10,12-Pentacosadiynoic acid (PCDA) และอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดเฉลี่ย 65 นาโนเมตร แสดงดังรูป 2.3 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ พบว่าวัสดุเชิงประกอบเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นม่วงที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส และสามารถเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เมื่อลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง และเมื่อทำซ้ำมากกว่า 10 รอบ ก็พบว่าสามารถเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ แสดงว่าวัสดุเชิงประกอบนี้มีความเสถียรต่ออุณหภูมิมาก

เมื่อเตรียมฟิล์ม poly(PCDA) และ poly(PCDA)/ZnO โดยใช้ poly(vinyl alcohol) เป็นตัวกลาง พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ 35-160 องศาเซลเซียส poly(PCDA)/ZnO เกิดการเปลี่ยนสี 2 ช่วง โดยในช่วงแรกเกิดการเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วงที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และสามารถเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ จากนั้นวัสดุเชิงประกอบจะเปลี่ยนจากสีม่วงเป็นสีแดงที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส จะเป็นการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ แสดงดังรูป 2.4

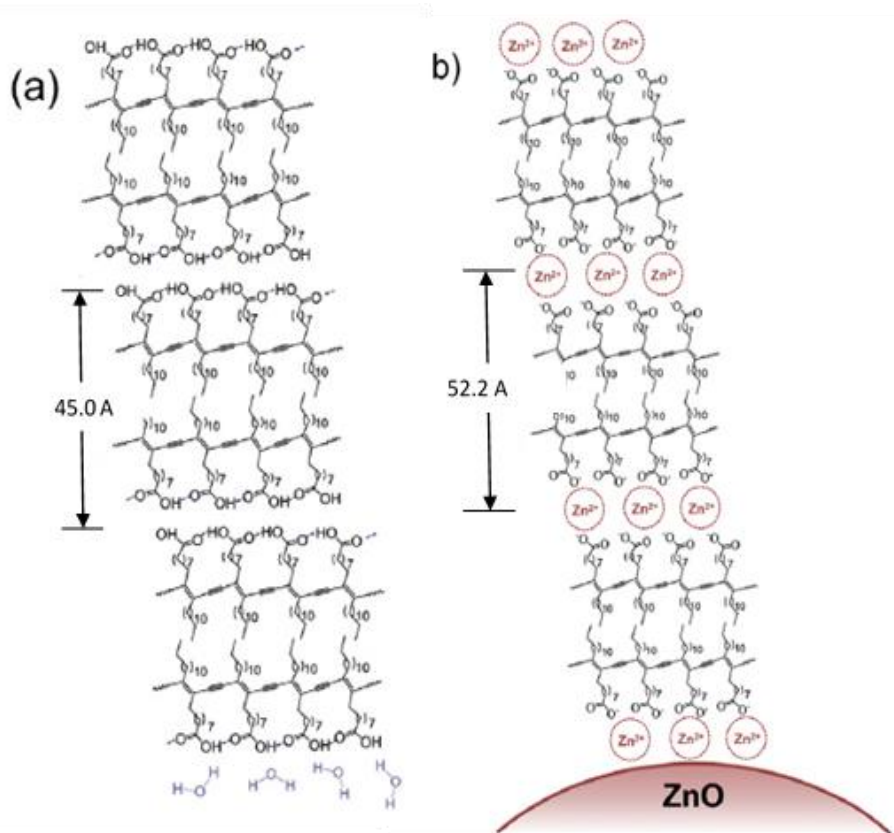


รูปที่ 2.3 แสดง (a) ภาพ TEM แสดงขนาดของอนุภาค ZnO (b) การกระจายอนุภาคของ PDA บริสุทธิ์และ poly(PCDA)/ZnO และ (c) ภาพ SEM ของ poly(PCDA)/ZnO[21]



รูปที่ 2.4 แสดงการตอบสนองต่อสีของฟิล์ม poly(PCDA)/ZnO ที่เตรียมจากตัวกลาง PVC เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ[21]

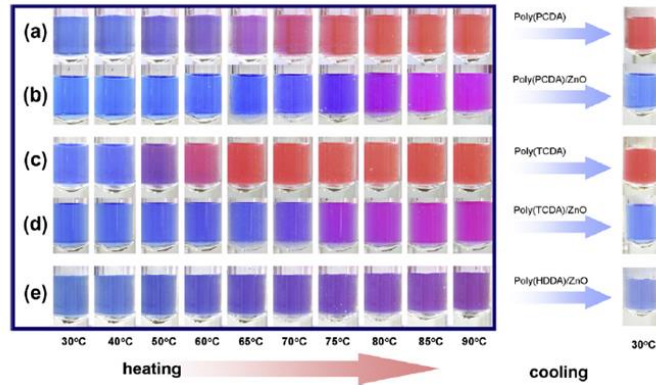
ในปี ค.ศ. 2017 Triphol N. และคณะ [23] ได้ศึกษาการเกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบของ PDA/ZnO โดยใช้มอนอเมอร์ชนิด 10,12-Tricosadiynoic acid (TCDA) และ 10,12-Pentacosadiynoic acid (PCDA) โดยพิสูจน์ได้ว่ามีซิงก์ไอออนจากอนุภาคนาโนของซิงก์ออกไซด์ในสารละลาย และพบการเพิ่มขึ้นของค่า d-spacing ในชั้นของวัสดุเชิงประกอบ บ่งบอกถึงการแทรกตัวของ ZnO ในระหว่างชั้นของ PDA ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดปฏิสัมพันธ์ที่แข็งแรงระหว่างส่วนหัวของ PDA และอนุภาค ZnO และการจัดระเบียบโครงสร้างของ PDA/ZnO ทำให้สามารถตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ แสดงดังรูป 2.5



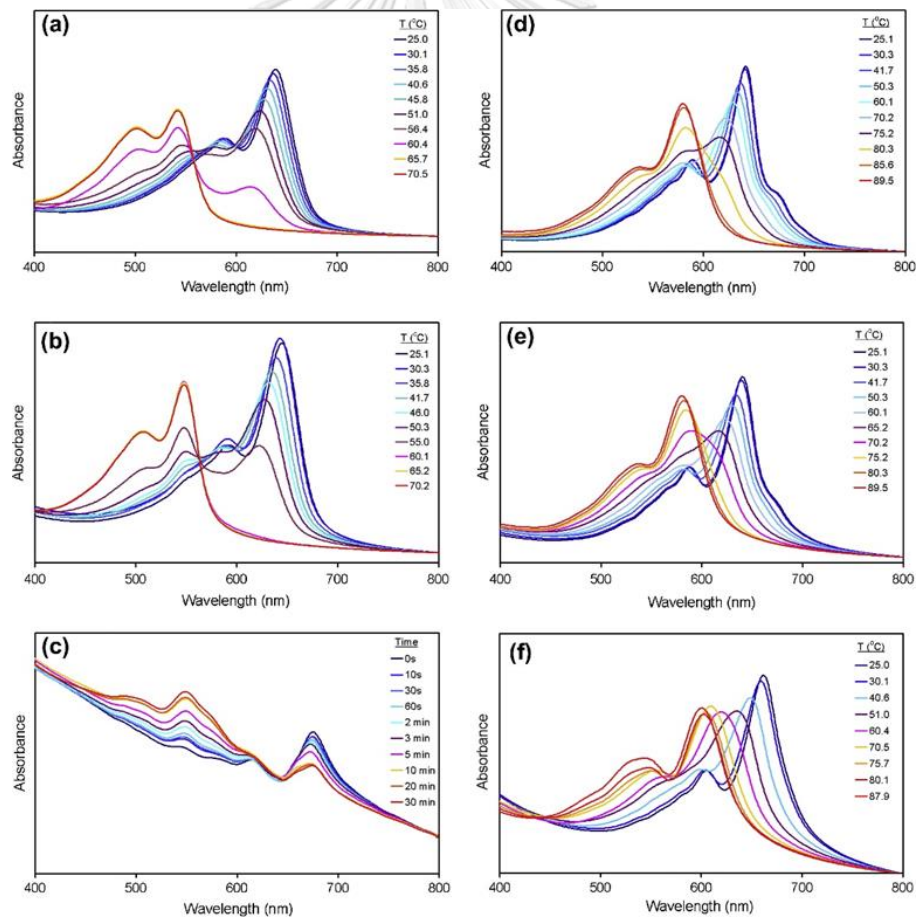
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของ (a) PDA บริสุทธิ์ (b) poly(PCDA)/ZnO เปรียบเทียบเมื่อเติมอนุภาค ZnO ลงในโครงสร้าง PDA[23]

ในปี ค.ศ. 2013, Chanakul A. และคณะ[24] ได้ศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ PDA/ZnO โดยใช้มอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลแตกต่างกัน ได้แก่ HDDA, TCDA และ PCDA พบว่า วัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO มีการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิสูงกว่า PDA บริสุทธิ์และเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ ในขณะที่ PDA บริสุทธิ์จะเกิดการเปลี่ยนสีแบบไม่ผันกลับ ซึ่งอุณหภูมิที่เกิดการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบสามารถควบคุมได้ด้วยวิธีการ

ปรับเปลี่ยนชนิดของมอนอเมอร์ที่ใช้ โดยมอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลสั้นกว่า เมื่อเตรียมเป็น PDA และวัสดุเชิงประกอบจะเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิต่ำกว่า ดังแสดงในรูปที่ 2.6 และ 2.7

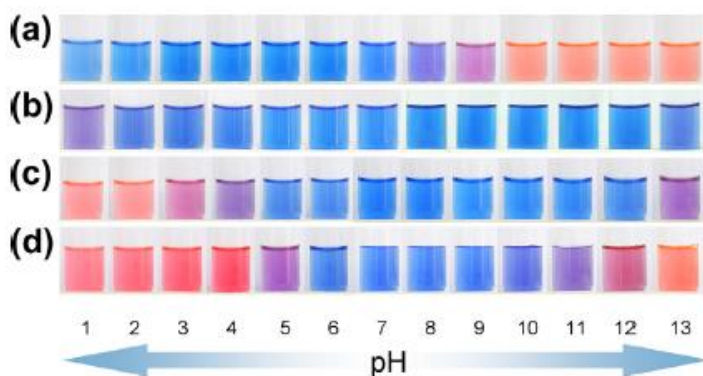


รูปที่ 2.6 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของ PDA และวัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลแตกต่างกัน[24]

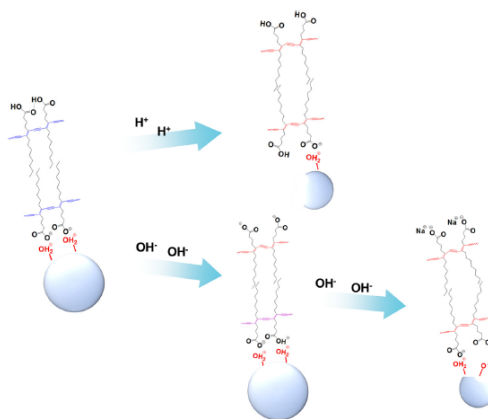


รูปที่ 2.7 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงเพื่อศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของ PDA และวัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลแตกต่างกัน[24]

ในปี ค.ศ. 2014 Chanakul A. และคณะ[6] ศึกษาการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO ต่อค่า pH ซึ่งพบว่าวัสดุเชิงประกอบสามารถเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงได้ทั้งในสภาวะกรดและเบส โดยเกิดการเปลี่ยนสีในสภาวะเบสที่ค่า pH สูงกว่า PDA นอกจากนี้ การใช้มอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลต่างกัน ส่งผลให้วัสดุเชิงประกอบมีการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีแตกต่างกัน ผู้วิจัยอธิบายว่า การละลายของอนุภาค ZnO มีผลต่อการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ ในสภาวะที่เป็นกรดอนุภาค ZnO จะเริ่มเกิดการละลายที่ pH ประมาณ 6.8 ซึ่งเป็นการทำลายแรงระหว่างประจุที่ส่วนหัวของ PDA ยึดเกาะกับพื้นผิวของอนุภาค ZnO ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่ข้างและสายโซ่หลักเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนสี สำหรับการเปลี่ยนสีที่สภาวะเป็นเบส ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) จะเข้าไปดึงโปรตอน (H^+) จากหมู่คาร์บอกซิล ($-\text{COOH}$) ที่ส่วนหัวของ PDA จึงเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิเลต ($-\text{COO}^-$) ทำให้เกิดการผลักกันระหว่างประจุลบที่ส่วนหัว เป็นผลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่หลัก จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสี แสดงดังรูป 2.8 และ 2.9

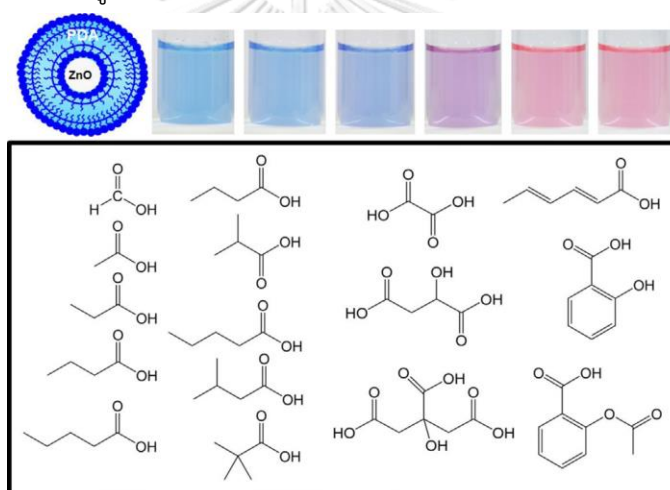


รูปที่ 2.8 การตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของสารละลาย (a) poly(TCDA) (b) poly(PCDA)/ZnO (c) poly(TCDA)/ZnO (d) poly(HDDA)/ZnO ที่ค่า pH ต่างๆ[6]



รูปที่ 2.9 กลไกการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของกรดเบส[6]

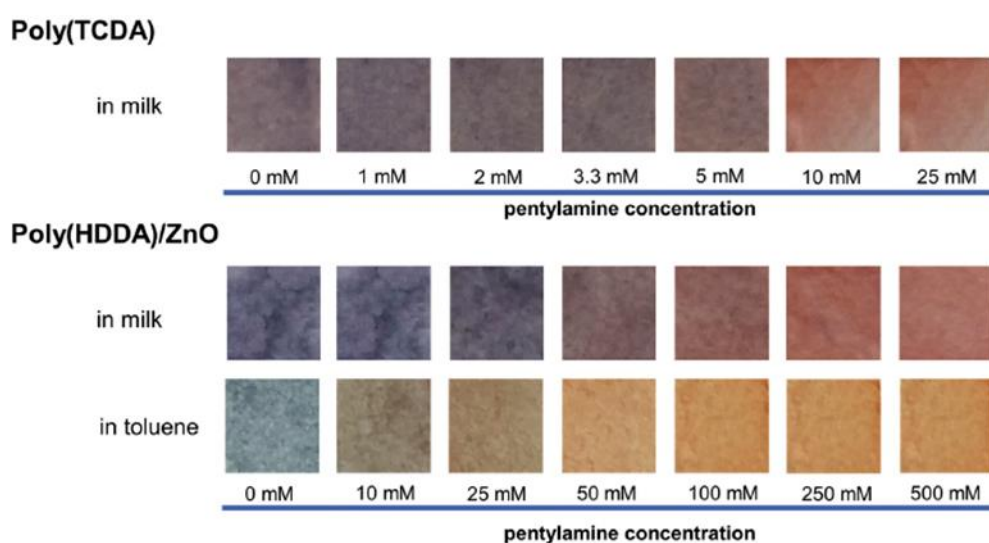
ในปี ค.ศ.2016 Chanakul A. และคณะ[7] ได้ศึกษาการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ PDA/ZnO เมื่อทดสอบกับกรดอินทรีย์ที่มีโครงสร้างทางเคมีและค่าคงที่ในการแตกตัวแตกต่างกัน ใช้กรดที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 0.01 ถึง 100 มิลลิโมลาร์ และใช้มอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลยาวแตกต่างกันในการเตรียมวัสดุเชิงประกอบได้แก่ HDDA, TCDA และ PCDA พบว่า PDA และ PDA/ZnO ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลที่สั้นกว่า จะเกิดการเปลี่ยนสีต่อกรดอินทรีย์ชนิดเดียวกันที่ความเข้มข้นต่ำกว่า และกรดที่มีค่า K_a สูงกว่าจะทำให้วัสดุเชิงประกอบมีการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีได้ดีกว่า และเมื่อเติมกรดที่มีค่า K_a เท่ากัน แต่ความยาวสายโซ่อัลคิลของกรดอินทรีย์ที่ใช้แตกต่างกัน กรดที่มีความยาวสายโซ่อัลคิลที่ยาวกว่าจะทำให้วัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO เกิดการเปลี่ยนสีที่ความเข้มข้นต่ำลง เมื่อพิจารณากรดอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบกิ่ง พบว่า กรดที่มีกิ่งก้านที่เพิ่มขึ้นจะเป็นตัวขัดขวางไม่ให้โมเลกุลของกรดแทรกตัวลงในชั้นของ PDA จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสีที่ความเข้มข้นสูงขึ้น แสดงดังรูป 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างของกรดอินทรีย์ที่มีผลต่อการตอบสนองการเปลี่ยนสีของ PDA/ZnO[7]

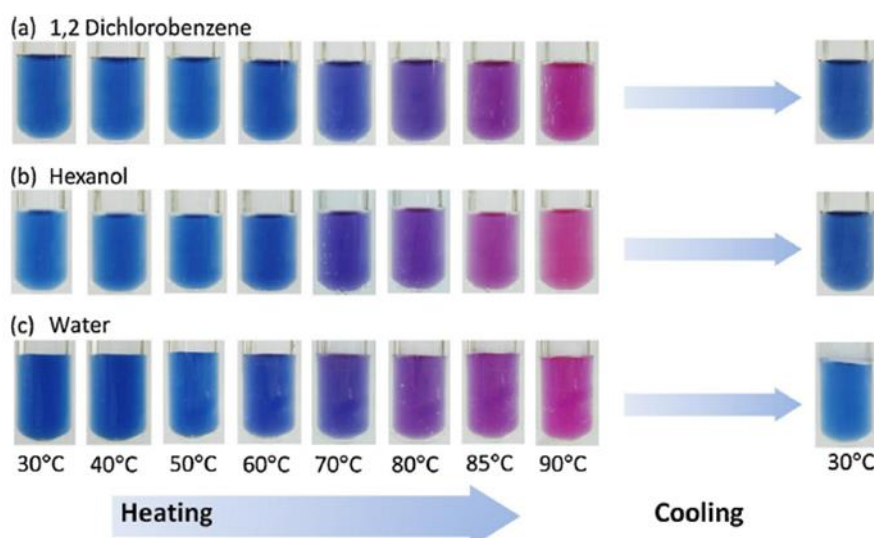
ในปี ค.ศ. 2017 Chanakul A. และคณะ[8] ศึกษาการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ PDA/ZnO ได้แก่ poly(TCDA)/ZnO, poly(PCDA)/ZnO และ poly(HDDA)/ZnO เมื่อทดสอบกับเบสอินทรีย์ ได้แก่ เมทิลเอมีน เอทิลเอมีน บิวทิลเอมีน และเพนทิลเอมีน พบว่า ความยาวสายโซ่ของเบสอินทรีย์มีผลต่อการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ PDA/ZnO แต่ไม่มีผลต่อการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ PDA บริสุทธิ์ และพบว่าความยาวสายโซ่ที่เป็นเส้นตรงมีผลต่อการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ PDA/ZnO อย่างมาก โดยความยาวสายโซ่ของเบสอินทรีย์ที่มีความยาวมากกว่าจะทำให้เกิดการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ PDA/ZnO ที่ความเข้มข้นต่ำกว่า PDA/ZnO และ PDA บริสุทธิ์สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษ (paper-based) ซึ่งการตอบสนอง

โดยการเปลี่ยนสีของอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษเป็นการตรวจวัดในรูปแบบของแข็ง (solid-state) จะเกิดการเปลี่ยนสีที่ความเข้มข้นสูงกว่ารูปแบบสารแขวนลอย การเตรียมเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดแบบกระดาษ นี้ยังแสดงให้เห็นว่า PDA/ZnO มีประสิทธิภาพในการพัฒนาสำหรับเป็นวัสดุตรวจวัดเบสอินทรีย์ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน โดยวัสดุเชิงประกอบสามารถตรวจวัดเพนทิลเอมีนในโทลูอีนและในน้ำนมได้ โดยเกิดการเปลี่ยนสีที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ดังแสดงในรูป 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุตรวจวัดแบบกระดาษ poly(TCDA) และ poly(HDDA)/ZnO โดยทำการตรวจวัดเพนทิลเอมีนในน้ำนมและโทลูอีน[8]

ในปี 2015 Toomree และคณะ[25] ได้ศึกษาการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของ poly(PCDA)/ZnO เมื่อเตรียมวัสดุเชิงประกอบในตัวทำละลายต่างๆ ได้แก่ Ethanol, Toluene, Hexanal, 1,2 Dichlorobenzene, Chlorobenzene, Chloroform, Butanol และ Tetrahydrofuran พบว่าสามารถเตรียมวัสดุเชิงประกอบได้สีน้ำเงิน แสดงว่าวัสดุเชิงประกอบ PDA/ZnO มีความเสถียรต่อตัวทำละลายอินทรีย์และสามารถเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงได้ เมื่อนำไปทดสอบการทำซ้ำพบว่ามีการละลายอินทรีย์บางชนิดสามารถเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ และยังสามารถเตรียมให้อยู่ในรูปฟิล์มเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งาน โดยฟิล์มที่เตรียมได้เมื่อนำไปทดสอบพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสามารถเปลี่ยนสีน้ำเงินเป็นม่วงที่อุณหภูมิประมาณ 110 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนสีจากม่วงเป็นแดงประมาณ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งความเสถียรของการเปลี่ยนสีของ poly(PCDA)/ZnO จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ แสดงดังรูป 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของ PCDA/ZnO ใน (a) 1,2 Dichlorobenzene (b) hexanol และ (c) น้ำ[25]

2.3 วัสดุนาโน (Nanomaterial)

วัสดุนาโน คือ วัสดุอุปกรณ์ที่มีขนาดอยู่ในช่วง 1-100 นาโนเมตร วัสดุนี้ถูกจัดว่าเป็นโครงสร้างที่มีระบบมิติต่ำ (Low Dimension systems, LDSs) เนื่องจากมิติทางกายภาพ คือ กว้าง ยาว สูง ของวัสดุหรือโครงสร้างนาโนจะถูกจำกัดขนาดในช่วง 1-100 นาโนเมตร อย่างน้อยหนึ่งมิติ เป็นผลทำให้การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนภายในวัสดุหรือโครงสร้างนาโนต่างกับวัสดุขนาดใหญ่ โดยสามารถใช้ LDSs แบ่งวัสดุหรือโครงสร้างนาโนออกเป็น 3 กลุ่ม ดังนี้

1. ระบบศูนย์มิติ (Zero Dimensional (0D) System) คือ วัสดุหรือโครงสร้างที่มีมิติทางกายภาพทั้งสามมิติถูกจำกัดอยู่ในช่วงนาโนเมตร เช่น nanoparticle , quantum dot
2. ระบบหนึ่งมิติ (One Dimensional (1D) System) คือ วัสดุหรือโครงสร้างที่มีมิติทางกายภาพทั้งสองมิติถูกจำกัดอยู่ในช่วงนาโนเมตร แต่มิติที่เหลืออีกหนึ่งมิติไม่ถูกจำกัด เช่น เส้นใยระดับนาโน (nanofiber) ท่อระดับนาโน (nanotube) และแท่งระดับนาโน (nanorod) เป็นต้น
3. ระบบสองมิติ (Two Dimensional (2D) System) คือ วัสดุหรือโครงสร้างที่มีมิติทางกายภาพหนึ่งมิติถูกจำกัดอยู่ในช่วงนาโนเมตรแต่มิติที่เหลือสองมิติไม่ถูกจำกัด เช่น ฟิล์มบางระดับนาโน (nanothin films)

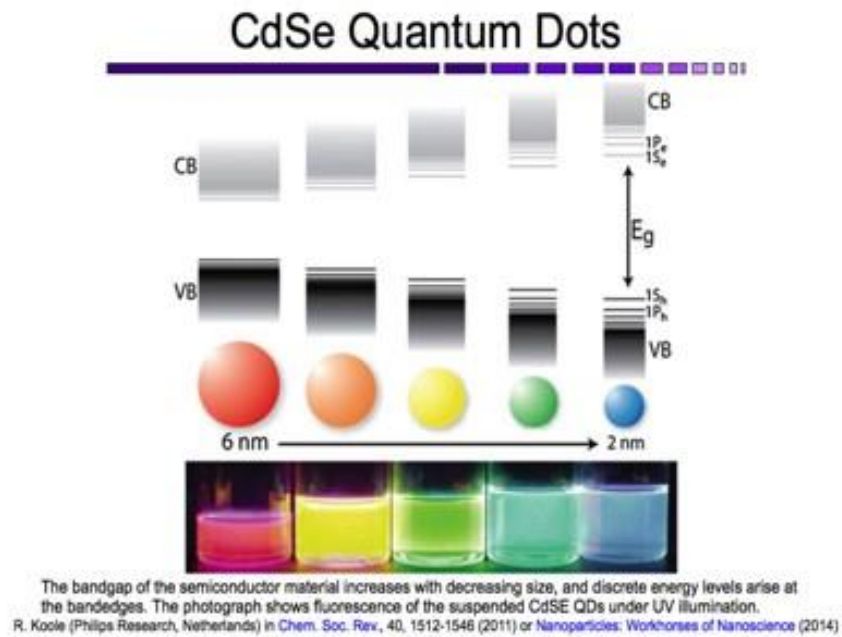
โดยวัสดุหรือโครงสร้างที่มีระบบมิติต่ำ จะมีสถานะอิเล็กทรอนิกส์ที่ไม่ต่อเนื่อง โดยที่โครงสร้างของอิเล็กทรอนิกส์ที่เปลี่ยนไป จะเป็นตัวกำหนดพฤติกรรมของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุหรือโครงสร้างเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก เช่น สมบัติการนำไฟฟ้า วัสดุนาโนสามารถเคลื่อนที่ได้ในปริมาณที่จำกัดเท่านั้น เป็นผลให้เกิดปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ถูกกักขังไว้

(quantum confinement) [26] การเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนิกส์ของสาร ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางแสง เช่น ช่องว่างระหว่างชั้นพลังงาน (energy band gap) ของสารจะเปลี่ยนไปตามขนาดของอนุภาคในระดับนาโน

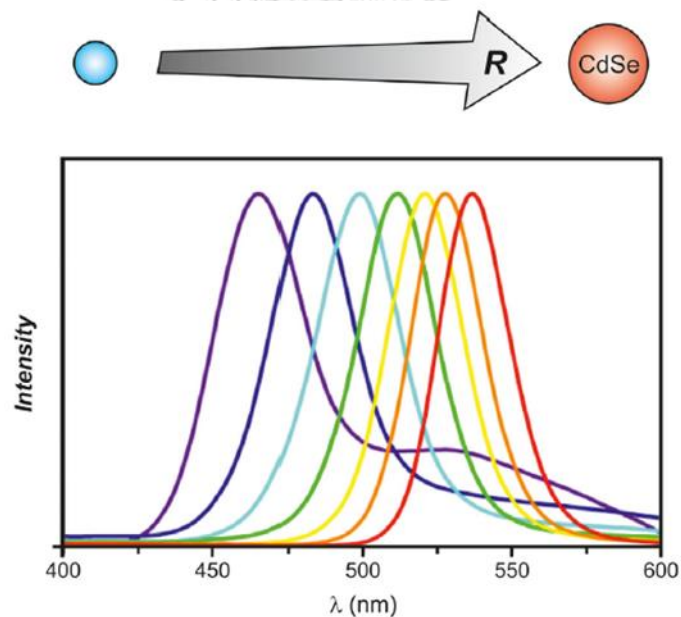
สารกึ่งตัวนำ (semiconductor)[27] คือ วัสดุที่มีความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (band gap energy) อยู่ระหว่างสารนำไฟฟ้า (conductor) และฉนวน (insulator) โดยสารกึ่งตัวนำต้องได้รับการกระตุ้นจากแสง ไฟฟ้า หรือความร้อนที่มีพลังงานมากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างระหว่างแถบพลังงานอิเล็กตรอนวาเลนซ์จึงจะสามารถแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าได้ โดยอิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานจะถูกกระตุ้นให้ไปยังแถบนำไฟฟ้า (conductor band) ที่มีพลังงานสูงกว่า และสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระทำให้เกิดสภาพนำไฟฟ้าได้ เช่น ซิลิกอน (Si) เจอร์มาเนียม (Ge) ที่มักพบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

ควอนตัมดอท (Quantum dots, QDs)[26, 28] เป็นวัสดุนาโนที่มีมิติทางกายภาพทั้งสามมิติอยู่ในระดับนาโน ถูกค้นพบในปี 1988 โดยนักวิทยาศาสตร์ชื่อ Mark Reed ควอนตัมดอทเป็นสารกึ่งตัวนำอินทรีย์ที่จำกัดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในมิติทางกายภาพทั้งสามมิติ เนื่องจากควอนตัมดอทมีสมบัติที่โดดเด่นทางแสง เช่น สมบัติด้านการเปล่งแสง (luminescence) และการเปลี่ยนแปลงสีตามขนาดของอนุภาคควอนตัม และสมบัติทางไฟฟ้า ควอนตัมดอทจึงถูกนำไปใช้ประโยชน์ในปัจจุบันอย่างกว้างขวาง โดยนำมาประยุกต์ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ทางแสง ตัวอย่างเช่น ตัวตรวจจับทางแสง (Light detector), ไดโอดเปล่งแสง (Light emitting diode), โซลาร์เซลล์ (Solar cell), เลเซอร์ (Laser) ภาพชีวภาพ (Bioimaging) และ ตัวตรวจวัด (sensors) อีกด้วย

ควอนตัมดอทที่สามารถเปล่งแสงได้ (Luminescent QDs)[29, 30] พบว่ามีข้อได้เปรียบกว่าสารอินทรีย์เรืองแสง (fluorophores) เช่น rhodamine โดยทั่วไปสามารถดูดกลืนรังสีแม่เหล็กและปลดปล่อยแสงในรูปของ fluorophores ช่วงความยาวคลื่นเฉพาะตัว ในทางกลับกันควอนตัมดอทแสดงการดูดกลืนแสงในช่วงที่กว้างกว่าและคายแสงในช่วงที่แคบกว่า คือ ในแหล่งแสงแบบเดี่ยว (single light source) ควอนตัมดอทสามารถคายแสงได้หลายฟิสิก และช่วงของช่องว่างระหว่างพลังงาน (band gap energy) เปลี่ยนไปเมื่อปรับขนาดและรูปร่างของควอนตัมดอทอีกด้วย เช่น CdSe ขนาดใหญ่ประมาณ 10 นาโนเมตร ปล่อยแสงในช่วงความยาวคลื่นที่กว้างให้สีแดงและสีส้ม ในขณะที่ CdSe ขนาดประมาณ 1 นาโนเมตร จะปล่อยแสงในช่วงความยาวคลื่นที่สั้นกว่าให้สีเขียว และสีน้ำเงิน แสดงดังรูป 2.13 และ 2.14



รูปที่ 2.13 แสดงช่องว่างระหว่างพลังงานที่เพิ่มทำให้ขนาดอนุภาคลดลง[31]



รูปที่ 2.14 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของ CdSe QDs ที่มีขนาดอยู่ระหว่าง 1 ถึง 10 นาโนเมตร

[29]

ทฤษฎีอนุภาคในกล่อง (particle in a box)[32]

แสงจะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนจากแถบวาเลนซ์ (valence electron) มายังแถบนำไฟฟ้า (conduction band) ในสารกึ่งตัวนำระดับพลังงานที่แถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าจะต่อเนื่องกัน อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นมายังแถบนำไฟฟ้าจะทำให้เกิดหลุม (hole) ของแถบวาเลนซ์ จะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า คู่อิเล็กตรอน-หลุม (electron hole pair) ซึ่งคู่อิเล็กตรอนหลุมนี้จะสามารถบอกค่า

เฉพาะของ Bohr radius ได้ พลังงานของอิเล็กตรอนจะเพิ่มขึ้นเพราะอิเล็กตรอนดังกล่าวถูกจำกัดอยู่ในมิติทางกายภาพ โดยพลังงานจะขึ้นอยู่กับขนาดของควอนตัมดอท เมื่อระดับพลังงานแถบวาเลนซ์และแถบนำไฟฟ้าไม่ต่อเนื่อง ควอนตัมดอทจะปลดปล่อยความยาวคลื่นซึ่งมีความเกี่ยวข้องกับพลังงานและขนาดของควอนตัมดอท ซึ่งสามารถสร้างแบบจำลอง 3D box

โดยระดับพลังงานของอนุภาคถูกจำกัดโดย 1-D box ดังสมการ

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mr^2}$$

เมื่อ n = เลขควอนตัม

h = ค่าคงที่ของพลังค์

m = มวลของอนุภาค

r = รัศมีของอนุภาค

และในระบบกายภาพสามมิติ สามารถอธิบายด้วยสมการ

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m} \left(\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2} \right)$$

เมื่อ L_x , L_y และ L_z คือ มิติของแต่ละทิศทาง

หลังจากนั้น Brus ได้อธิบายการลดลงของระดับพลังงานเนื่องจากการจำกัดมิติทางกายภาพของควอนตัมดอท โดยสมการระดับพลังงานแรกดังสมการ

$$E = \frac{h^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

เมื่อ m_e^* คือ มวลของอิเล็กตรอน

m_h^* คือ มวลของคู่อิเล็กตรอน-หลุม

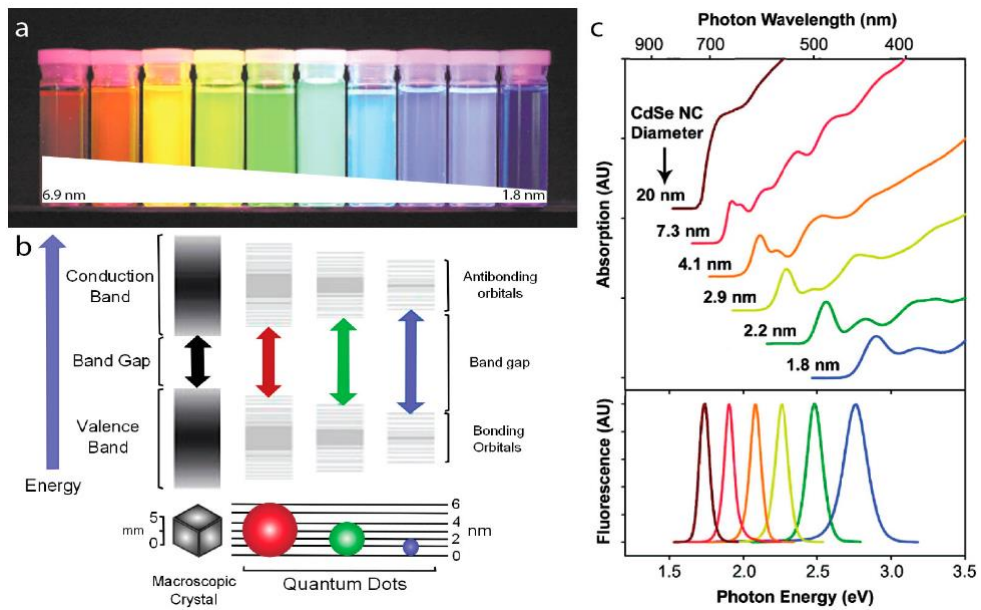
ความยาวคลื่นที่คายแสงออกมาจากผลึกนาโนของสารกึ่งตัวนำสามารถหาขนาดของอนุภาคได้จากสมการ

$$\begin{aligned} \Delta E(r) &= E_{gap} + \left(\frac{h^2}{8r^2} \right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \\ &= h\nu = \frac{h}{c\lambda} \end{aligned}$$

เมื่อ E_{gap} = ค่าพลังงานระหว่างชั้นพลังงาน

$\Delta E(r)$ = ค่าพลังงานที่คายแสงฟลูออเรสเซนส์ออกมา

เมื่อค่า band gap energy มีค่าต่างกัน จะดูดกลืนแสงและคายแสงที่ความยาวคลื่นต่างกัน แสดงดังรูป 2.15 และ 2.16



รูปที่ 2.15 (a) CdSe/ZnS core/shell QDs ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน คายแสงที่ความยาวคลื่นต่างกัน (b) ค่า Bandgap energy เพิ่มขึ้น เมื่อขนาดอนุภาคลดลง (c) สเปกตรากการดูดกลืนแสง (บน) และ คายแสง (ล่าง) ของ CdSe QDs [33]

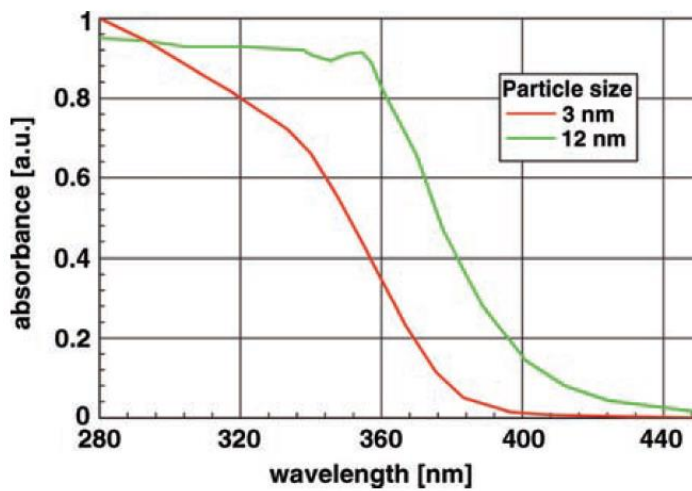


Figure 9.13 Absorption spectra of ZnO nanoparticles of different sizes according to Pratsinis *et al.* [6,7]. Reducing the particle size from 12 to 3 nm leads to a clearly visible blue shift of the absorption spectrum.

รูปที่ 2.16 การเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงของ ZnO เนื่องจาก quantum confinement effect [34]

2.4 เทคนิคและหลักการที่ใช้ในการวิเคราะห์

เทคนิคและหลักการที่ใช้ในงานวิจัยเพื่อวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ของผลิตภัณฑ์ออกไซด์และวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะแซทิสีน/ผลิตภัณฑ์ออกไซด์ มีดังนี้

2.4.1 เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

เทคนิคอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy)[35-38] เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจวัดปริมาณแสงที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนของสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอนินทรีย์ทั้งที่มีสีและไม่มีสีที่สามารถดูดกลืนในช่วงความยาวคลื่น 190-900 นาโนเมตร โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง โดยสารจะดูดกลืนแสงที่ผ่านเข้ามา ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนจะเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้นไปยังระดับพลังงานสถานะถูกกระตุ้น และเมื่ออิเล็กตรอนคายพลังงานเพื่อกลับมาสู่สถานะพื้นเหมือนเดิม เครื่องตรวจหาจะแปลงพลังงานให้เป็นจุดโดยแต่ละจุดจะเรียงชิดกันจนเป็นแถบกว้าง (broad band) เรียกว่า สเปกตรัม โดยเมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ได้กล่าวว่า “ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง” จะได้สมการ

$$A = \epsilon bc$$

โดยที่ A=ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

ϵ =ค่าโมลาร์แอบซอร์ปทิวิตี (molar absorptivity)หน่วย dm^3/gcm

C=ความเข้มข้นของสารละลายหน่วย $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ หรือ mol/L หรือ molar

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

$$\text{ค่าการส่องผ่านของแสง (transmittance, T)} = \frac{I}{I_0}$$

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$$\text{จะได้ } A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T$$

เมื่อ

A = ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)

T = ค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance)

I_0 = ความเข้มแสงเมื่อเริ่มตกกระทบสาร

I = ความเข้มแสงหลังผ่านสารตัวกลาง

2.4.2 เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy)[39-42] เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสารอินทรีย์ วิเคราะห์ได้ทั้ง 3 สถานะ คือ ของแข็ง ของเหลว ก๊าซ โดยวัดการดูดกลืนรังสีในช่วงอินฟราเรด $400-4000\text{ cm}^{-1}$ เมื่อได้รับพลังงานโมเลกุลจะเกิดการสั่นของพันธะภายในโมเลกุล ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์คู่ควบ (dipole moment) การสั่นมีหลายแบบ เช่น การสั่นแบบยืดหด (stretching) เป็นการสั่นในแนวแกนพันธะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระยะทางระหว่างพันธะ การสั่นแบบงอ (bending) เป็นการสั่นที่ทำให้มุมพันธะเปลี่ยนแปลง เป็นต้น การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไป ทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ พิกที่แสดงถึงการดูดกลืนแสงในช่วงความถี่ต่างๆ ที่มีความสูงของพิก (หรือปริมาณแสงที่ทะลุผ่านสารตัวอย่าง) ที่หลากหลาย และเป็นจำนวนหลายพิก ทั้งนี้เนื่องจากในโมเลกุลของสารอินทรีย์จะมีพันธะมากกว่า 1 พันธะ และแต่ละพันธะจะมีการสั่น (vibration) ในความถี่ที่ต่างกันและมีรูปแบบของการสั่นได้หลายรูปแบบ ตัวอย่างการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมของ poly(PCDA)/ZnO ดังตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมของ poly(PCDA)/ZnO

เลขคลื่น (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน	โหมดการสั่น
1396	-COO ⁻	symmetric stretching
1460-1410	-CH ₂	scissoring
1538	-COO ⁻	antisymmetric stretching
2848	-CH ₂	symmetric stretching
2918	-CH ₂	antisymmetric stretching
2954	-CH ₃	Antisymmetric stretching

2.4.3 เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) [43-46] เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุล และสามารถวิเคราะห์สารได้ทั้ง 3 สถานะ ได้แก่ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ มีหลักการคือ ยิงเลเซอร์ไปยังโมเลกุลแล้วโมเลกุลเกิดการสั่น วัสดุที่กระเจิงออกมา โดยแสงที่กระเจิงออกมามีค่าความยาวคลื่นเดียวกันกับลำแสงเลเซอร์ที่มากระตุ้น เรียกแสงนี้ว่า “แสงเลย์ไร (Rayleigh scatter)” ส่วนลำแสงที่ออกมาในปริมาณน้อยมาก จะมีความยาวคลื่นที่ต่างออกไป

เรียกว่า “รามาน (Raman scatter)” โดยสารแต่ละชนิดจะเปลี่ยนความถี่ของแสงได้แตกต่างกัน และ ยังให้ความเข้มของแสงที่กระเจิงออกมาไม่เท่ากันอีกด้วย จึงสามารถนำวิธี raman spectroscopy มาใช้ในการศึกษาโครงสร้างของสารได้ เมื่อเทียบกับเทคนิคอินฟราเรด คือ การสั่นโมเลกุลที่เห็นได้ชัดในอินฟราเรด (strong dipole moment) มักจะเห็นเพียงเล็กน้อยในรามานสเปกตรัม และกลุ่มไม่มีขั้วที่มีพิคเข้มในรามานสเปกตรัมจะให้ค่าไม่ตึ๊งในอินฟราเรดสเปกตรัม ตัวอย่างการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏที่รามานสเปกตรัมของ poly(PCDA)/ZnO ดังตาราง 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงเลขคลื่นของฟังก์ชันที่ปรากฏที่รามานสเปกตรัมของ poly(PCDA)/ZnO

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm ⁻¹)
C=C	1448
	1512
C≡C	2076
	2115

2.4.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectroscopy)[46-48] เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างผลึก ลักษณะเฉพาะของสารโดยไม่ทำลายสารตัวอย่าง อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสีที่สะท้อนทำมุมกับระนาบของอนุภาค องค์ประกอบและโครงสร้างของสารจะเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในมุมที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึกซึ่งผลที่ได้จึงสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆ

ซึ่งในปี ค.ศ. 1912 W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่า เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ ตามกฎของแบกก์ (Bragg's law) ดังสมการ

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

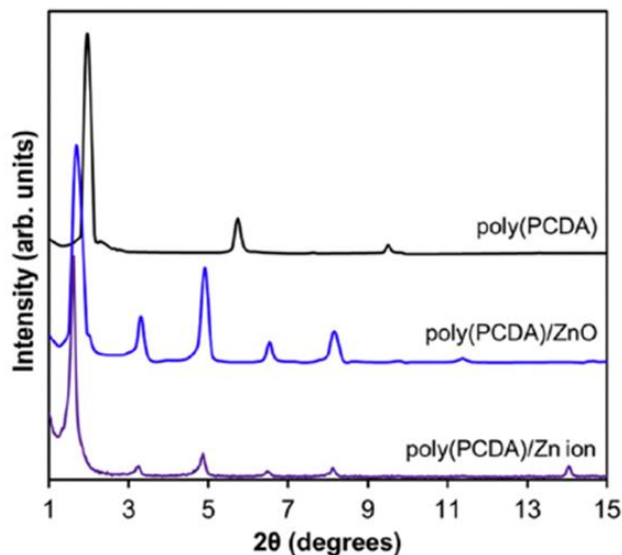
เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอม

θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ที่ทำกับผิวหน้าผลึก

n คือ เลขจำนวนเต็ม

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

ตัวอย่างการวิเคราะห์ XRD pattern ของ poly(PCDA)/ZnO ดังรูปที่ 2.17

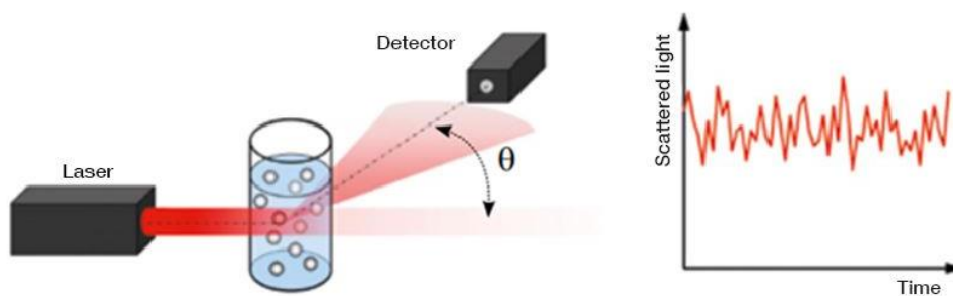


รูปที่ 2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD-pattern) ของ poly(PCDA)/ZnO

จาก XRD-pattern ในรูปที่ 2.17 พิจารณาพีคของ poly(PCDA)/ZnO ปรากฏพีคการเลี้ยวเบน (diffraction peak) ลำดับที่ 1 2 3 4 และ 5 ตามลำดับ แสดงถึงลักษณะโครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบที่เป็นแบบชั้นๆที่มีการจัดเรียงตัวภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ เมื่อนำค่ามุมที่วัดได้ไปเข้าสมการของแบรกก์ก็จะได้ค่า d-spacing ออกมา

2.4.5 การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายอนุภาค

การวิเคราะห์ขนาดและการกระจายอนุภาคในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคแบบ Dynamic Light Scattering[49-51] เป็นเทคนิคที่ใช้วัดขนาดของสารตัวอย่างในระดับนาโนเมตรได้ตั้งแต่ 0.005-5 ไมโครลิตร โดยอาศัยการวัดการเคลื่อนที่ของอนุภาคเชิงแสง โดยฉายแสงจากแหล่งกำเนิดลงบนอนุภาคที่แขวนลอยในของเหลวทำให้เกิดการกระเจิงของแสงขึ้น เนื่องจากอนุภาคจะมีการเคลื่อนที่แบบ Brownian motion ทำให้ความเข้มแสงที่กระเจิงมีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาขึ้นกับขนาดของอนุภาค อนุภาคใหญ่จะเคลื่อนที่ช้ากว่า ทำให้ในช่วงเวลาหนึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงสัญญาณของความเข้มแสงที่กระเจิงต่ำ ในขณะที่อนุภาคขนาดเล็กเคลื่อนที่ได้เร็ว จะมีความถี่ของการเปลี่ยนแปลงความเข้มแสงที่กระเจิงสูงกว่า โดยอัตราการเปลี่ยนแปลงของแสงที่กระเจิงจะช้ากว่าสัญญาณที่ได้จากการวัดความเข้มแสงในช่วงระยะเวลาสั้นๆระดับหนึ่งในล้านของวินาที (microseconds) ซึ่งจะบอกถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มแสงจะถูกส่งไปยัง Correlator เพื่อนำไปคำนวณหาค่า translational diffusion coefficient และหาขนาดอนุภาค



รูปที่ 2.18 แสดงวิธีการวิเคราะห์เทคนิค Dynamic light scattering[52]

2.4.6 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

Transmission electron microscopy (tem)[53, 54] คือ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จะอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนส่องไปยังวัตถุ โดยเมื่อลำแสงอิเล็กตรอนออกมาจากแหล่งกำเนิดจะผ่านสนามแม่เหล็กไฟฟ้า และเกิดการหักเหลำอิเล็กตรอน ลำแสงจะส่องผ่านอิเล็กตรอนไปยัง objective len โดยมี Fluorescence screen เป็นฉากรับภาพ จะได้ภาพขาวดำ 2 มิติ ที่เกิดจากการส่องผ่านและมีการกระจายที่แตกต่างกัน ส่วนที่เห็นเป็นสีดำ คือ ส่วนที่มีการกระจายของอิเล็กตรอนมากหรือหนาแน่น เรียกว่า electron dense ส่วนที่จางหรือขาว คือ ส่วนที่อิเล็กตรอนสามารถส่องผ่านไปได้ และมีการกระจายตัวของอิเล็กตรอนน้อยกว่า เรียกว่า electron lucent เทคนิคนี้สามารถใช้ศึกษารูปร่างและขนาดของอนุภาคได้ถึงระดับ 1 ถึง 100 นาโนเมตร

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีและเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของขนาดอนุภาคซิงก์ออกไซด์ระดับผลึกนาโนหรือควอนตัมดอท ต่อสมบัติการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดอะแซทิลีน ต่ออุณหภูมิและค่าความเป็นกรดเบส รวมถึงการเติมกรดและเบสอินทรีย์ โดยการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดอะแซทิลีนในการทดลองนี้เลือกใช้ 10,12-เพนตะโคเซไดโอนิกแอซิด (PCDA) เป็นมอนอเมอร์ตั้งต้น และทำการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เพื่อให้ได้ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดแตกต่างกัน สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยแสดงในตารางที่ 3.1 และเครื่องมือวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 3.2

สารเคมี	บริษัท
1) 10,12-เพนตะโคเซไดโอนิกแอซิด (PCDA)	ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-Aldrich Co., LLC.)
2) ซิงก์แอซีเตต	คิว เคมีคอล จำกัด (QREC)
3) เททระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนตะไฮเดรต	ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-Aldrich Co., LLC.)
4) ซิงก์ออกไซด์ (ZnO)	นาโน แมททีเรียลส์ เทคโนโลยี จำกัด (NANO MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.)
5) สารละลาย i) น้ำปราศจากไอออน (DI water) ii) เอทานอล	ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อาร์ซีไอ แล็บสแกน จำกัด (RCI Labscan Co., Ltd.)
6) สารปรับสภาพความเป็นกรดและเบส i) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ii) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) iii) กรดซาลิซิลิก (Salicylic acid) iiii) ออกทิลเอมีน (Octylamine)	เมอร์ค (Merck & Co., Lnc.) Thermo Fisher Scientific Co.,LTD ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-Aldrich Co., LLC.) ซิกม่า-อัลดริช (Sigma-Aldrich Co., LLC.)

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิจัย

เครื่องมือ	รุ่นเครื่องมือ	บริษัท
UV-Vis spectrophotometer	BlueStar B	Labtech
particle size analyzer	Zetasizer Nano ZSP	Malvern Panalytical
FT-Raman spectrophotometer	NTEGRASPECTRA	NT-MDT
FT-IR spectrophotometer	NICOLET 6700	Thermo scientific
X-ray diffractometer	D8 Discover	Bruker
transmission electron microscope	JEM-2100	JEOL

3.2 วิธีการเตรียมผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และตรวจสอบลักษณะเฉพาะ

- 1) เตรียมผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์[55] โดยเตรียมสารละลายซิงก์แอซีเตต โดยชั่งสารซิงก์แอซีเตต 0.03 กรัม นำไปละลายในเอทานอล 7 มิลลิลิตร
- 2) เตรียมสารละลายเทตระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทะไฮเดรต โดยชั่งสารเทตระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทะไฮเดรต 0.07 กรัม นำไปละลายในเอทานอล 7 มิลลิลิตร
- 3) นำสารละลายซิงก์แอซีเตต 0.4 มิลลิลิตร เติมลงในเอทานอล 1.6 มิลลิลิตรใน cuvette หลังจากนั้นเติมสารละลาย เทตระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทะไฮเดรต 0.16 มิลลิลิตร ระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเป็นผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษานี้คือตั้งแต่ 1 นาทีจนถึง 48 ชั่วโมง
- 4) ขนาดของผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันสามารถตรวจสอบได้โดยการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารละลายที่ระยะเวลาต่างๆ ด้วยเทคนิค UV visible (UV-Vis) spectroscopy และนำไปคำนวณเป็นขนาดอนุภาคโดยใช้สมการ[55]

$$\frac{1240}{\lambda_{\text{half}}} = A + \frac{B}{d^2} - \frac{C}{d}$$

เมื่อ D คือ ขนาดของอนุภาค มีหน่วยเป็นอังสตรอม

a เท่ากับ 3.301, b เท่ากับ -294.0 c เท่ากับ -1.09

λ_{half} คือ ความยาวคลื่นที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของส่วนโค้งสูงสุด (peak) มีหน่วยเป็นนาโนเมตร

- 5) ตรวจสอบลักษณะเฉพาะเพื่อดูรูปร่างและขนาดด้วยเทคนิค transmission electron microscopy (TEM)

3.3 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์

1) เตรียมมอนอเมอร์ PCDA ให้มีความบริสุทธิ์โดยซัง PCDA 0.0076 กรัม นำไปละลายในเอทานอล 14 มิลลิลิตร จากนั้นกรองผ่านแผ่นกรองในลอนขนาดรูพรุน 0.45 ไมโครเมตรเพื่อกรอง PCDA บางส่วนที่กลายเป็นพอลิเมอร์แล้ว

2) ผสมสารละลายมอนอเมอร์กับสารละลาย ZnO ที่ได้จากข้อ 3.2 ในเติมน้ำที่ปราศจากไอออน 145 มิลลิลิตร (จะได้สัดส่วน ZnO ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ที่ใช้) ทำการกวนเป็นเวลา 5 นาที และตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นห่อกระดาษฟอยล์เพื่อกันแสงรบกวนจากภายนอกแล้วนำไปเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิประมาณ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3) นำสารแขวนลอยผสมที่เตรียมตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง และนำไปฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต(ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร) เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้เกิดการพอลิเมอไรเซชันด้วยแสง (photopolymerization) เกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีน้ำเงิน

4) นำสารแขวนลอยไปกรองผ่านกระดาษกรอง (Whatman® qualitative filter paper, Grade 4, 1004-110) เพื่อกรองอนุภาคขนาดใหญ่ออกไป และบรรจุสารแขวนลอยใส่ขวดเก็บสารไว้ที่ตู้เย็นและหุ้มฟอยล์เพื่อป้องกันแสงรบกวน สำหรับนำไปตรวจสอบลักษณะเฉพาะ และการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อไป

3.4 การศึกษาสมบัติและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์

1) สมบัติการดูดกลืนแสง

นำสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ผลึกซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ไปวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยเติมสารแขวนลอยประมาณ 3 ใน 4 ของ quartz cuvette จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตร

2) รูปร่าง ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค

ใช้สารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้ประมาณ 3 มิลลิลิตรใส่ลงใน cuvette เพื่อวัดขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค (particle size distribution: PSD) ด้วยเครื่อง particle size analyzer ซึ่งใช้เทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต (Dynamic light scattering technique) สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง transmission electron microscope (TEM) จะทำการหยดสารแขวนลอยลงใน grid ด้วยไมโครปิเปต และตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง โดยทำการวิเคราะห์ทั้งผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ และวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์

3) โครงสร้างระดับโมเลกุลของวัสดุเชิงประกอบ

การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน

นำสารแขวนลอยไประเหยแห้งที่อุณหภูมิห้องบนกระจกสไลด์ แล้วนำไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในสายโซ่หลัก (backbone chain) ของโครงสร้างด้วยเครื่อง FT-Raman spectrophotometer โดยความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ในการกระตุ้น คือ 532 นาโนเมตร สำหรับการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในสายโซ่ข้าง (side chain) ด้วยเครื่อง FT-IR spectrophotometer ทำโดยการนำสารแขวนลอยไประเหยแห้งที่อุณหภูมิห้องบนกระจกสไลด์ เมื่อแห้งแล้วทำการขูดเบาๆ และนำผงวัสดุเชิงประกอบไปผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วน 1 ต่อ 10 แล้วอัดด้วยแรงกดไม่เกิน 7,500 ปอนด์หรือ 3.5 ตัน เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำแผ่นที่อัดเรียบร้อยแล้วไปวัดค่าการส่องผ่านของรังสีอินฟราเรด

ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้าง

ทำการศึกษาระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกซีทีลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer โดยนำสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกซีทีลีน/ผลึกซิงก์ออกไซด์ไประเหยแห้งที่อุณหภูมิห้องบนกระจกสไลด์ โดยทำการหยดสารแขวนลอยซ้ำหลายๆ ครั้งเพื่อให้มีความหนาเพียงพอสำหรับวิเคราะห์ โดยใช้ทองแดง (Cu) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ค่าความต่างศักย์ 40 kV กระแสไฟฟ้า 40 mA และทำการวัดตั้งแต่มุม 1 ถึง 30 องศา

4) พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

ทำการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกซีทีลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยวัดค่าการดูดกลืนแสงและถ่ายภาพของสารแขวนลอยในตอนเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 30 จนถึง 90 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการปล่อยให้เย็นตัวกลับลงมาที่อุณหภูมิห้องและวัดค่าการดูดกลืนแสงและถ่ายภาพอีกครั้งเพื่อศึกษาพฤติกรรมการผันกลับได้ของสี การวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอย จะใช้สารแขวนลอยปริมาณ 3 ใน 4 ของ cuvette และทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไปทุกๆ 5 องศาเซลเซียส ตั้งแต่ 30 จนถึง 82 องศาเซลเซียส โดยใช้การเพิ่มอุณหภูมิจาก heater ภายในเครื่อง UV-Vis spectrophotometer

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่วัดได้จะนำมาใช้ในการคำนวณ

ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (% Colorimetric response, %CR) โดยใช้สมการ

$$\%CR = [(PB_0 - PB)/PB_0] \times 100$$

โดย $PB = A_{640}/(A_{540} + A_{640})$

หรือ $PB = A_{640}/(A_{580} + A_{640})$

เมื่อ A_{540} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่ 540 นาโนเมตร

A_{580} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่ 580 นาโนเมตร

A_{640} คือ ค่าการดูดกลืนแสงที่ 640 นาโนเมตร

PB_0 คือ อัตราส่วนของเฟสสีน้ำเงินเริ่มต้น

PB คือ อัตราส่วนของเฟสสีน้ำเงินเมื่อเกิดการเปลี่ยนสี

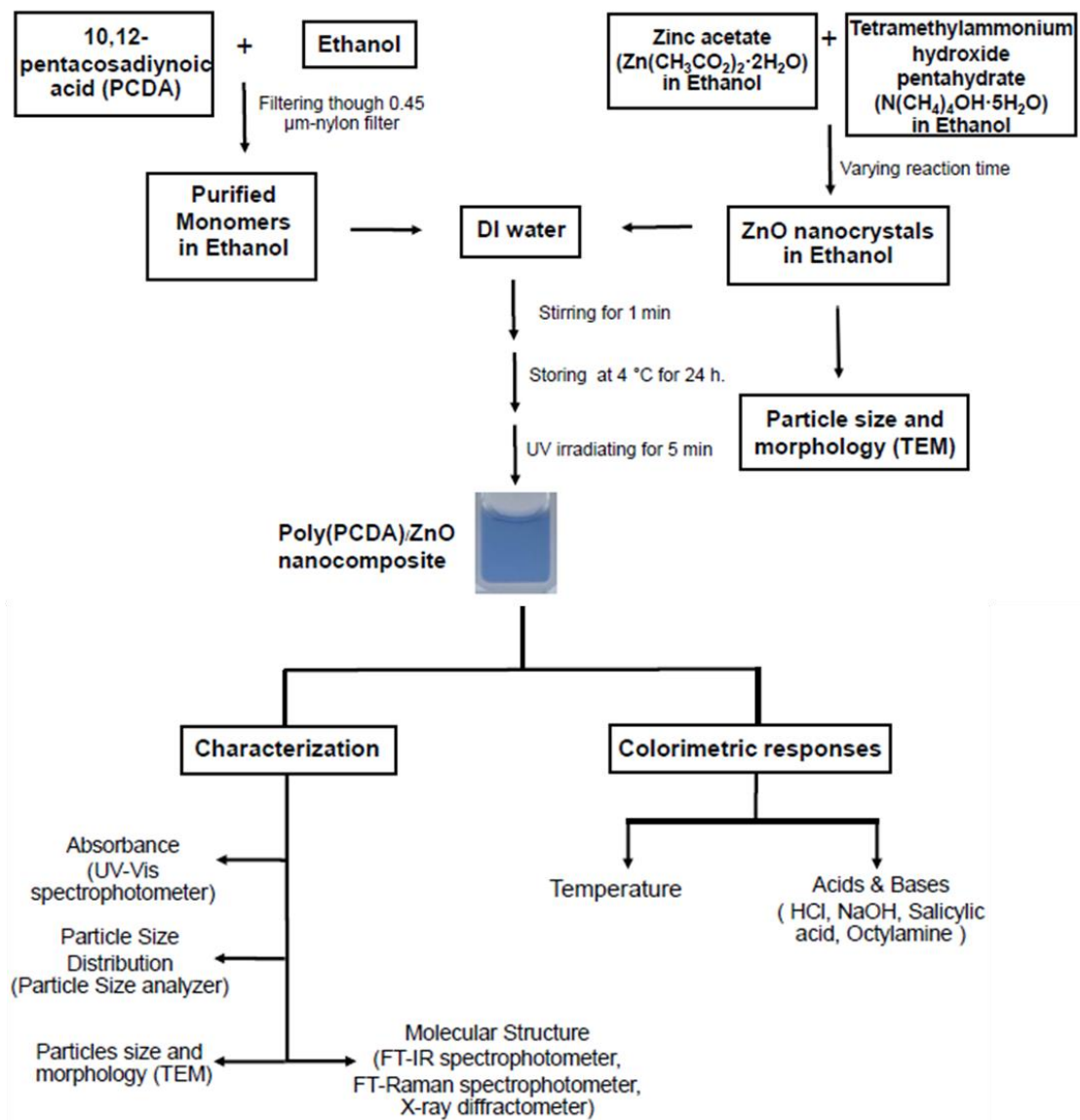
5) พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่อกรดและเบส

ส่วนที่ 1 การตอบสนองต่อกรดแก่ เบสแก่

ทำการศึกษาการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกซีทีลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ต่อกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใส่สารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกซีทีลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ 1 มิลลิลิตรลงใน cuvette แล้วเติมสารละลายกรดแก่หรือเบสแก่ลงในสารแขวนลอยโดยใช้ไมโครปิเปต เขย่าให้ผสมกันและทิ้งระยะเวลาไว้ประมาณ 5 นาที จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตรและนำมาคำนวณ %CR พร้อมถ่ายรูปเพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น

ส่วนที่ 2 การตอบสนองต่อกรดและเบสอินทรีย์

ทำการศึกษาการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดออกซีทีลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ต่อกรดซาลิซิลิกและออกทิลเอมีน โดยใส่สารแขวนลอย 1 มิลลิลิตรลงใน cuvette แล้วเติมสารละลายกรดหรือเบสอินทรีย์ลงในสารแขวนลอยโดยใช้ไมโครปิเปต เขย่าและทิ้งระยะเวลาไว้ประมาณ 5 นาที จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงช่วงความยาวคลื่น 400 ถึง 800 นาโนเมตรและนำมาคำนวณ %CR พร้อมถ่ายรูปเพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น



รูปที่ 3.19 แผนผังการเตรียมและศึกษาสมบัติและการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์

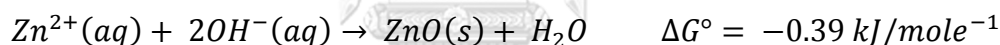
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

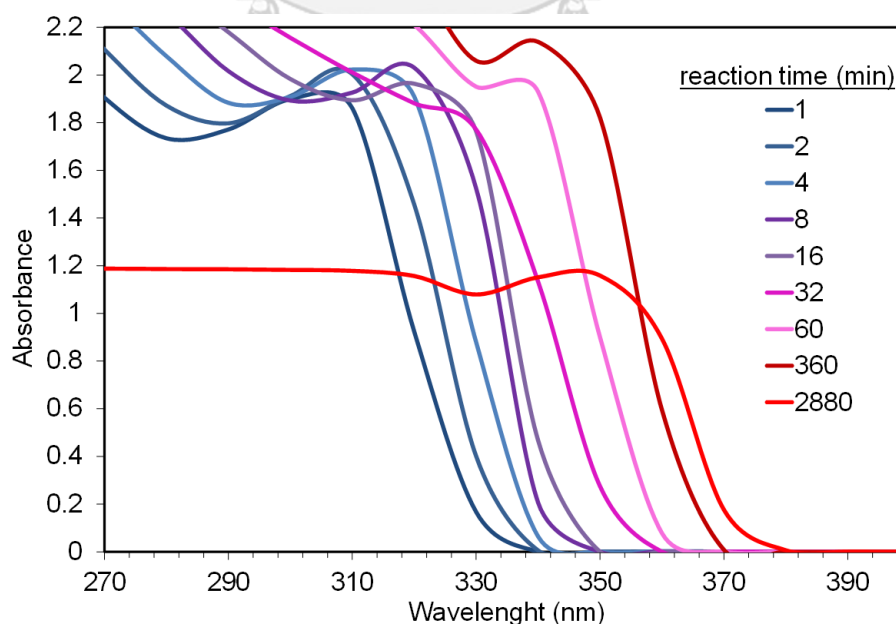
งานวิจัยนี้สนใจที่จะสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ และนำไปเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์(II)ไอออน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ และศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิและกรดเบสของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์(II)ไอออน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ โดยจะใช้ 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) เป็นไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์สำหรับการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตร poly(PCDA)/ Zn²⁺/ZnO และทำการทดสอบสมบัติการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรดเบสโดยการเติมกรดไฮโดรคลอริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ และการตอบสนองต่อกรดและเบสอินทรีย์โดยการเติมกรดซาลิซิลิก และออกทิลเอมีน ซึ่งผลการทดลองแบ่งออกเป็นส่วนต่างๆ ดังต่อไปนี้

4.1 ศึกษาการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และตรวจสอบลักษณะเฉพาะ

ในการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ โดยใช้ซิงก์แอสีเทตและเทตระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เบนทไฮเดรต จะได้ซิงก์ออกไซด์ ณ เวลาต่างๆ ดังสมการ



สมบัติการดูดกลืนแสงของผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 สเปกตราดูดกลืนแสงของซิงก์ออกไซด์ที่เวลาต่างๆ

จากกราฟสเปกตรากการดูดกลืนแสงของซิงก์ออกไซด์ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ พบว่าเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 306 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 2 นาที จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 310 นาโนเมตร และเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 4 นาที จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 312 นาโนเมตร ในขณะที่เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 8 นาทีจะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 320 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 16 นาที มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 322 นาโนเมตร และเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 32 นาที มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 324 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 360 นาที มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 340 นาโนเมตร ในขณะที่เมื่อเพิ่มเวลาการทำปฏิกิริยาเป็น 2880 นาที มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 348 นาโนเมตร บ่งชี้ว่าซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างกัน จะมีสมบัติการดูดกลืนแสงที่ต่างกัน โดยซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดเกิดที่ความยาวคลื่นที่สูงขึ้น

จากสเปกตรากการดูดกลืนแสงจะสามารถนำมาคำนวณเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จาก

$$\text{สมการ } \frac{1240}{\lambda_{\text{half}}} = A + \frac{B}{d^2} - \frac{C}{d}$$

เมื่อ d = ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค มีหน่วยเป็นอังสตรอม
 a เท่ากับ 3.301 b เท่ากับ -294.0 c เท่ากับ -1.09

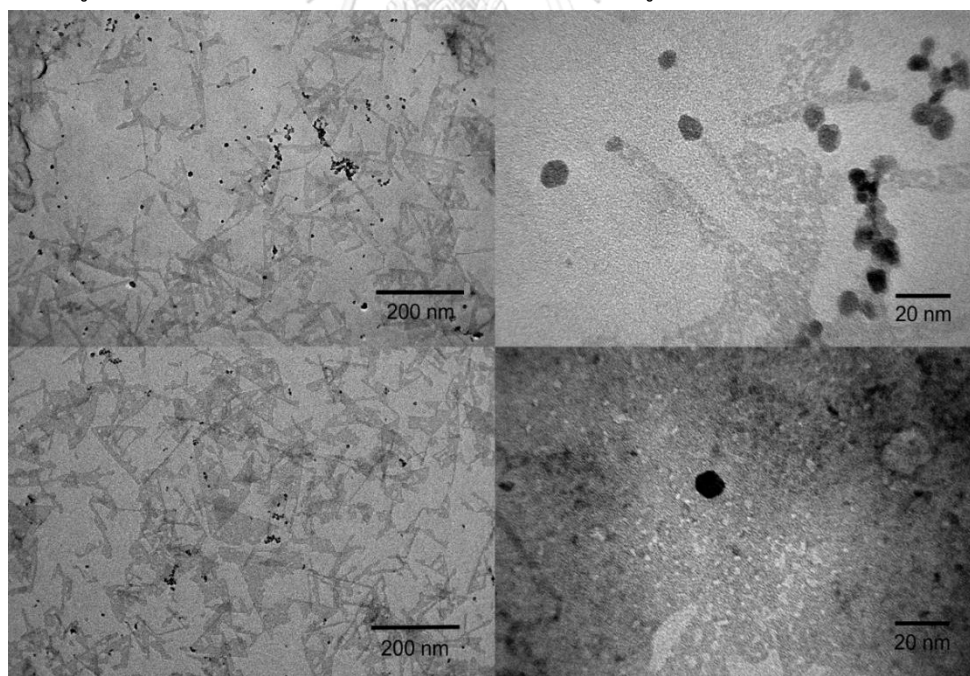
λ_{half} คือ ความยาวคลื่นที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของส่วนโค้งสูงสุด (peak) มีหน่วยเป็นนาโนเมตร

เมื่อทำการคำนวณจากสมการจะได้ค่าเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ

Reaction time (min)	Particle diameter of ZnO (nm)
1	2.4
2	2.4
4	2.5
8	2.8
16	2.9
32	3.2
60	3.6
360	4.3
2880	6.1

การตรวจสอบลักษณะเฉพาะผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงให้เห็นรูปร่างและขนาดของซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคซิงก์ออกไซด์เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที (บน) และ 2880 นาที (ล่าง)

จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่กำลังขยาย 50000 เท่า และ 300000 เท่า พบว่า ซิงก์ออกไซด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที และ 2880 นาที โดยซิงก์ออกไซด์ในงานวิจัยนี้มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 10 นาโนเมตร โดยแต่ละอนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกัน จากภาพจะเห็นว่าอนุภาคมีการกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ ไม่เกาะกลุ่มกัน

4.2 ศึกษาการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์

และตรวจสอบลักษณะเฉพาะ

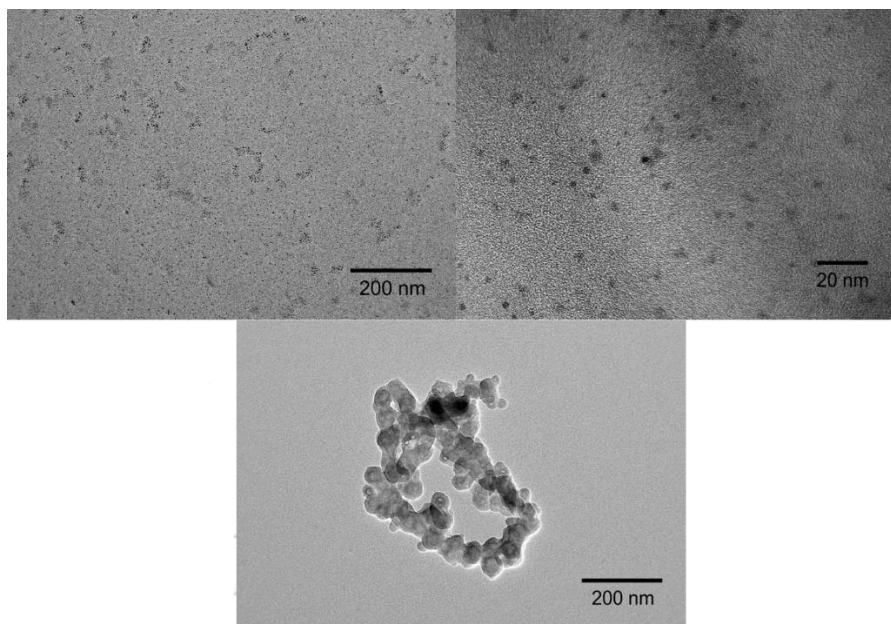
4.2.1 สมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์

(II)ไอออน/ซิงก์ออกไซด์

การศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงก์(II)ไอออน/ซิงก์ออกไซด์วิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy โดยพีคที่ได้ใช้ในการวิเคราะห์สี การจัดเรียงตัวและระยะคอนจูเกต(conjugate length)ของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO โดยพิจารณาจากค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (maximum absorption หรือ λ_{max}) และแถบการดูดกลืนที่เกิดขึ้นควบคู่กัน โดยทั่วไปวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมในน้ำปราศจากไอออนที่มีสีน้ำเงินจะมีค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ประมาณ 640 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนไวโบริก (vibronic band) ที่ประมาณ 590 นาโนเมตร นอกจากนี้จะมีแถบการดูดกลืนแสงที่ประมาณ 680 นาโนเมตร ซึ่งบ่งบอกถึงสมบัติการเป็นวัสดุเชิงประกอบที่มีระยะคอนจูเกตที่ยาวในโครงสร้าง เนื่องจากตำแหน่งการดูดกลืนที่ค่าความยาวคลื่นที่สูงขึ้นแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของระยะคอนจูเกตในสายโซ่

ผลการศึกษาค่าการดูดกลืนแสงของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) พบว่าสารแขวนลอยที่ได้มีสีน้ำเงินและให้ค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ผ่าน โดยวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) มีค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 640 นาโนเมตร แถบความยาวคลื่น vibronic ที่ 590 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนเล็กๆที่ความยาวคลื่นประมาณ 680 นาโนเมตร บ่งชี้ว่าการเกิดเป็นวัสดุเชิงประกอบ โดยพบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) จะมีตำแหน่งของความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมด้วยซิงก์ออกไซด์ขนาด 65 นาโนเมตรที่มีการศึกษามาก่อนหน้า แต่ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) จะพบแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตรร่วมด้วย

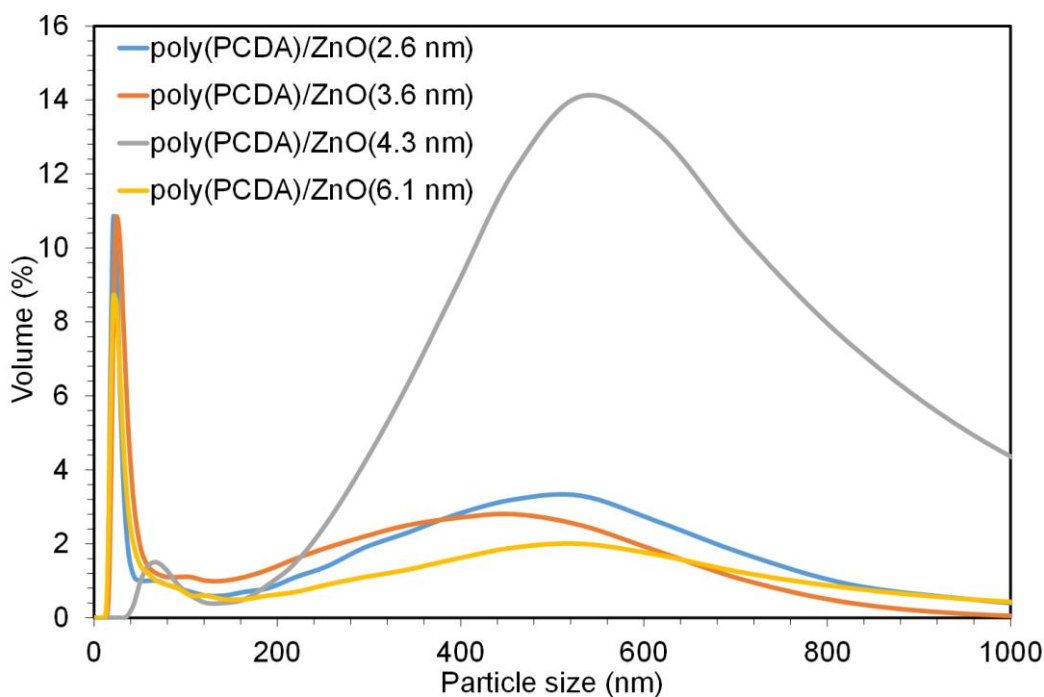
4.2.2 การวิเคราะห์รูปร่าง ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาคของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์(II)ไอออน/ซิงก์ออกไซด์



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคซิงก์ออกไซด์ของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO เมื่อใช้ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา 1 นาที (บน) และ 2880 นาที (ล่าง)

จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของวัสดุเชิงประกอบที่กำลังขยาย 50000 เท่า และ 300000 เท่า พบว่าวัสดุเชิงประกอบเตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาทีและ 2880 นาที (ได้ผลึกซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาด 2.4 และ 6.1 นาโนเมตรตามลำดับ) มีขนาดและรูปร่างใกล้เคียงกัน โดยวัสดุเชิงประกอบมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคน้อยกว่า 10 นาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคค่อนข้างใกล้เคียงกัน (homogenous)

เมื่อทำการวิเคราะห์ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาควัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) ได้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.4 โดยพบว่ามีช่วงในการกระจายขนาดของอนุภาค 2 ช่วง ในช่วงแรกมีขนาดตั้งแต่ 10 ถึง 50 นาโนเมตร ซึ่งมีการกระจายขนาดอนุภาคที่แคบ แสดงถึงอนุภาคที่มีขนาดใกล้เคียงกัน และสำหรับในช่วงอนุภาคขนาดใหญ่ 200 ถึง 1000 นาโนเมตร มีการกระจายขนาดของอนุภาคค่อนข้างกว้าง แสดงถึงการมีขนาดอนุภาคที่หลากหลาย โดยช่วงอนุภาคขนาดใหญ่นี้คาดว่าเกิดจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคในตัวอย่างสารแขวนลอยที่นำไปทำการทดสอบ



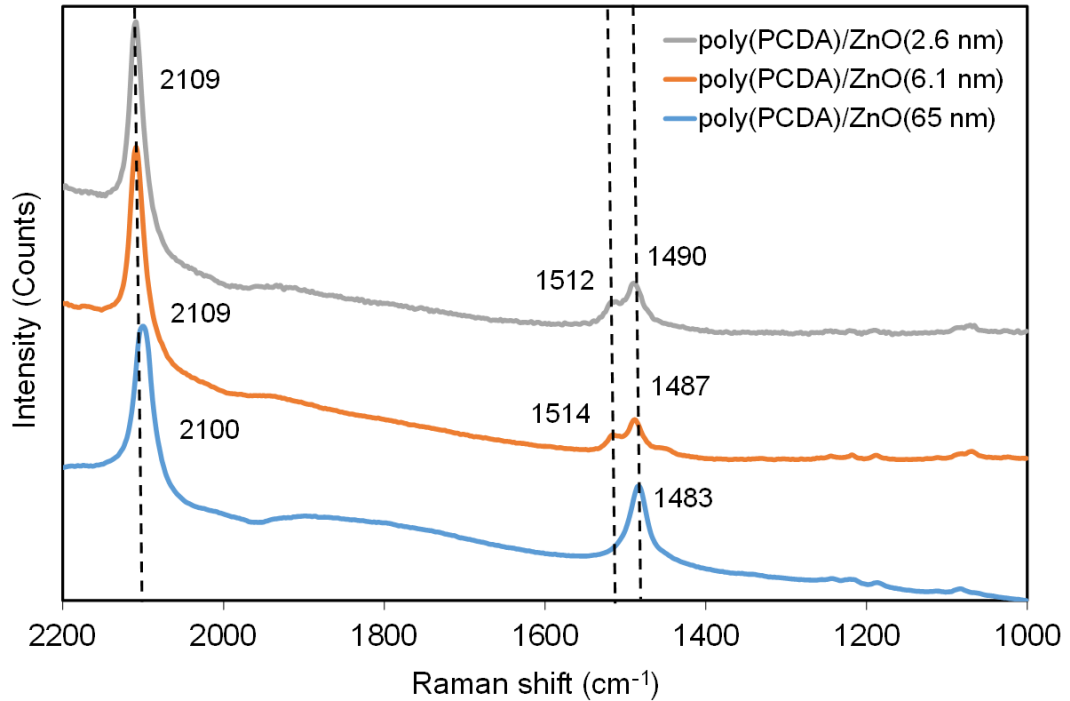
รูปที่ 4.4 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO

4.2.3 โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบ

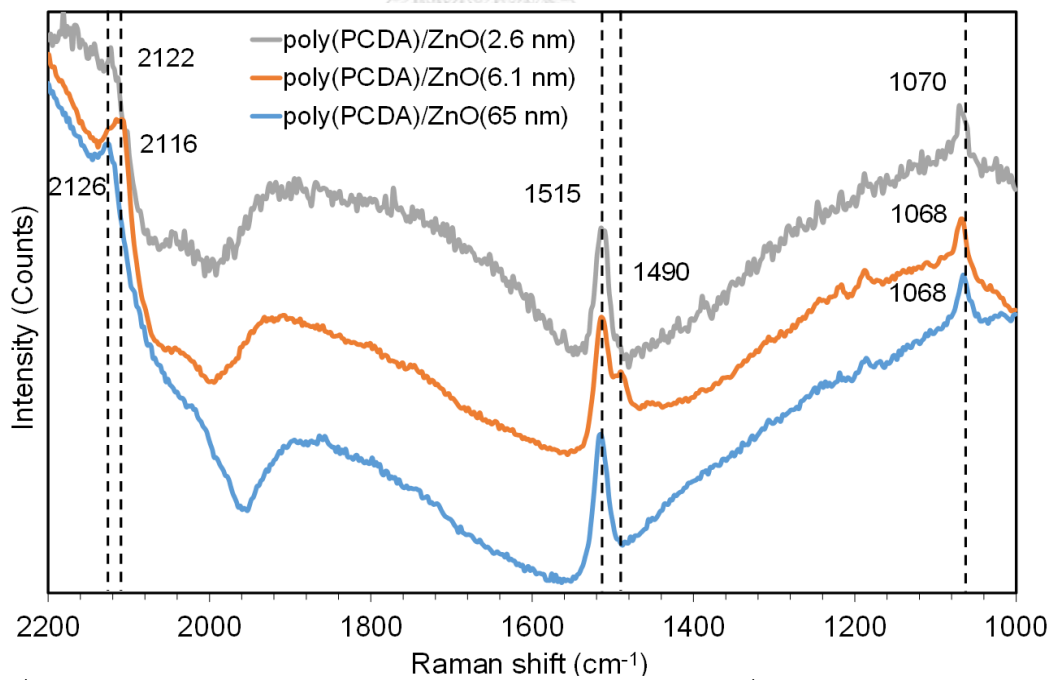
1. สายโซ่หลักและหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้าง

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีสามารถบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นภายในสายโซ่หลัก (backbone) ของโครงสร้าง PDA ได้ รูปที่ 4.5 แสดงรามานสเปกตรัมของ วัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (เฟสสีน้ำเงิน) ที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 6.1 และ 65 นาโนเมตร จากผลการทดลองพบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) เกิดพีคที่เลขคลื่น 2109 และ 1490 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีคการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอลไคน์ (C≡C) และแอลคีน (C=C) ตามลำดับ ในขณะที่ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) พบว่าเกิดพีคที่เลขคลื่นใกล้เคียงกัน คือ 2109 และ 1487 cm⁻¹ นอกจากนี้ในระบบของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) ยังพบพีคที่เลขคลื่น 1512 และ 1514 cm⁻¹ ตามลำดับ ซึ่งเป็นบ่งบอกถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่หลักคอนจูเกตอีกแบบหนึ่งเกิดขึ้นควบคู่กันด้วย โดยพีคที่เกิดขึ้นที่เลขคลื่นสูงกว่าจะแสดงถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่หลักคอนจูเกตในลักษณะที่ผ่อนคลาย (relax) มากกว่า เมื่อพิจารณา poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) พบพีคการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอลไคน์ (C≡C) และ แอลคีน (C=C) ที่เลขคลื่น 2100 และ 1483 cm⁻¹ ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal จะเห็นว่า พีคการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอลไคน์ (C≡C) เกิด blue shift และ พีคการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) เกิดพีคควมูที่เลขคลื่นสูงกว่า

แสดงให้เห็นว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่หลักคอนจูเกตในลักษณะที่ผ่อนคลายมากกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm)



รูปที่ 4.5 รามานสเปกตรัสสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบในเฟสสีน้ำเงินที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 6.1 และ 65 นาโนเมตร



รูปที่ 4.6 รามานสเปกตรัสสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบในเฟสสีแดงที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 6.1 และ 65 นาโนเมตร

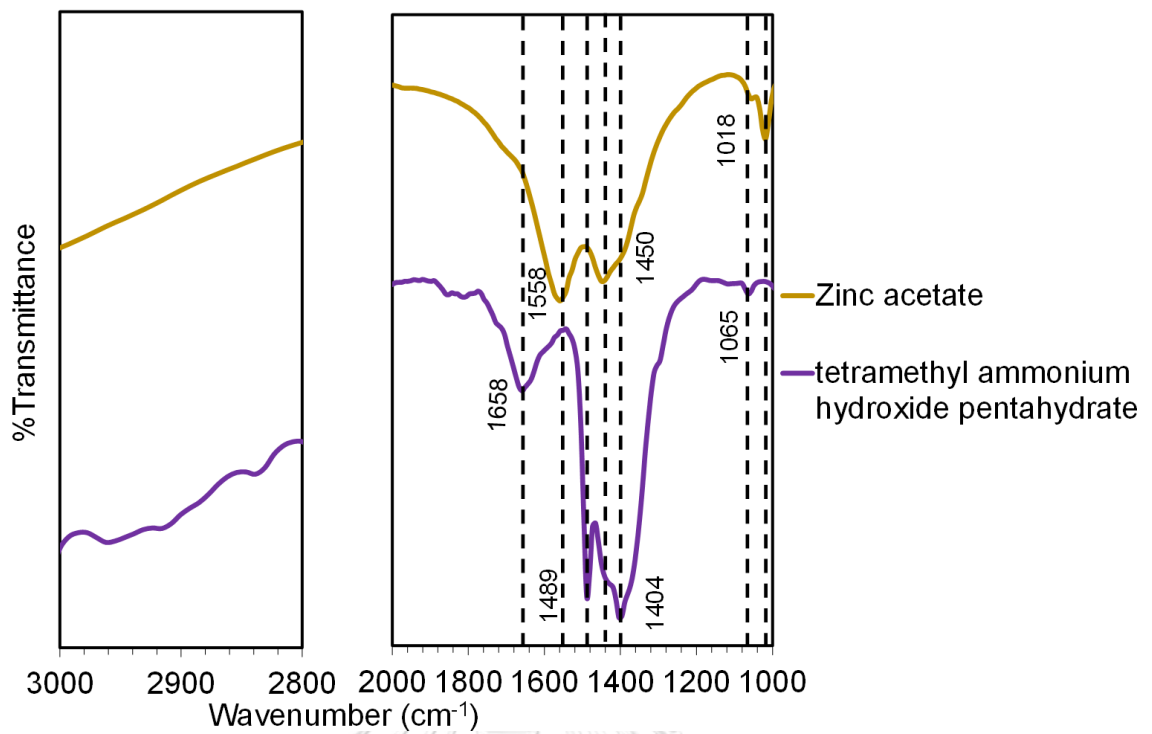
เมื่อพิจารณารามานสเปกตร้าของวัสดุเชิงประกอบในเฟสสีแดงได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.6 ในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65nm) พบพิคการสั่นที่เลขคลื่น 2126cm⁻¹ และ 1515cm⁻¹ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) พบพิคการสั่นที่เลขคลื่นที่ 2122 และ 1515 cm⁻¹ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) พบพิคการสั่นที่เลขคลื่น 2116 และ 1515 cm⁻¹ และในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal พบพิคการสั่นที่เลขคลื่น 1490 cm⁻¹ เหลืออยู่เล็กน้อย จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อสารเกิดการเปลี่ยนเป็นสีแดง สายโซ่หลักจะเกิดการผ่อนคลาย ทำให้พิคเกิด blue shift ไปยังตำแหน่งเลขคลื่นที่สูงขึ้น ที่เหลือจากเฟสน้ำเงิน นอกจากนี้ยังพบพิคการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลคีน (C=C) ส่วนพิคการสั่นที่เลขคลื่น 1070 และ 1068 cm⁻¹ ในวัสดุเชิงประกอบเฟสสีแดงทุกระบบซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่อัลคิลแบบ Gauche[56] เลขคลื่นการเกิดพิคของหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลคีน (C=C) ในวัสดุเชิงประกอบเฟสน้ำเงิน และเฟสสีแดงแสดงในตารางที่ 4.2 สำหรับรามานสเปกตร้าของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) ในการศึกษาพบว่าไม่ตรงกับผลการศึกษาที่มีการรายงานมาก่อนหน้านี้ โดยในเฟสน้ำเงินจะพบพิคที่เลขคลื่นประมาณ 1449 cm⁻¹ และ 2075 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพิคการสั่นของหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลคีน (C=C) ตามลำดับ หลังจากให้ความร้อนจนกลายเป็นสีแดงจนไม่สามารถผันกลับได้ จะเกิดเลขคลื่นที่ประมาณ 1512 cm⁻¹ และ 2116 cm⁻¹ ทั้งนี้เนื่องมาจากค่าความยาวคลื่นที่ใช้กระตุ้นในการทำการทดลองครั้งนี้เป็นค่าความยาวคลื่นสั้นกว่าในการศึกษาก่อนหน้า[57]

ตารางที่ 4.2 เลขคลื่นของพิคหมู่ฟังก์ชันแอลคีน (C=C) และแอลคีน (C=C) ของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO

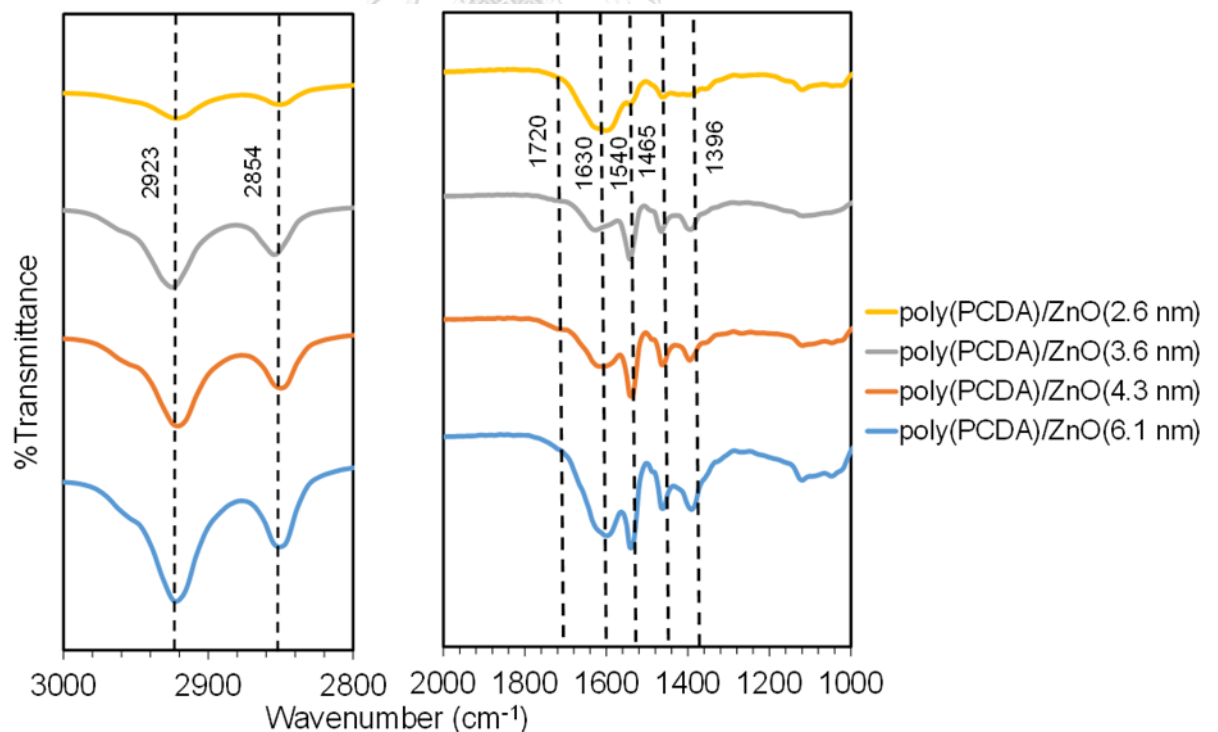
Particle diameter of ZnO (nm)	Blue phase		Red phase	
	ν (C=C) cm ⁻¹	ν (C≡C) cm ⁻¹	ν (C=C) cm ⁻¹	ν (C≡C) cm ⁻¹
2.6	1490	2109	1515	2122
6.1	1487	2109	1515	2116
65	1483	2100	1515	2126

เมื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR spectroscopy ของสารตั้งต้นซิงก์อะซิเตต และเททระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทะไฮเดรต ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.7 โดยสารตั้งต้นซิงก์อะซิเตต พบพิคที่เลขคลื่นที่ 1018 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพิคการสั่นของหมู่ C-O stretching และพบพิค

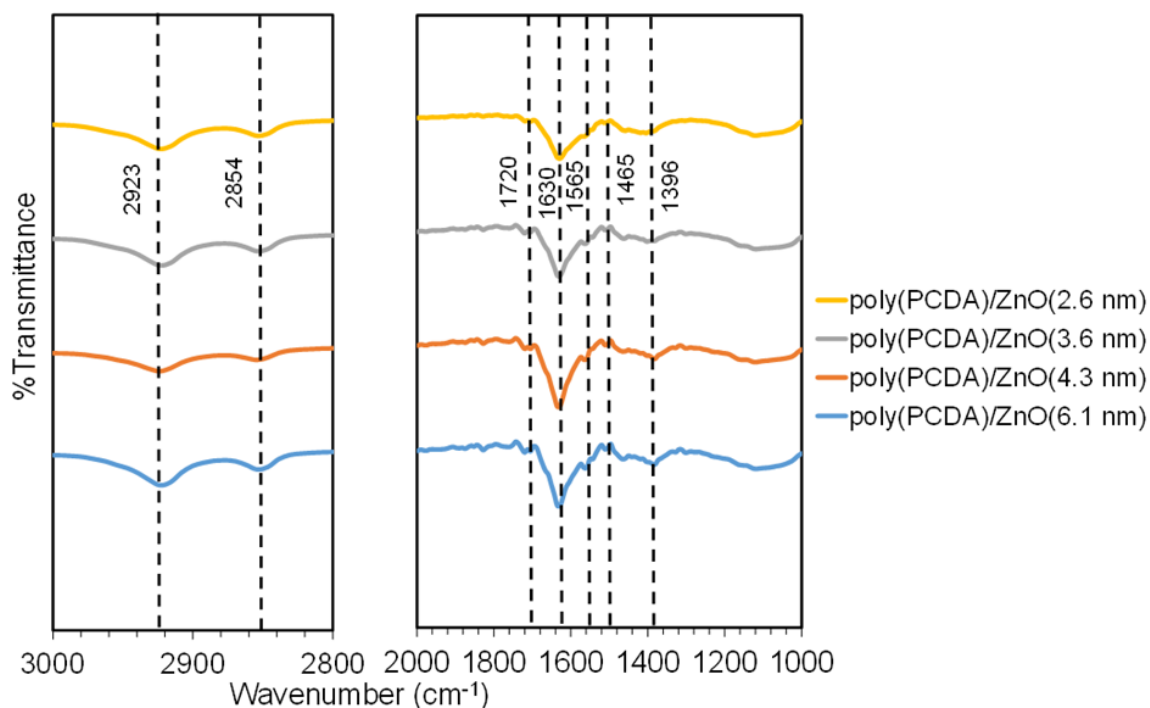
C-H bending ที่เลขคลื่นประมาณ 1450 cm^{-1} และพบพีคที่เลขคลื่น 1558 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นของหมู่ C=O สำหรับเทตระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทะไฮเดรต จะพบพีคที่เลขคลื่น 1658 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และพีคที่เลขคลื่น 1404 และ 1489 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นของ $-\text{CH}_3$ และพีคที่เลขคลื่น 1065 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นของ C-N stretching และเมื่อทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal ในเฟสสีน้ำเงินที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร พบพีคการสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 1465 2854 และ 2923 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นแบบ scissoring ของหมู่เมทิลีน การสั่นแบบสมมาตรของหมู่เมทิลีน [$\nu_s(-\text{CH}_2)$] และการสั่นแบบไม่สมมาตรของหมู่เมทิลีน [$\nu_{as}(-\text{CH}_2)$] ตามลำดับ และพบพีคการสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 1396 cm^{-1} และ 1540 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นแบบสมมาตรของหมู่คาร์บอกซิเลท [$\nu_s(-\text{COO}^-)$] และการสั่นแบบไม่สมมาตรของหมู่คาร์บอกซิเลท [$\nu_{as}(-\text{COO}^-)$] ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO โดยบ่งบอกถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างประจุลบของ $-\text{COO}^-$ ที่ส่วนหัวของ PDA และ Zn²⁺ และยังพบพีคลักษณะกว้างที่เลขคลื่นประมาณ 1630 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงปฏิสัมพันธ์ระหว่างประจุลบของ $-\text{COO}^-$ ที่ส่วนหัวของ PDA และ Zn²⁺ เช่นเดียวกัน แต่มีความแข็งแรงต่ำกว่า นอกจากนี้ยังพบพีคของหมู่คาร์บอกซิลิกที่เลขคลื่นประมาณ 1720 cm^{-1} อีกด้วย เมื่อเปรียบเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) จากงานวิจัยที่ผ่านมา[57] จะปรากฏพีคที่ตำแหน่งประมาณ 1460 2849 และ 2919 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นแบบ scissoring ของหมู่เมทิลีน การสั่นแบบสมมาตรของหมู่เมทิลีน [$\nu_s(-\text{CH}_2)$] และการสั่นแบบไม่สมมาตรของหมู่เมทิลีน [$\nu_{as}(-\text{CH}_2)$] ตามลำดับ พีคการสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 1398 cm^{-1} และ 1540 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคการสั่นแบบสมมาตรของหมู่คาร์บอกซิเลท [$\nu_s(-\text{COO}^-)$] และการสั่นแบบไม่สมมาตรของหมู่คาร์บอกซิเลท [$\nu_{as}(-\text{COO}^-)$] ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO รวมถึงพีคที่ตำแหน่งประมาณ 1725 cm^{-1} ของหมู่คาร์บอกซิลิก ดังนั้นจะเห็นได้ว่า ในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal มีพีคที่เลขคลื่นประมาณ 1630 cm^{-1} ค่อนข้างชัดเจน แสดงให้เห็นว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal มีปฏิสัมพันธ์ระหว่าง $-\text{COO}^-$ และ Zn²⁺ ที่แข็งแรงน้อยกว่าใน poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) เมื่อวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal เกิดการเปลี่ยนเป็นเฟสสีแดง พบว่าพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1630 cm^{-1} มีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่พีคที่ตำแหน่ง 1540 cm^{-1} หายไปเลื่อนมาเกิดพีคที่ตำแหน่ง 1565 cm^{-1} แทน แสดงให้เห็นถึงความแข็งแรงที่ลดลงของปฏิสัมพันธ์ระหว่าง $-\text{COO}^-$ และ Zn²⁺ ในโครงสร้าง



รูปที่ 4.7 อินฟราเรดสเปกตรัมของซิงก์อะซิเตตและเททระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทาไฮเดรต



รูปที่ 4.8 อินฟราเรดสเปกตรัมเฟสสีน้ำเงินของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร



รูปที่ 4.9 อินฟราเรดสเปกตรัมเฟสสีแดงของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.3 เลขคลื่นหมู่ฟังก์ชัน ของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO เฟสสีน้ำเงิน

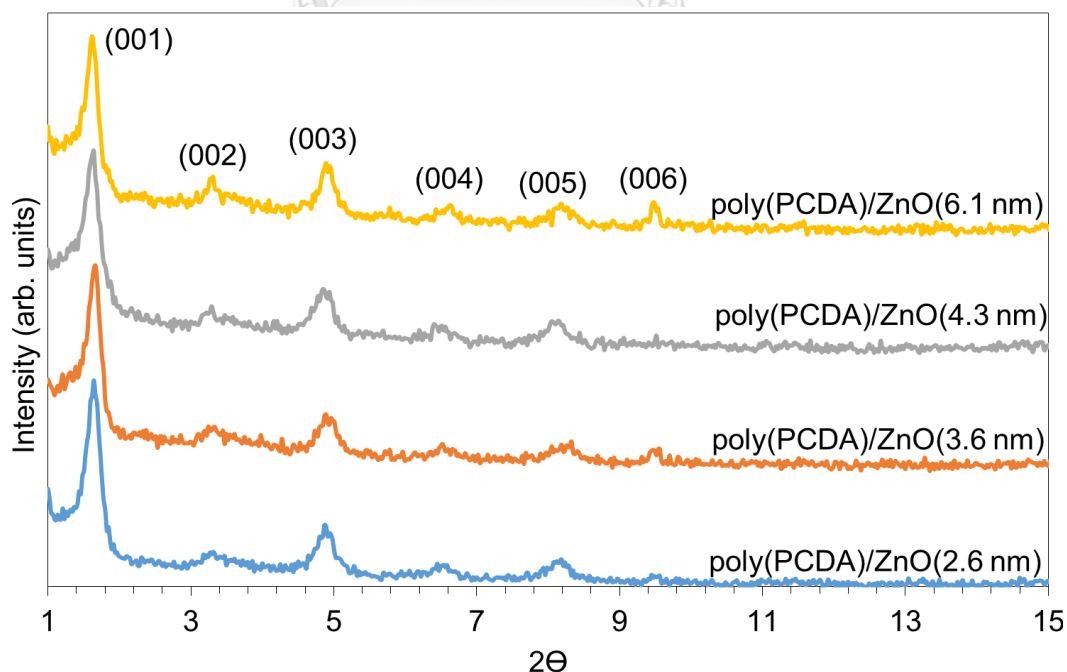
Particle diameter of ZnO (nm)	$[v_{as}(-CH_2)]$ cm ⁻¹	$[v_s(-CH_2)]$ cm ⁻¹	(-COOH) cm ⁻¹	$[v_{as}(-COO^-)]$ cm ⁻¹	$[v_{as}(-COO^-)]$ cm ⁻¹	Scissoring(-CH ₂) cm ⁻¹	$[v_s(-COO^-)]$ cm ⁻¹
2.6	2923	2854	1720	1604	1542	1465	1396
3.6	2923	2854	1720	1627	1542	1465	1396
4.3	2923	2846	1720	1604	1542	1465	1396
6.1	2923	2854	1720	1604	1542	1465	1388

ตารางที่ 4.4 เลขคลื่นหมู่ฟังก์ชัน ของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO เฟสสีแดง

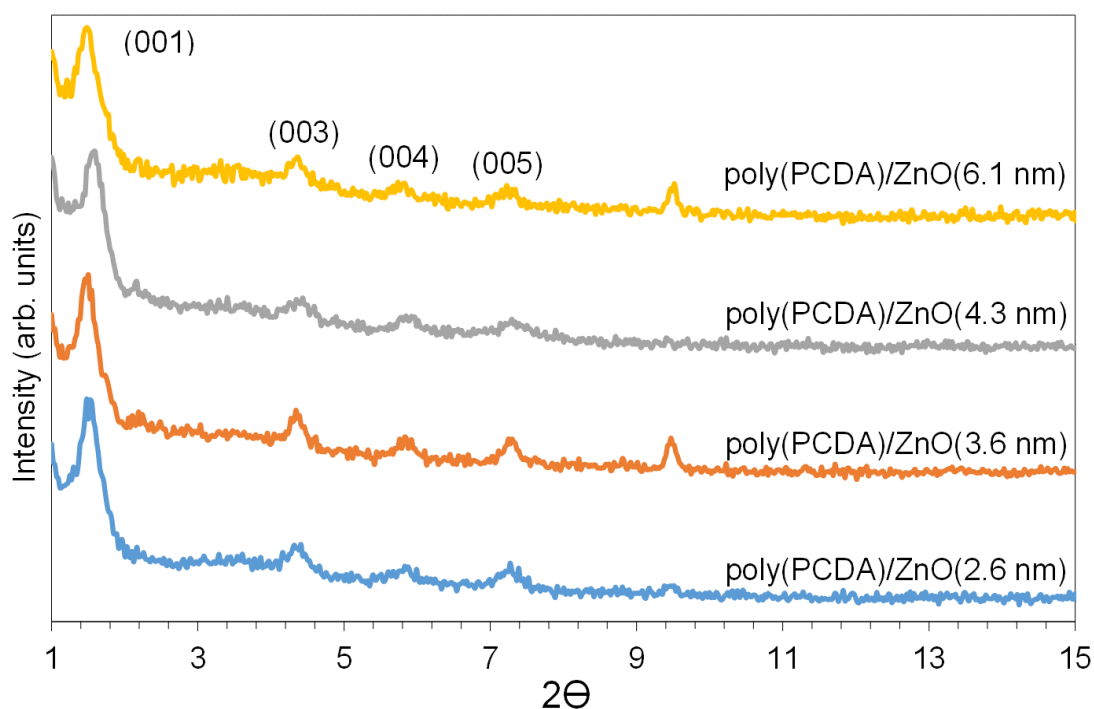
Particle diameter of ZnO (nm)	$[v_{as}(-CH_2)]$ cm ⁻¹	$[v_s(-CH_2)]$ cm ⁻¹	(-COOH) cm ⁻¹	$[v_{as}(-COO^-)]$ cm ⁻¹	$[v_{as}(-COO^-)]$ cm ⁻¹	Scissoring (-CH ₂) cm ⁻¹	$[v_s(-COO^-)]$ cm ⁻¹
2.6	2923	2854	1720	1627	1565	1457	1396
3.6	2923	2854	1720	1627	1565	1465	1396
4.3	2923	2854	1720	1635	1565	1465	1396
6.1	2923	2854	1720	1635	1565	1465	1396

2. ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้าง (d-spacing)

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างภายในของวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ซึ่งมีการจัดเรียงตัวเป็นชั้น (lamella structure) โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) ในการศึกษาระยะห่างระหว่างชั้น ไบเลเยอร์ (bilayer d-spacing) ในโครงสร้าง จากการศึกษาที่ผ่านมา พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO(65 nm) ในเฟสสีน้ำเงิน มีระยะห่างระหว่างชั้น ประมาณ 5.4 นาโนเมตร [57] สำหรับวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในเฟสสีน้ำเงิน ดังแสดงในรูปที่ 4.10 โดยปรากฏระนาบการเลี้ยวเบนทั้งหมด 6 พิก และเมื่อใช้สมการของแบรกก์ในการคำนวณค่าระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้างจะได้ค่าดัง แสดงในตารางที่ 4.5 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกันกับในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO(65 nm) หลังจากให้ความร้อนจนกลายเป็นสีแดงและไม่สามารถผันกลับได้ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในเฟสสีแดง (รูปที่ 4.11) ปรากฏระนาบการเลี้ยวเบน 5 พิก และมีค่าระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้างเพิ่มขึ้น โดยมีค่าประมาณ 6.0 นาโนเมตร (ตารางที่ 4.5) ซึ่งการเพิ่มขึ้นของระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้างนี้ แสดงถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่พีดีเอบนอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่แตกต่างจากเฟสสีน้ำเงิน จากผลการทดลองในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้าง ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวของสายโซ่พีดีเอบนอนุภาคในระบบของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal ไม่มีความแตกต่างจากของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO(65nm)



รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบเฟสสีน้ำเงินที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร



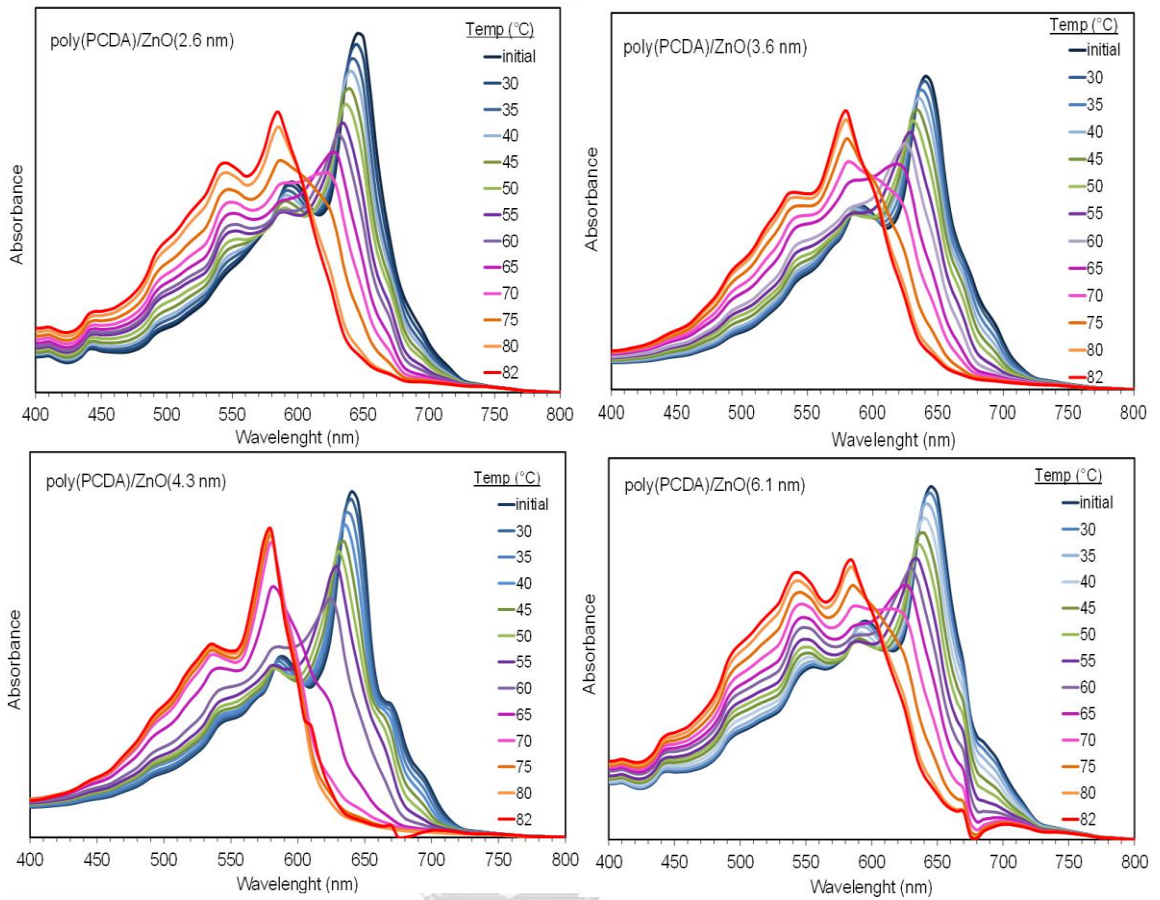
รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบเฟสสีแดงที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.5 ระยะห่างระหว่างชั้นในโครงสร้างของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบเฟสสีน้ำเงินและแดงที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร

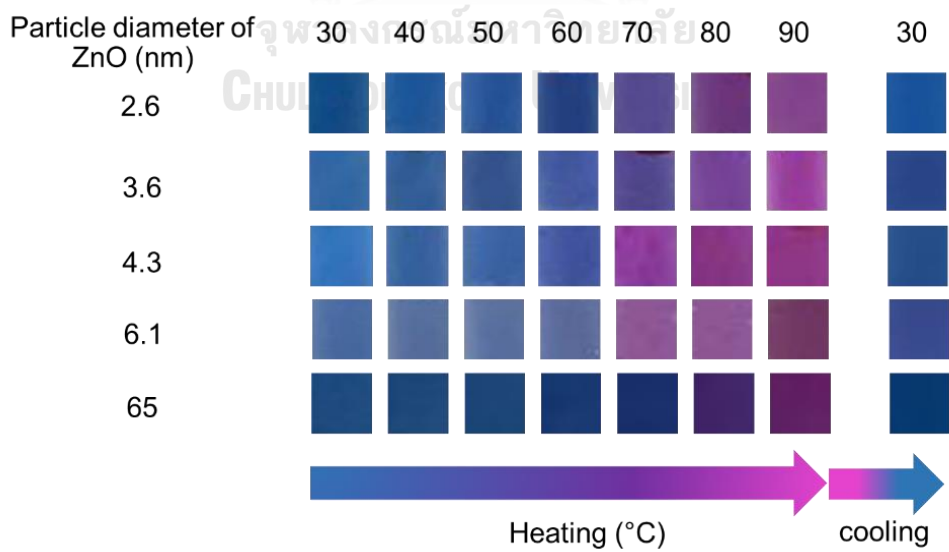
Size of ZnO (nm)	d-spacing blue phase (nm)	d-spacing red phase (nm)
2.6	5.40	5.96
3.6	5.38	6.08
4.3	5.45	5.78
6.1	5.43	6.03

4.3 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิ

จากการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบ โดยการให้ความร้อนแก่สารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบ ตั้งแต่ที่อุณหภูมิห้องและเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 30 จนถึง 90 องศาเซลเซียส และทิ้งให้เย็นตัวกลับลงมาที่อุณหภูมิห้อง แล้วทำการวัดสเปกตรารการดูดกลืนแสงทุกๆ 5 องศาเซลเซียสและถ่ายภาพสีเพื่อดูการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm), poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) และเปรียบเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) ได้ผลดังแสดงในรูป 4.12



รูปที่ 4.12 สเปกตรารการดูดกลืนแสงเพื่อศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร



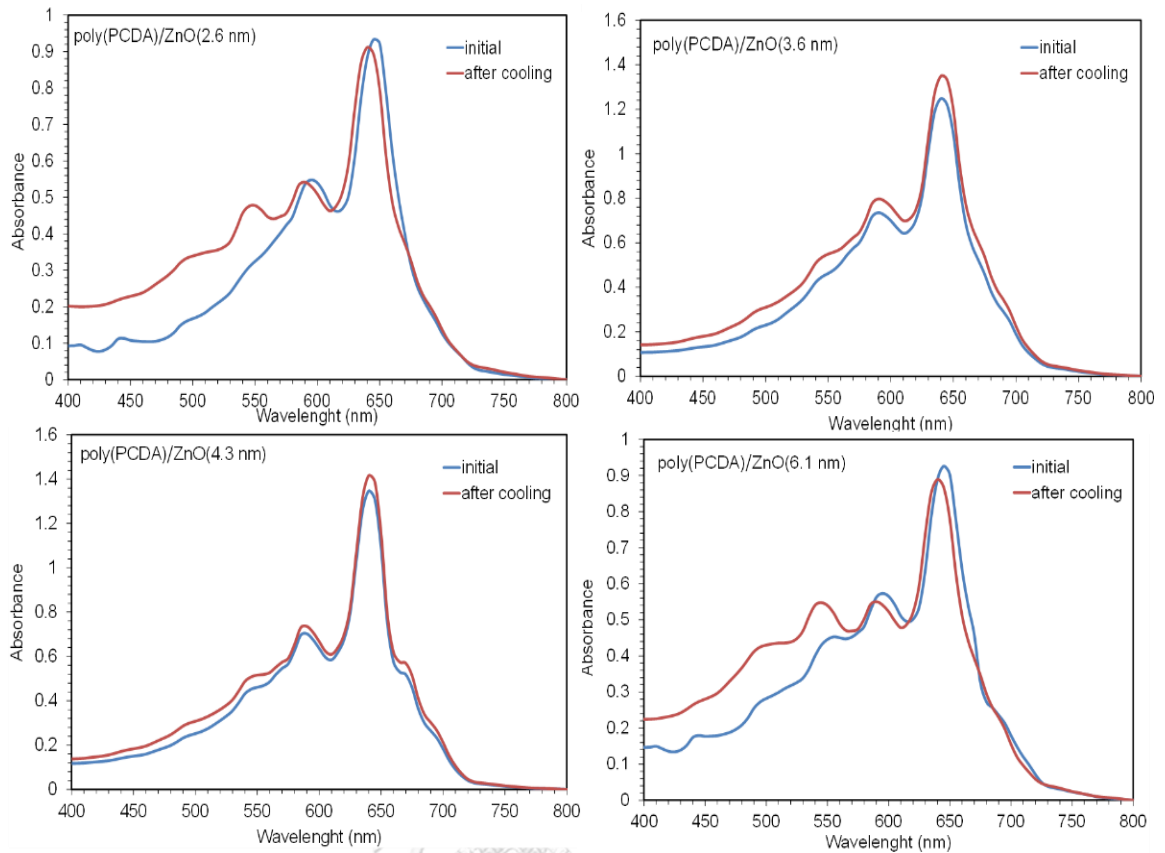
รูปที่ 4.13 แสดงพฤติกรรมการตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร

จากผลการศึกษา พบว่าวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) ในช่วงอนุภาคน้ำเงิน 30 ถึง 65 องศาเซลเซียส สารแขวนลอยยังคงเป็นสีน้ำเงิน และมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนแสงที่ 590 นาโนเมตร เมื่อเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นสีม่วงที่อนุภาคน้ำเงินประมาณ 65-70 องศาเซลเซียส จะเห็นเฟสสีแดงเพิ่มขึ้น มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 580 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร การเปลี่ยนสีในช่วง 65 ถึง 90 องศาเซลเซียส จะเริ่มเห็นเป็นสีน้ำเงินปนม่วง และมีเฟสสีแดงมากขึ้น เมื่อเพิ่มอนุภาคน้ำเงิน สารแขวนลอยกลายเป็นสีม่วงปนแดงที่อนุภาคน้ำเงิน 90 องศาเซลเซียส สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) พบว่า สเปกตรามีลักษณะคล้ายคลึงกันกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) สเปกตรัมในช่วง 30 ถึง 60 องศาเซลเซียส จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนแสงบริเวณ 590 นาโนเมตร และเริ่มเห็นการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นน้ำเงินปนม่วงที่อนุภาคน้ำเงิน 70 องศาเซลเซียส โดยมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 580 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร แสดงว่ามีการเกิดเฟสสีแดงเพิ่มขึ้นในระบบ ในช่วงอนุภาคน้ำเงิน 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าสารแขวนลอยมีสีม่วงปนแดงมากขึ้นเมื่อเพิ่มอนุภาคน้ำเงิน สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) สเปกตรัมของสารที่เตรียมได้ก่อนการทดสอบการตอบสนองต่ออนุภาคน้ำเงิน จะพบค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 และ 580 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มอนุภาคน้ำเงินจนถึง 65 องศาเซลเซียส พบว่าสารแขวนลอยมีการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นน้ำเงินปนม่วง และมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 580 นาโนเมตร และมีการเพิ่มขึ้นของแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มอนุภาคน้ำเงินต่อจนถึง 90 องศาเซลเซียส พบว่ามีเฟสสีแดงเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณา poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) สเปกตรัมเริ่มต้นพบค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และพบแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 และ 580 นาโนเมตร เมื่อทำการเพิ่มอนุภาคน้ำเงินพบว่าสารแขวนลอยมีการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นน้ำเงินปนม่วงที่อนุภาคน้ำเงิน 70 องศาเซลเซียส โดยมีค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540, 580 และ 640 นาโนเมตรใกล้เคียงกัน และเมื่อเพิ่มอนุภาคน้ำเงินสูงขึ้นจะเห็นสารแขวนลอยมีสีม่วงปนแดงมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) ในช่วง 30 ถึง 70 องศาเซลเซียส สารแขวนลอยยังคงเป็นสีน้ำเงิน และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีจากน้ำเงินเป็นม่วงที่ประมาณ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการเกิดการเปลี่ยนสีที่อนุภาคน้ำเงินสูงกว่าในกรณีของ poly(PCDA)/ZnO nanocrystals ประมาณ 10 องศาเซลเซียส และสารจะมีเฟสสีแดงมากขึ้นเมื่อเพิ่มอนุภาคน้ำเงิน ถึง 90 องศาเซลเซียส

จากสเปกตรากการดูดกลืนแสงพบว่ามีความสอดคล้องกับภาพถ่ายที่แสดงพฤติกรรม การตอบสนองต่อสีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ดังรูป 4.13 โดย poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm),

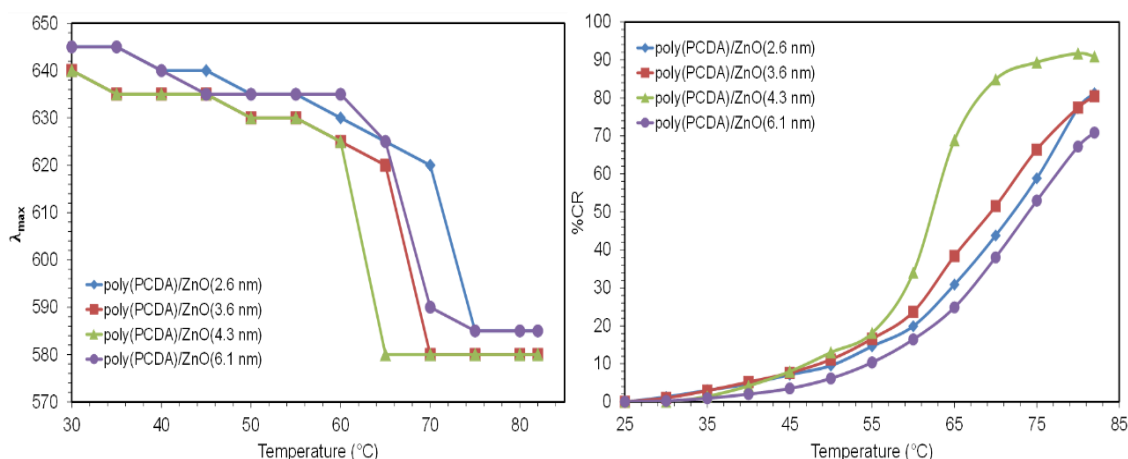
poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO(3.6nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3nm)และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) ในตอนเริ่มต้นสเปกตรามีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ 640 นาโนเมตรและแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร และมองเห็นสีน้ำเงินได้ด้วยตาเปล่า และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น จะปรากฏพีคการดูดกลืนแสงที่ 540 และ 580 นาโนเมตร ที่มีค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้น ซึ่งพีคดังกล่าวแสดงถึงเฟสสีแดงที่เพิ่มมากขึ้น และจากภาพถ่ายสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นน้ำเงินปนม่วงที่อุณหภูมิประมาณ 65 ถึง 70 องศาเซลเซียสซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรากการดูดกลืนแสง ดังรูป 4.12 ในขณะที่ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) จะเห็นการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นม่วงที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส

จากผลการศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารแขวนลอยของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีจากน้ำเงินเป็นม่วงปนแดงเนื่องจากความร้อนไปรบกวนให้เกิดการขยับของสายโซ่ข้างใน poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ทำให้เกิดการบิดตัวของสายโซ่หลัก ส่งผลทำให้ระยะคอนจูเกตสั้นลง และเกิดการเปลี่ยนแปลงสี และจากการทดลอง พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm), poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) มีช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนสีที่ต่ำกว่าวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ขนาดใหญ่ แสดงว่าโครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบทั้งสองระบบมีความแตกต่างกันซึ่งมีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสี โดยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคของซิงก์ออกไซด์เล็กกว่า 10 เท่าจะมีการจัดเรียงตัวของ PDA บนกลุ่มผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์แบบเป็นระเบียบน้อยกว่า จึงใช้อุณหภูมิต่ำกว่าในการทำให้สายโซ่เกิดการขยับเปลี่ยนรูปร่างและทำให้เกิดการเปลี่ยนสี เมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาดประมาณ 65 นาโนเมตร ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของสารโซ่ที่เป็นระเบียบมากกว่า



รูปที่ 4.14 สเปกตรากการดูดกลืนแสงเริ่มต้นและหลังจากการศึกษาพฤติกรรมกการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร

เมื่อพิจารณาสเปกตราระหว่างค่าการดูดกลืนแสงเริ่มต้นและหลังจากให้อุณหภูมิจนถึง 90 องศาเซลเซียสและนำมาตั้งทิ้งไว้ให้กลับลงมาที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาการผันกลับได้ของสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร แสดงดังรูป 4.14 พบว่าสเปกตรารเริ่มต้นและสเปกตรากการดูดกลืนแสงหลังการทดสอบพฤติกรรมกการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีมีความคล้ายคลึงกัน บ่งชี้ว่าสารแขวนลอยแสดงสมบัติการผันกลับได้ของสี โดยพบค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่ 540 นาโนเมตรเพิ่มขึ้นบางส่วนในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) พบว่า สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) พบว่าสเปกตรารเริ่มต้นและสเปกตรากการดูดกลืนแสงหลังการทดสอบพฤติกรรมกการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีความใกล้เคียง บ่งชี้ว่าสารแขวนลอยดังกล่าวมีการผันกลับได้ของสีอย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.15 (ซ้าย) ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) และ (ขวา) ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร

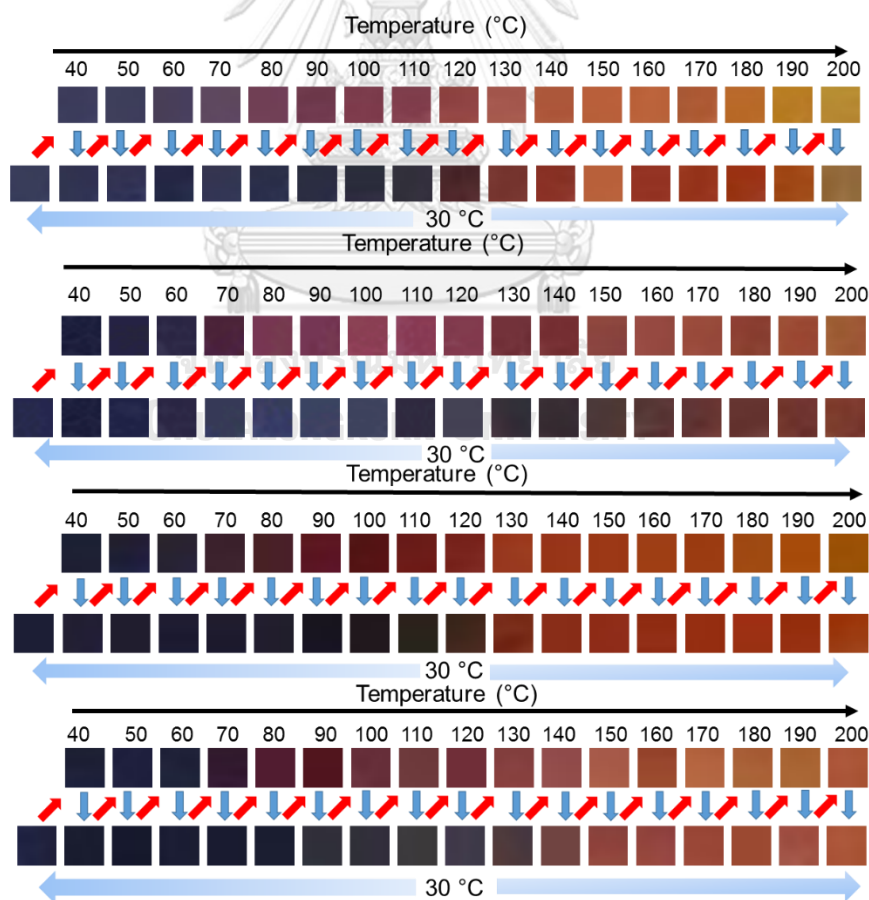
เมื่อพิจารณารูปที่พล็อตระหว่างค่าความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) และอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ซึ่งเป็นการบ่งบอกถึงตำแหน่งในการเปลี่ยนแปลงค่า λ_{max} และช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอย พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) มีช่วงการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิประมาณ 70 ถึง 75 องศาเซลเซียสและ λ_{max} เปลี่ยนจาก 645 นาโนเมตรเป็น 585 นาโนเมตร และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) มีช่วงการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิประมาณ 65 ถึง 70 องศาเซลเซียส โดย λ_{max} เปลี่ยนจาก 640 นาโนเมตรเป็น 580 นาโนเมตร สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) มีช่วงการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิประมาณ 60 ถึง 65 องศาเซลเซียส และ λ_{max} เปลี่ยนจาก 640 นาโนเมตรเป็น 580 นาโนเมตร ขณะที่ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) มีช่วงการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิประมาณ 65 ถึง 70 องศาเซลเซียสและ λ_{max} เปลี่ยนจาก 645 นาโนเมตรเป็น 585 นาโนเมตร

เมื่อพิจารณารูประหว่างร้อยละการเปลี่ยนสี (%CR) และอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 4.15 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO จะมีเฟสสีน้ำเงินลดลงในขณะที่มีเฟสสีแดงเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งในกราฟจะแสดงการเพิ่มขึ้นของ %CR เมื่อพิจารณา poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) เส้นกราฟมีความชันบริเวณ 70 ถึง 75 องศาเซลเซียส แสดงว่ามีการเปลี่ยนเฟสสีน้ำเงินเป็นแดงอย่างเห็นได้ชัดในช่วงอุณหภูมินี้ ซึ่งสอดคล้องกับกราฟสเปกตรากการดูดกลืนแสงดังที่ได้กล่าวมาแล้ว และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) เปลี่ยนสีจากเฟสสีน้ำเงินเป็นเฟสสีแดงมากที่สุดถึง 80 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 82 องศาเซลเซียส poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) เส้นกราฟชันบริเวณ 65 ถึง 70 องศาเซลเซียส แสดงว่ามีการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีจากเฟสสีน้ำเงินเป็นเฟสแดงอย่างชัดเจนในช่วงอุณหภูมินี้ และเกิดการเปลี่ยนสีสูงถึง 80 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 82 องศาเซลเซียส ในขณะที่

poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) มี%CR เพิ่มขึ้นมากในช่วง 60-65 องศาเซลเซียส โดยมีความชันของกราฟมากกว่าเมื่อเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ขนาดอื่น และพบว่าการเปลี่ยนสีจากเฟสน้ำเงินเป็นเฟสแดงมากที่สุดถึง 90 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อพิจารณา poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) เส้นกราฟจะชันในช่วงอุณหภูมิ 65 ถึง 70 องศาเซลเซียส แสดงว่ามีการเปลี่ยนสีจากเฟสน้ำเงินเป็นสีแดงค่อนข้างสูงในช่วงอุณหภูมินี้ และเปลี่ยนจากเฟสน้ำเงินเป็นแดงมากที่สุดถึง 70 เปอร์เซ็นต์

การศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO

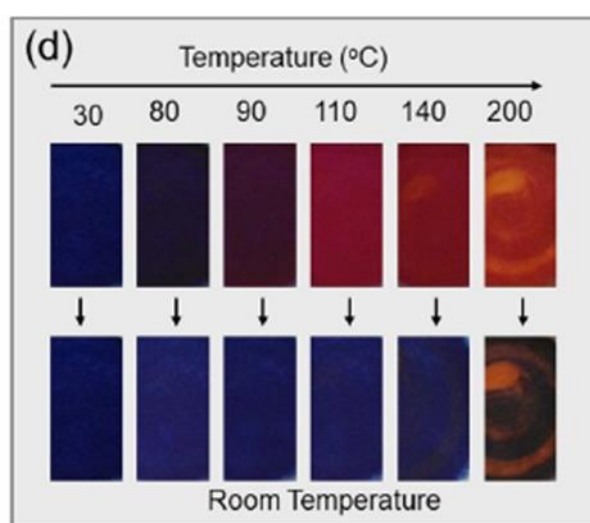
การทดลองในส่วนนี้จะทำการเตรียมฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่อยู่ในรูปของแข็งบนกระจกสไลด์ไปให้ความร้อนโดยใช้เครื่องให้ความร้อน (hot plate) ตั้งแต่ 30 ถึง 200 องศาเซลเซียส และทำการถ่ายภาพการเปลี่ยนสีของฟิล์มเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นทุกๆ 10 องศาเซลเซียส โดยการตรวจวัดอุณหภูมิจะใช้เครื่องวัดอุณหภูมิชนิดอินฟราเรด (Infrared Thermometer) จากนั้นทำการศึกษาการผันกลับได้ของสีด้วยการทิ้งให้ฟิล์มเย็นลงมาทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง และทำการถ่ายภาพผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 ภาพถ่ายแสดงการเปลี่ยนสีและผันกลับสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3 และ 6.1 นาโนเมตร

เมื่อทำการเพิ่มอนุภาคนิวโพลีเมอร์ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO จะเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดง เนื่องจากความร้อนไปรบกวนให้เกิดการขยับของสายโซ่ข้างใน poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ทำให้เกิดการบิดตัวของสายโซ่หลัก ส่งผลทำให้ระยะคอนจูเกตสั้นลง และเกิดการเปลี่ยนแปลงสี จากการศึกษากิจกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่อยู่ในรูปของแข็งบนกระจกสไลด์ โดย poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) เริ่มเปลี่ยนสีที่อนุภาคนิวโพลีเมอร์ 60 องศาเซลเซียส หลังจากเพิ่มอนุภาคนิวโพลีเมอร์ขึ้น พบว่าจะมีเฟสสีแดงเพิ่มขึ้นและเห็นเป็นสีม่วงปนแดงในช่วงอนุภาคนิวโพลีเมอร์ 60 ถึง 130 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นฟิล์มจะเปลี่ยนเป็นสีแดงส้ม เมื่อให้อนุภาคนิวโพลีเมอร์เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และเมื่อศึกษาการผันกลับได้ของสีของฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO โดยการถ่ายภาพฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่นำออกจากเครื่องให้ความร้อน ที่อนุภาคนิวโพลีเมอร์ต่างๆ และทิ้งให้เย็นตัวลงมาที่อนุภาคนิวโพลีเมอร์ห้อง เมื่อพิจารณาฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) พบว่าเกิดการผันกลับของสีตั้งแต่อนุภาคนิวโพลีเมอร์ 30 ถึง 110 องศาเซลเซียส เมื่อทำการศึกษากิจกรรมการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีและการผันกลับได้ของสีในฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) พบว่าเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีที่อนุภาคนิวโพลีเมอร์ 70 องศาเซลเซียส โดยจะเห็นการเปลี่ยนแปลงสีจากน้ำเงินเป็นน้ำเงินปนม่วงที่ช่วงอนุภาคนิวโพลีเมอร์ 70 ถึง 120 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอนุภาคนิวโพลีเมอร์ขึ้น จะเห็นเฟสสีแดงชัดขึ้น โดยมีการเปลี่ยนจากสีน้ำเงินปนม่วงเป็นสีแดงส้ม ในช่วงตั้งแต่ 120 ถึง 200 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาการผันกลับได้ของสีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) พบว่ามีช่วงการผันกลับได้ของสีอย่างสมบูรณ์ตั้งแต่อนุภาคนิวโพลีเมอร์ 30 ถึง 120 องศาเซลเซียส สำหรับฟิล์มวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) พบว่าเกิดการตอบสนองต่อสีที่อนุภาคนิวโพลีเมอร์ 70 องศาเซลเซียส โดยเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะเห็นเป็นน้ำเงินปนสีม่วง และเมื่อเพิ่มอนุภาคนิวโพลีเมอร์ขึ้นจะเห็นการเปลี่ยนแปลงสีจากน้ำเงินปนม่วงเป็นสีแดงส้มในช่วง 120 ถึง 200 องศาเซลเซียส และมีช่วงการผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ของสีอยู่ในช่วงที่ 30 ถึง 120 องศาเซลเซียส ในขณะที่ฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) เริ่มเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นน้ำเงินปนม่วงที่อนุภาคนิวโพลีเมอร์ 70 องศาเซลเซียส เมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า ฟิล์มมีสีน้ำเงินปนม่วงในช่วงอนุภาคนิวโพลีเมอร์ 70 ถึง 140 องศาเซลเซียส โดยมีเฟสสีแดงเพิ่มขึ้นตามอนุภาคนิวโพลีเมอร์ที่เพิ่มขึ้น และฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) จะเปลี่ยนเป็นสีแดงปนส้ม ที่อนุภาคนิวโพลีเมอร์สูงกว่า 140 องศาเซลเซียส ช่วงการผันกลับได้ของสีอย่างสมบูรณ์ในฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) จะเกิดขึ้นในช่วง 30 ถึง 100 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) ดังแสดงรูป 4.17 พบว่า ฟิล์มจะเริ่มเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นน้ำเงินปนม่วงที่ 90 องศาเซลเซียสและเริ่มเปลี่ยนสีจากม่วงเป็นสีม่วงปนแดงเมื่ออนุภาคนิวโพลีเมอร์เป็น 110 องศาเซลเซียส และมีช่วงการผันกลับได้ของสีอยู่ในช่วงที่ 30 ถึง 140 องศาเซลเซียสจากการทดลองข้างต้นทำให้ทราบช่วงอนุภาคนิวโพลีเมอร์ที่เหมาะสมในการพัฒนาตัวตรวจวัดด้วย poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ในรูปแบบฟิล์มบาง และจากการทดลอง พบว่าฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาดเล็กมีช่วงอนุภาคนิวโพลีเมอร์การเปลี่ยนสีที่ต่ำกว่าวัสดุ

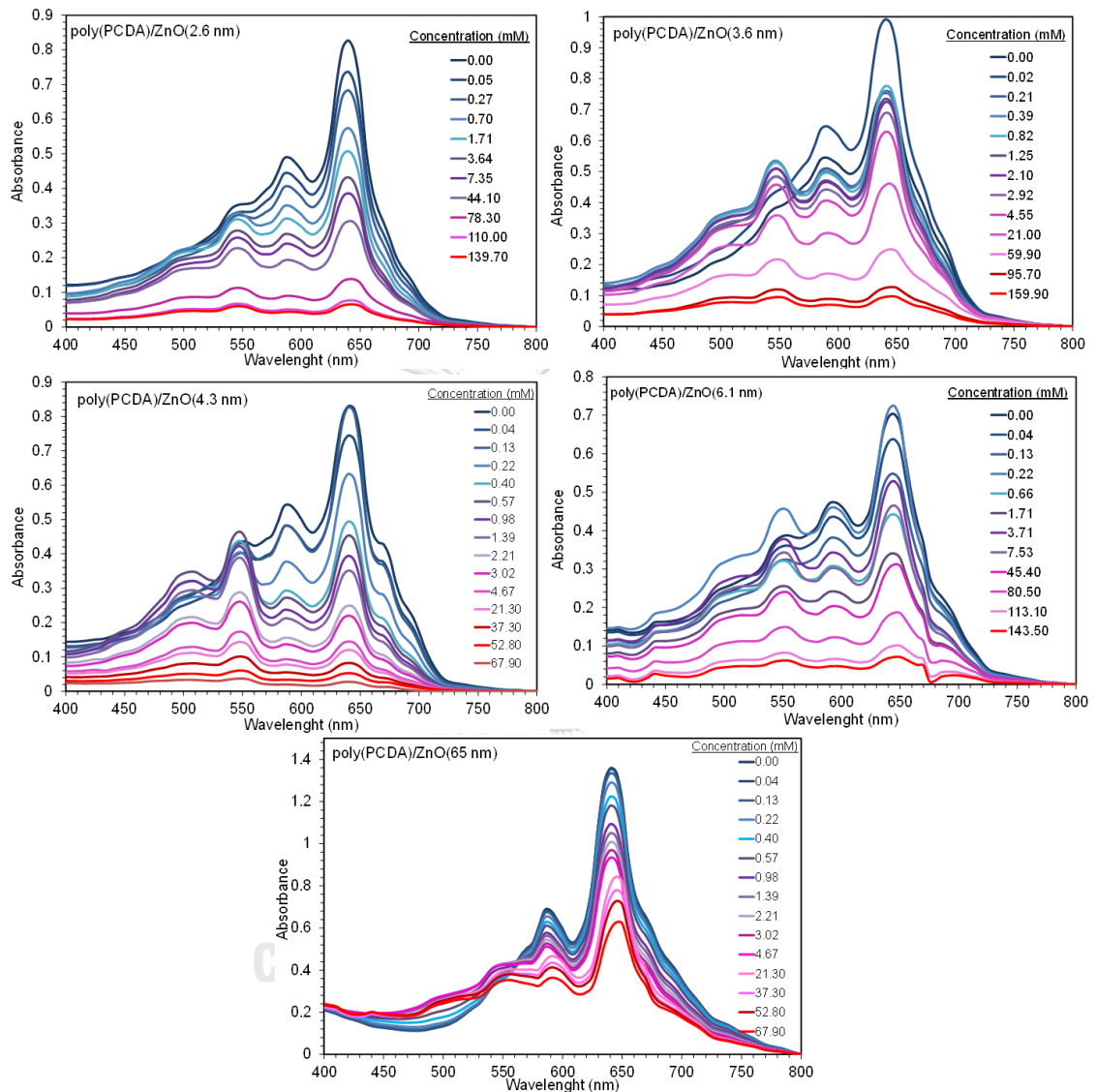
เชิงประกอบที่เตรียมจากอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ขนาดใหญ่ แสดงว่าโครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบทั้งสองระบบมีความแตกต่างกันซึ่งมีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสี โดยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคของซิงก์ออกไซด์เล็กกว่า 10 เท่าจะมีการจัดเรียงตัวของ PDA บนกลุ่มผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์แบบเป็นระเบียบน้อยกว่า จึงใช้อุณหภูมิต่ำกว่าในการทำให้สายโซ่เกิดการขยับเปลี่ยนรูปร่างและทำให้เกิดการเปลี่ยนสี เมื่อเปรียบเทียบกับในกรณีของวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาดประมาณ 65 นาโนเมตร ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่ที่เป็นระเบียบมากกว่า



รูปที่ 4.17 แสดงการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิของฟิล์ม poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm)[57]

4.4 การตอบสนองต่อกรดไฮโดรคลอริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์

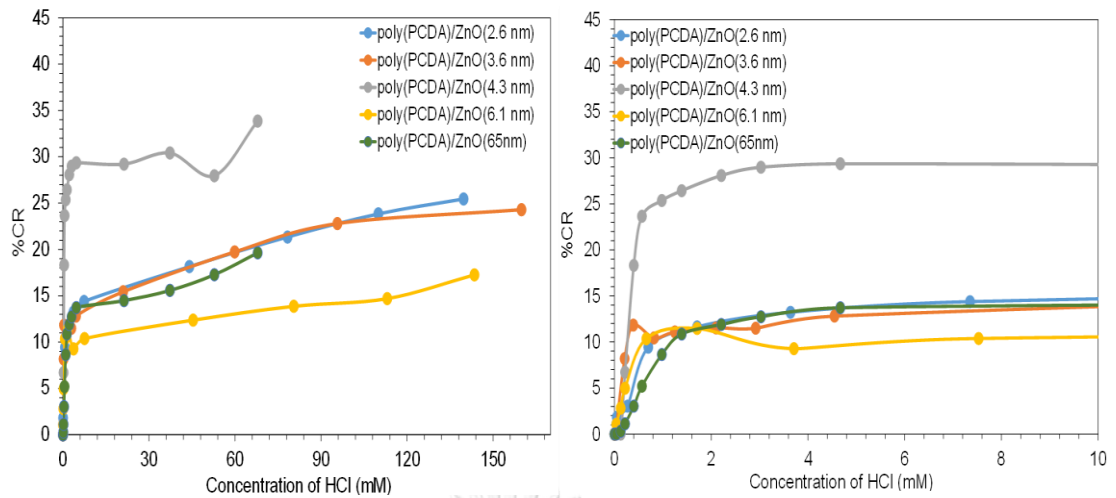
การตอบสนองต่อกรดไฮโดรคลอริก



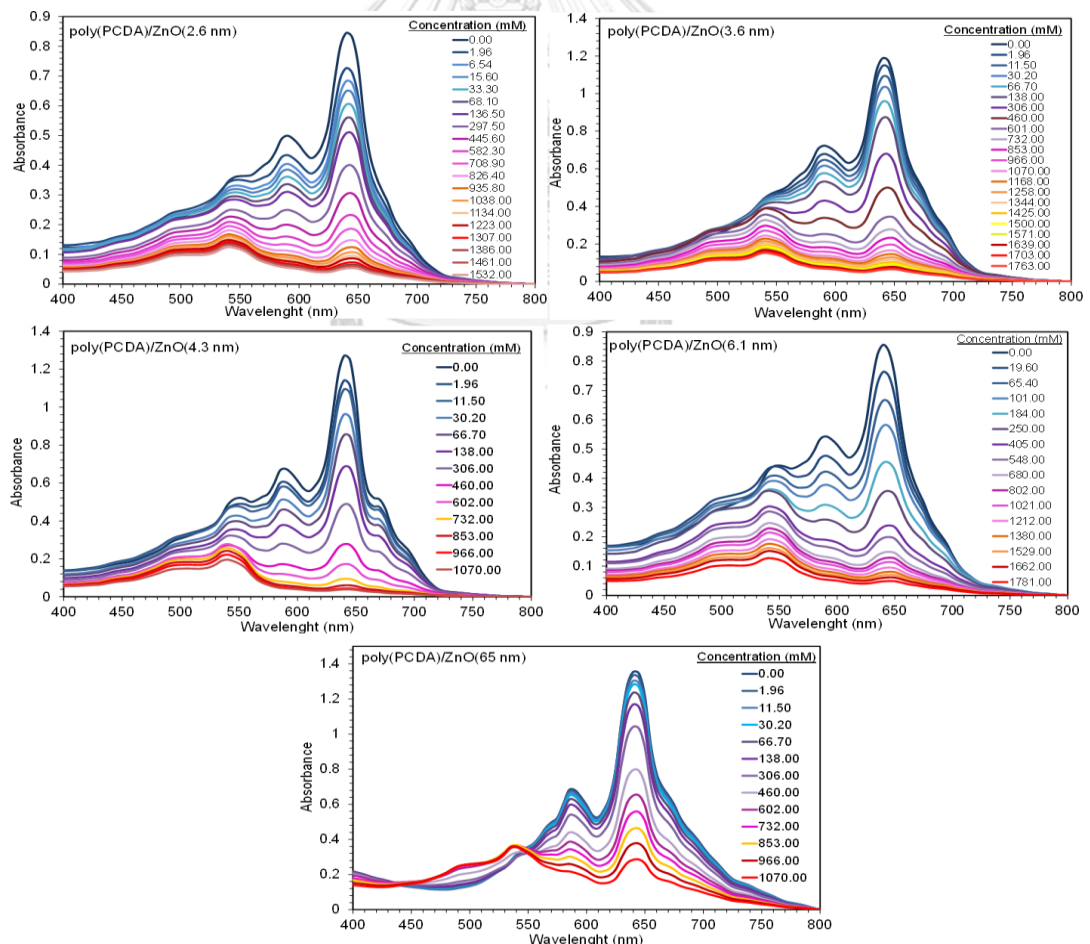
รูปที่ 4.17 สเปกตรากการดูดกลืนแสงเพื่อศึกษาพฤติกรรมกรตอบสนองต่อกรดไฮโดรคลอริกของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร

จากผลการศึกษาการตอบสนองต่อสีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และซิงก์ออกไซด์ขนาดใหญ่ ได้ผลแสดงดังรูป 4.17 พบว่ากราฟสเปกตราเริ่มต้นของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร เมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกเพียง 0.27 มิลลิโมลาร์ จะพบว่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าเริ่มมีการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบ อย่างไรก็ตาม จากสเปกตรารพบว่าแม้จะใช้กรดไฮโดร

คลอริกที่ความเข้มข้นถึง 139.70 มิลลิโมลาร์ เฟสสีน้ำเงินก็ยังคงเหลืออยู่ สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) พบว่ามีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และมีแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร และพบว่าเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยเมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกเพียง 0.21 มิลลิโมลาร์ เนื่องจากเกิดแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรชัดเจน แต่ถึงแม้ว่าจะเติมกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้นถึง 159.90 มิลลิโมลาร์ ก็ยังคงมีเฟสสีน้ำเงินอยู่ในระบบ ในขณะที่ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) สเปกตราริเริ่มต้นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และพบแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 และ 590 นาโนเมตร เมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.22 มิลลิโมลาร์ พบว่าแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรที่ค่าสูงขึ้น และเมื่อเติมกรดความเข้มข้น 0.40 มิลลิโมลาร์ มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร และเมื่อใช้กรดความเข้มข้นประมาณ 67.90 มิลลิโมลาร์ พบว่ามีเฟสสีน้ำเงินเหลืออยู่เล็กน้อย เมื่อพิจารณา poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) สเปกตราริเริ่มต้นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 และ 590 นาโนเมตร เมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกเพียง 0.22 มิลลิโมลาร์จะสังเกตเห็นแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรอย่างเห็นได้ชัด และถึงแม้จะใช้ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกจนถึง 143.50 มิลลิโมลาร์ก็ยังมีเฟสสีน้ำเงินเหลืออยู่ เมื่อทำการเปรียบเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) สเปกตราริเริ่มต้นมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 และ 590 นาโนเมตร และเห็นแถบการดูดกลืนแสงที่ 540 นาโนเมตรเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเติมกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.57 มิลลิโมลาร์ และแม้ว่าจะเติมกรดลงในระบบมากกว่านี้สเปกตรัมที่ได้ก็ไม่เปลี่ยนแปลงจากเดิมมากนัก เมื่อพิจารณาค่า %CR เทียบกับความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกดังรูปที่ 4.18 พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal เกิดการเปลี่ยนสีได้ที่ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกต่ำกว่าในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO(65 nm) โดยเปรียบเทียบได้จากความชันของกราฟ และวัสดุเชิงประกอบทั้งหมดมีค่าร้อยละการเปลี่ยนสีอยู่ในช่วง 17-35 เปอร์เซ็นต์

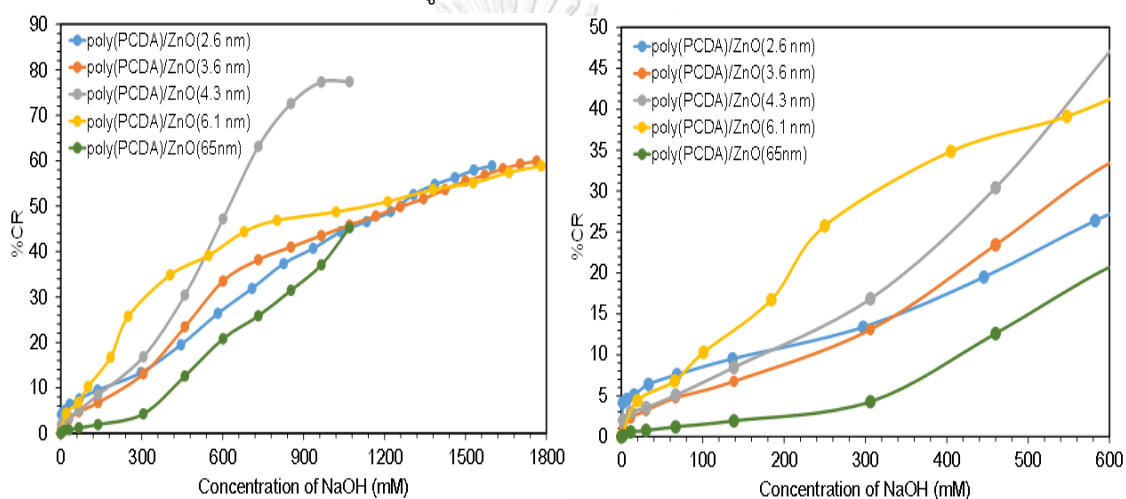


รูปที่ 4.18 ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อทดสอบกับกรดไฮโดรคลอริก การเปลี่ยนแปลงในช่วงความเข้มข้น 0-10 มิลลิโมลาร์ แสดงในรูปด้านขวา การตอบสนองต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4.19 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์

จากผลการศึกษาการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal ต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ผลแสดงดังรูป 4.19 พบว่าสเปกตรากการดูดกลืนแสงเริ่มต้น มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร เมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์พบว่าการตอบสนองโดยค่าการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลงและค่าการดูดกลืนแสงที่ช่วงความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร (เฟสสีแดง) จากนั้นเฟสสีแดงจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ตามความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงมาก (มากกว่า 600 มิลลิโมลาร์) จะมีเฟสสีแดงเกิดขึ้นมากกว่าเฟสสีน้ำเงิน โดยค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดเปลี่ยนเป็นที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตาม จะยังคงมีเฟสสีน้ำเงินเหลืออยู่ แม้ว่าจะเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงกว่า 1000 มิลลิโมลาร์



รูปที่ 4.20 ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลิตภัณฑ์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อทดสอบกับกรดโซเดียมไฮดรอกไซด์ การ

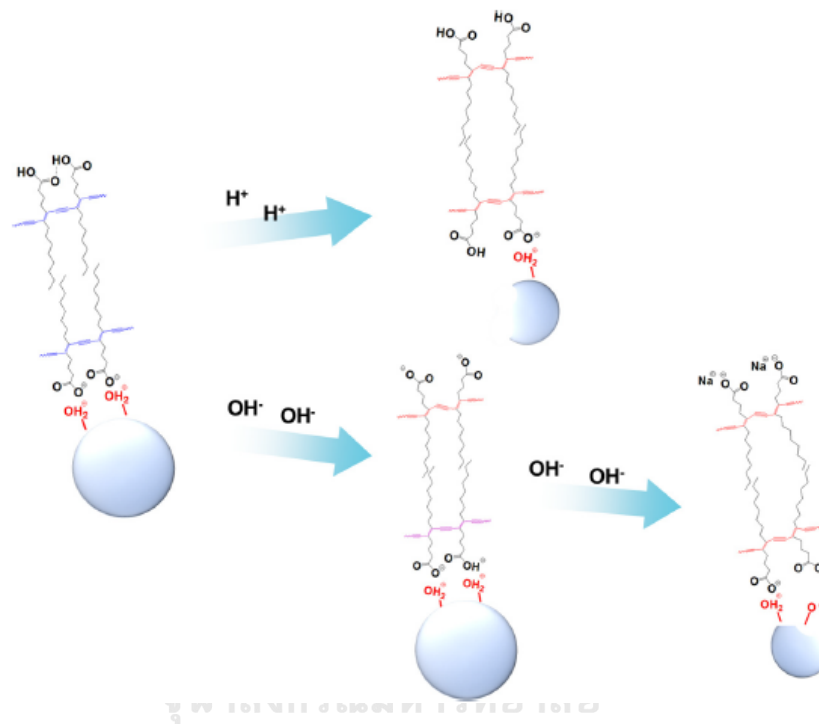
เปลี่ยนแปลงในช่วงความเข้มข้น 0-600 มิลลิโมลาร์ แสดงในรูปด้านขวา

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนสีและความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (รูปที่ 4.20) พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal เกิดการเปลี่ยนสีได้ที่ความเข้มข้นต่ำกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO(65 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal มีค่าร้อยละการเปลี่ยนสีสูงสุดในช่วง 60-77 เปอร์เซ็นต์ สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO(65 nm) พบว่ามีค่าร้อยละการเปลี่ยนสีประมาณ 45 เปอร์เซ็นต์

สำหรับกลไกการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบเมื่อเติมกรดแก่เบสแก่มีกลไกดังแสดงในรูป 4.21 การเติมกรดไฮโดรคลอริกในระบบจะเกิดการแตกตัวให้โปรตอน (H⁺) ทำให้มีความเป็นกรดสูงขึ้นซึ่งสามารถละลาย ZnO ได้ โดยจะเริ่มละลายที่ pH 6.8 เมื่ออนุภาค ZnO ละลายจะทำให้สูญเสียปฏิสัมพันธ์ระหว่างส่วนหัวของ PDA และ ZnO รวมถึง เมื่อหมู่คาร์บอกซิเลท (-COO⁻) ถูกโปร

โตนเททกลายเป็น คาร์บอกซิลิก (-COOH) ส่งผลให้เกิดการขยับของสายโซ่ข้างและสายโซ่หลักของ PDA ซึ่งทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนสี

สำหรับกลไกการเปลี่ยนสีโดยโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้น ไฮดรอกไซด์ไอออน (-OH) จะเข้าไปดึง H^+ จากหมู่ -COOH ที่ส่วนหัวของ PDA เกิดเป็นหมู่คาร์บอกซิเลท (-COO⁻) ซึ่งมีประจุลบทำให้เกิดการผลักกัน ส่งผลให้เกิดการขยับของสายโซ่ข้างและสายโซ่หลักของ PDA ซึ่งทำให้วัสดุเกิดการเปลี่ยนสี และในสภาวะที่เป็นเบสสูง ที่ pH 13 จะเกิดการละลายของอนุภาค ZnO ร่วมด้วย

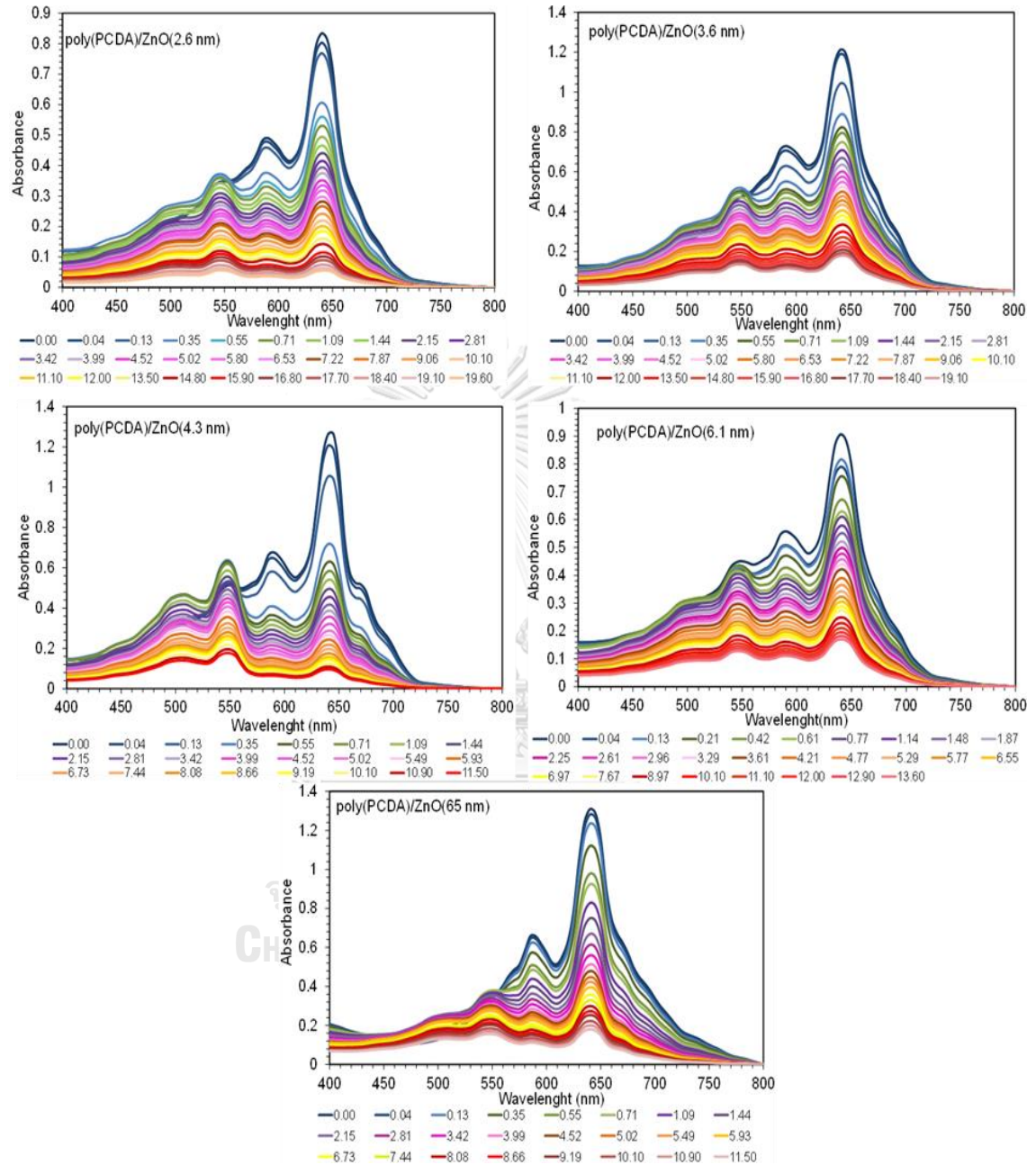


รูปที่ 4.21 กลไกการเปลี่ยนสีต่อกรดและเบสของวัสดุเชิงประกอบ[6]

4.5 การตอบสนองต่อกรดซาลิซิลิกและออกทิลเอมีน

การศึกษาในส่วนนี้ จะศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่ได้จากการเตรียมซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดแตกต่างกัน 10 เท่า คือ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm), poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) เปรียบเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm)) เมื่อทำการเติมกรดอินทรีย์ ได้แก่ กรดซาลิซิลิก และเบสอินทรีย์ ได้แก่ ออกทิลเอมีน

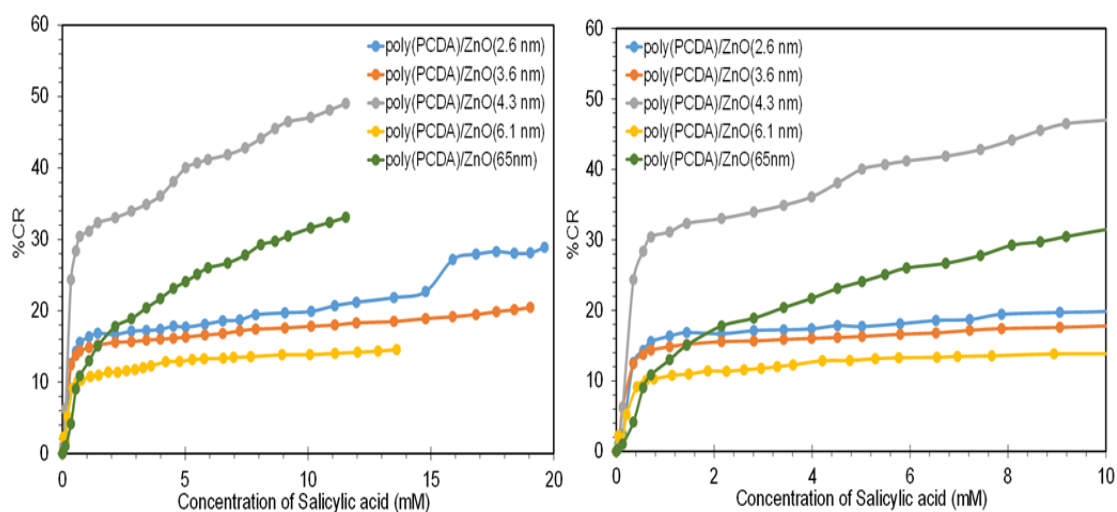
กรดซาลิซิลิก



รูปที่ 4.22 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อเติมกรดซาลิซิลิก

การตอบสนองของวัสดุเชิงประกอบแสดงดังรูป 4.22 พบว่า คือ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร และแถบการดูดกลืนแสงที่ 590

นาโนเมตร เมื่อเติมกรดซาลิซิลิกลงไปในสารแขวนลอย ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 640 และ 590 นาโนเมตรลดลง ในขณะที่ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรเพิ่มขึ้น นั่นคือการมีเฟสสีแดงเพิ่มขึ้น และเริ่มเห็นชัดเมื่อเติมซาลิซิลิกที่ความเข้มข้น 0.35 มิลลิโมลาร์ และจะสังเกตเห็นสารแขวนลอยเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นม่วง เมื่อเติมกรดลงไปเรื่อยๆ กราฟสเปกตราก็ไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก สารแขวนลอยจะมีสีที่จางลง สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) จะพบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรจะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเติมกรดที่ความเข้มข้น 0.35 มิลลิโมลาร์เช่นเดียวกัน จะเห็นสารแขวนลอยเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นม่วง และเมื่อเติมกรดไปเรื่อยๆ จะพบว่ากราฟสเปกตรัมที่เกิดจากการทดสอบการเปลี่ยนสีไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก และสารแขวนลอยมีสีจางลงเท่านั้น สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) พบว่า กราฟสเปกตรัมที่ได้ไม่มีความแตกต่างจากกราฟสเปกตรัมของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) มากนัก เมื่อเติมกรดซาลิซิลิกในสารแขวนลอย poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) ที่ความเข้มข้น 0.35 มิลลิโมลาร์ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่ามีการเพิ่มขึ้นของเฟสสีแดง ทำให้สารเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นม่วงที่ความเข้มข้นนี้ ในขณะที่ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรจะลดลงเรื่อยๆ แสดงว่าเฟสน้ำเงินลดลงเมื่อเติมกรด เมื่อพิจารณา poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) พบว่าเมื่อเติมกรดซาลิซิลิกที่ความเข้มข้น 0.42 มิลลิโมลาร์มีการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรเด่นชัดมากขึ้น โดยสารแขวนลอย poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) เปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นม่วงเมื่อเติมซาลิซิลิกที่ความเข้มข้น 0.42 มิลลิโมลาร์ เปรียบเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) จะปรากฏค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรเพิ่มขึ้น เมื่อเติมกรดที่ความเข้มข้น 0.55 มิลลิโมลาร์ แสดงว่าเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นม่วงที่ความเข้มข้นสูงกว่าในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal ซึ่งมีสาเหตุมาจากสายโซ่หลักที่อ่อนคลายมากกว่า และปฏิสัมพันธ์เชิงอิออนิกที่อ่อนแอกว่าของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทำให้ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal เกิดการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นได้ง่ายกว่า ซึ่งในกรณีนี้คือการเปลี่ยนสีที่ความเข้มข้นของกรดซาลิซิลิกที่ต่ำกว่านั่นเอง

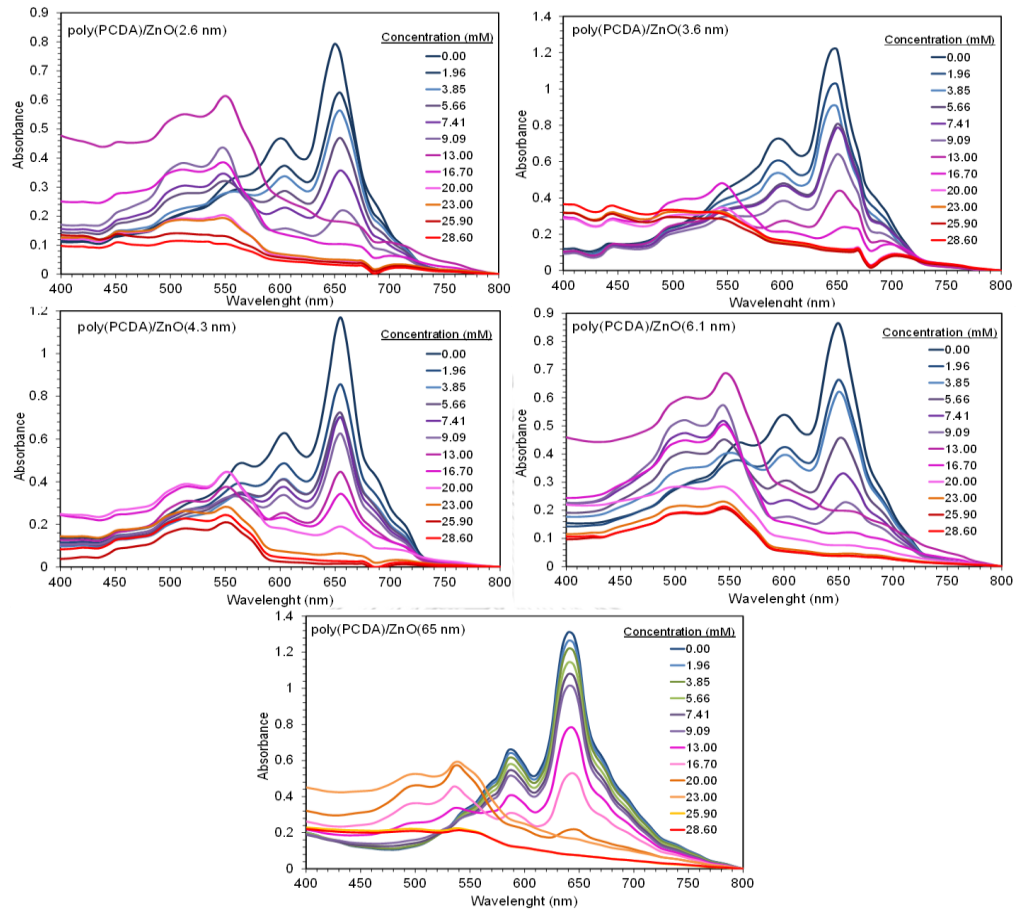


รูปที่ 4.23 ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อทดสอบกับกรดซาลิซิลิกการเปลี่ยนแปลงในช่วง ความเข้มข้น 0-10 มิลลิโมลาร์ แสดงในรูปด้านขวา

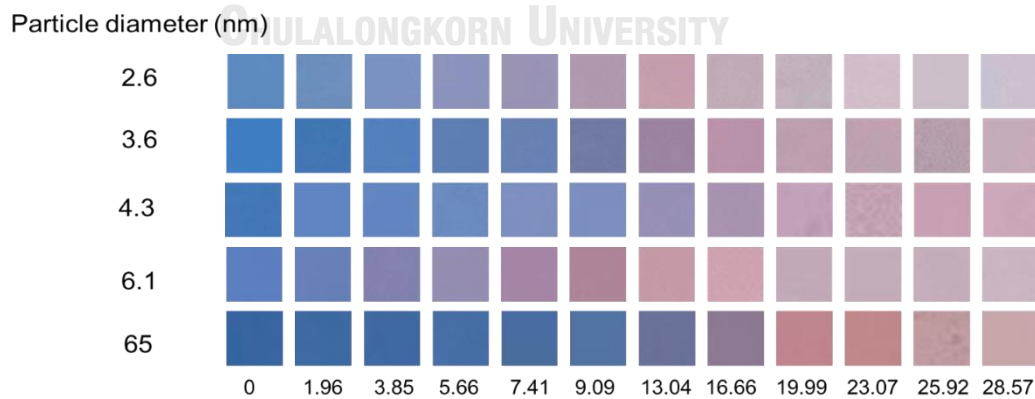
เมื่อพิจารณาค่า %CR เทียบกับความเข้มข้นของกรดซาลิซิลิกดังรูปที่ 4.23 พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal เกิดการเปลี่ยนสีได้ที่ความเข้มข้นของกรดซาลิซิลิกต่ำกว่าในกรณีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) โดยเปรียบเทียบได้จากความชันของกราฟ และวัสดุเชิงประกอบทั้งหมดมีค่าร้อยละการเปลี่ยนสีอยู่ในช่วง 15-50 เปอร์เซ็นต์ กลไกการเปลี่ยนสีของกรดซาลิซิลิก

กรดซาลิซิลิกเป็นกรดอินทรีย์ที่ทำให้การเปลี่ยนสีของ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO เกิดขึ้นจากการที่โมเลกุลกรดซาลิซิลิกจะแทรกเข้าไปרבกวนชั้นของ PDA ทำให้สายโซ่ข้างเกิดการบิดตัว ส่งผลต่อระยะคอนจูเกตสั้นลง ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีนั่นเอง โดยจากผลการทดลอง พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาดเล็ก คือเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 ถึง 6 นาโนเมตร จะมีการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อกรดซาลิซิลิกที่ความเข้มข้นต่ำกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาดใหญ่ เนื่องจาก poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาดเล็ก สายโซ่หลักที่มีความอ่อนคลายมากกว่า และปฏิสัมพันธ์อ็อกซิกที่แข็งแรงน้อยกว่า ทำให้โครงสร้างถูกรบกวนด้วยโมเลกุลกรดซาลิซิลิกได้ง่ายกว่า

ออกทิลเอมีน



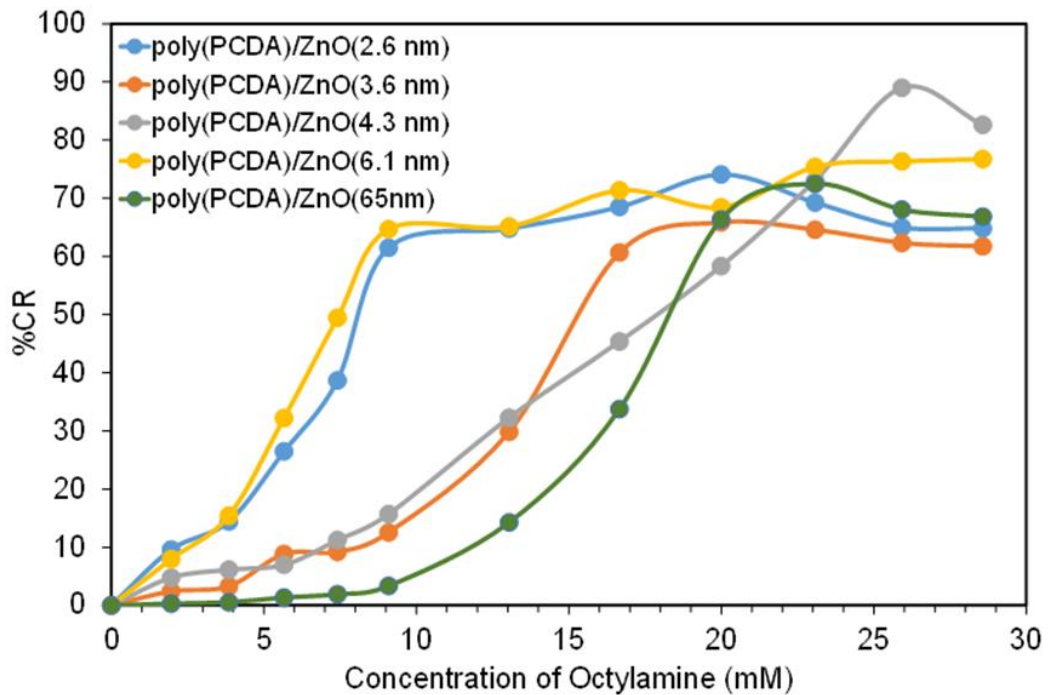
รูปที่ 4.24 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อเติมออกทิลเอมีน



รูปที่ 4.25 แสดงพฤติกรรมของการตอบสนองต่อออกทิลเอมีนของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตร

ผลการศึกษาการตอบสนองของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบต่อเบสอินทรีย์ชนิดออกทิลเอมีนแสดงได้ดังรูป 4.24 และ 4.25 โดยจะมีสเปกตรากการดูดกลืนแสงเริ่มต้นมีลักษณะเช่นเดียวกับการทดสอบที่ผ่านมา เมื่อทำการเติมเบสอินทรีย์ออกทิลเอมีนลงในสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) จะเห็นค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อความเข้มข้นของออกทิลเอมีนเป็น 5.66 มิลลิโมลาร์ โดยสารแขวนลอยจะเริ่มเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีม่วง และค่าการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินหายไปเมื่อความเข้มข้นของออกทิลเอมีนเป็น 16.70 และ 20.00 มิลลิโมลาร์ สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (3.6 nm) ตามลำดับ สำหรับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (4.3 nm) พบว่าเกิดการเปลี่ยนสีที่ความเข้มข้นของออกทิลเอมีน 7.41 มิลลิโมลาร์ และเห็นสีชมพูชัดเจนที่ความเข้มข้นของออกทิลเอมีนเป็น 16.70 มิลลิโมลาร์ เมื่อเติมเบสอินทรีย์ออกทิลเอมีนไป 23.00 มิลลิโมลาร์ เฟสสีน้ำเงินจะหายไป สำหรับ ระบบ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) พบว่าเมื่อเติมออกทิลเอมีนเพียง 3.85 มิลลิโมลาร์จะสังเกตเห็นแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตรอย่างชัดเจน โดยเริ่มเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของสารแขวนลอยจากสีน้ำเงินเป็นม่วง และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของออกทิลเอมีนเป็น 5.66 มิลลิโมลาร์ จะทำให้สารแขวนลอยมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 540 นาโนเมตร และค่าการดูดกลืนแสงแสดงให้เห็นเฉพาะเฟสสีแดงเมื่อใช้ความเข้มข้นของออกทิลเอมีนเท่ากับ 16.70 มิลลิโมลาร์ เมื่อเปรียบเทียบกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) พบว่าเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีเมื่อเติมออกทิลเอมีนความเข้มข้น 13.04 มิลลิโมลาร์ และเมื่อเติมออกทิลเอมีนเท่ากับ 20.00 มิลลิโมลาร์ จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดเลื่อนไปอยู่ที่ 540 นาโนเมตร และเฟสสีน้ำเงินหายไปเมื่อเติมออกทิลเอมีนเท่ากับ 23.00 มิลลิโมลาร์ กลไกการรบกวนของต่อออกทิลเอมีนต่อโครงสร้างวัสดุเชิงประกอบ คือโครงสร้างของออกทิลเอมีนที่มีสายโซ่อัลคิลจะแทรกเข้าไปรบกวนชั้น PDA ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวใหม่ของสายโซ่ข้างและสายโซ่หลักของโครงสร้าง PDA ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอย poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO

จากผลการศึกษาข้างต้น พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) มีช่วงการเปลี่ยนสีที่ความเข้มข้นของออกทิลเอมีนที่สูงกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (2.6 nm), poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO(3.6nm) poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO(4.3nm) และ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (6.1 nm) เนื่องจาก poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO ที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่ โครงสร้างสายโซ่หลักที่แข็งแรง และมีปฏิสัมพันธ์อ็อกซิกที่แข็งแรงกว่า ทำให้ถูกรบกวนโดยโมเลกุลออกทิลเอมีนได้ยากกว่า



รูปที่ 4.26 ร้อยละการเปลี่ยนสีของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ ขนาด 2.6, 3.6, 4.3, 6.1 และ 65 นาโนเมตรเมื่อทดสอบกับออกทิลเอมีน

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนสีและความเข้มข้นของออกทิลเอมีนดังรูป 4.26 พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystal เกิดการเปลี่ยนสีได้ ที่ความเข้มข้นต่ำกว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO (65 nm) อย่างไรก็ตามค่าร้อยละการเปลี่ยนสีสูงสุดอยู่ในช่วงประมาณ 70-90 เปอร์เซ็นต์ในทุกระบบของวัสดุเชิงประกอบ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของขนาดอนุภาคซิงก์ออกไซด์ระดับผลึกนาโนหรือควอนตัมดอทต่อสมบัติการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดแอเซทิลีนต่ออุณหภูมิและค่าความเป็นกรดเบส รวมถึงการเติมกรดและเบสอินทรีย์ โดยการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดแอเซทิลีนในการทดลองนี้เลือกใช้ 10,12-เพนตะโคเซไดอินอิกแอซิด (PCDA) เป็นมอนอเมอร์ตั้งต้น และทำการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน เพื่อให้ได้ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดแตกต่างกัน

5.1.1 การศึกษาการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดแอเซทิลีน

ในการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ โดยใช้ซิงก์แอซีเตตและเททระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนตะไฮเดรต โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน จะได้ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ ที่มีสมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 270 ถึง 400 นาโนเมตร ที่แตกต่างกัน โดยซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า จะมีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดเกิดที่ความยาวคลื่นที่สูงขึ้น และจะมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่า โดยเมื่อวิเคราะห์รูปร่างและการกระจายของอนุภาค พบว่า ซิงก์ออกไซด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 1 นาที ถึง 2880 นาที มีรูปร่างของอนุภาคค่อนข้างใกล้เคียงกัน โดยมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 10 นาโนเมตรและเมื่อเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรพอลิไดแอเซทิลีน/ซิงก์(II)ไอออน/ซิงก์ออกไซด์ พบว่า poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO nanocrystals จะมีตำแหน่งของพีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับ poly(PCDA)/Zn²⁺/ZnO โดยจะพบแถบการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร และเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดพบว่าโดยวัสดุเชิงประกอบมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคน้อยกว่า 10 นาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคค่อนข้างใกล้เคียงกัน (homogenous)

5.1.2 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีต่ออุณหภูมิและกรดเบส

จากผลการศึกษาพฤติกรรมการตอบสนองต่ออุณหภูมิของ poly(PCDA)/ZnO nanocrystals พบว่าเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิต่ำกว่าวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากอนุภาคของซิงก์ออกไซด์ขนาดใหญ่ทั้งในรูปแบบสารละลายและเตรียมเป็นฟิล์ม แสดงว่าโครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบทั้งสองระบบมีความแตกต่างกัน ซึ่งมีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสี จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ บ่งชี้ว่า สายโซ่หลักของ poly(PCDA)/ZnO nanocrystals มีความอ่อนคลาຍมากกว่า และในโครงสร้างมีปฏิสัมพันธ์ไอออนิกที่แข็งแรงน้อยกว่าในวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาดประมาณ 65 นาโนเมตร จึงถูกรบกวนจากสิ่งกระตุ้นง่ายกว่า หรืออาจกล่าวได้ว่า วัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์จะมีการจัดเรียงตัวของ PDA บนกลุ่มผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์แบบเป็นระเบียบน้อยกว่า จึงใช้อุณหภูมิต่ำกว่าในการทำให้สายโซ่เกิดการขยับเปลี่ยนรูปร่าง และทำให้เกิดการเปลี่ยนสี รวมถึงจะมีความไวในการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อกรดไฮโดรคลอริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ กรดซาลิซิลิก และออกทิลเอมีน มากกว่าวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมจากซิงก์ออกไซด์ขนาดประมาณ 65 นาโนเมตร ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของสารโซ่ที่เป็นระเบียบมากกว่า

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการสังเคราะห์ผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์และการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระดับนาโนเมตรฐานพอลิไดอะเซทิลีน พบว่ายังมีประเด็นที่สามารถนำไปศึกษาต่อเพิ่มเติมได้คือ

- 1) ศึกษาผลของขนาดผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์ต่ออัตราเร็วในการเปลี่ยนสีของวัสดุเชิงประกอบเมื่อได้รับการกระตุ้นจากสิ่งเร้าภายนอก
- 2) ศึกษาผลของระยะเวลาในการฉายแสง (photopolymerization time) ต่อการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อสิ่งเร้าภายนอกของสารแขวนลอยวัสดุเชิงประกอบ
- 3) ศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างปริมาณผลึกนาโนซิงก์ออกไซด์กับมอนอเมอร์ต่อการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีต่อสิ่งเร้าภายนอก

บรรณานุกรม

- [1] Sun, X., Chen, T., Huang, S., Li, L., and Peng, H. Chromatic polydiacetylene with novel sensitivity. Chemical Society Reviews 39(11) (2010): 4244-4257.
- [2] Huo, J., et al. Advances in polydiacetylene development for the design of side chain groups in smart material applications – a mini review. Polymer Chemistry 8(48) (2017): 7438-7445.
- [3] Yoon, B., Lee, S., and Kim, J.-M. Recent conceptual and technological advances in polydiacetylene-based supramolecular chemosensors. Chemical Society Reviews 38(7) (2009): 1958-1968.
- [4] Champaiboon, T., Tumcharern, G., Potisatityuenyong, A., Wacharasindhu, S., and Sukwattanasinitt, M. A polydiacetylene multilayer film for naked eye detection of aromatic compounds. Sensors and Actuators B: Chemical 139(2) (2009): 532-537.
- [5] Jelinek, R. and Ritenberg, M. Polydiacetylenes – recent molecular advances and applications. RSC Advances 3(44) (2013): 21192-21201.
- [6] Chanakul, A., Traiphol, N., Faisadcha, K., and Traiphol, R. Dual colorimetric response of polydiacetylene/Zinc oxide nanocomposites to low and high pH. Journal of Colloid and Interface Science 418 (2014): 43-51.
- [7] Chanakul, A., Traiphol, R., and Traiphol, N. Colorimetric sensing of various organic acids by using polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites: Effects of polydiacetylene and acid structures. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 489 (2016): 9-18.
- [8] Chanakul, A., Traiphol, R., and Traiphol, N. Utilization of polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites to detect and differentiate organic bases in various media. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 45 (2017): 215-222.
- [9] Kew, S.J. and Hall, E.A.H. pH Response of Carboxy-Terminated Colorimetric Polydiacetylene Vesicles. Analytical Chemistry 78(7) (2006): 2231-2238.

- [10] Chen, X. and Yoon, J. A thermally reversible temperature sensor based on polydiacetylene: Synthesis and thermochromic properties. Dyes and Pigments 89(3) (2011): 194-198.
- [11] Pang, J., et al. Thermochromatism and Structural Evolution of Metastable Polydiacetylenic Crystals. The Journal of Physical Chemistry B 110(14) (2006): 7221-7225.
- [12] Patlolla, A., Zunino, J., Frenkel, A.I., and Iqbal, Z. Thermochromism in polydiacetylene-metal oxide nanocomposites. Journal of Materials Chemistry 22(14) (2012): 7028-7035.
- [13] Traiphol, N., Faisadcha, K., Potai, R., and Traiphol, R. Fine tuning the color-transition temperature of thermoreversible polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites: The effect of photopolymerization time. Journal of Colloid and Interface Science 439 (2015): 105-111.
- [14] Wacharasindhu, S., et al. Tuning of Thermochromic Properties of Polydiacetylene toward Universal Temperature Sensing Materials through Amido Hydrogen Bonding. Macromolecules 43(2) (2010): 716-724.
- [15] Wu, A., Beck, C., Ying, Y., Federici, J., and Iqbal, Z. Thermochromism in Polydiacetylene-ZnO Nanocomposites. The Journal of Physical Chemistry C 117(38) (2013): 19593-19600.
- [16] Yan, X. and An, X. Thermal and photic stimuli-responsive polydiacetylene liposomes with reversible fluorescence. Nanoscale 5(14) (2013): 6280-6283.
- [17] Ahn, D.J., Lee, S., and Kim, J.-M. Rational Design of Conjugated Polymer Supramolecules with Tunable Colorimetric Responses. Advanced Functional Materials 19(10) (2009): 1483-1496.
- [18] Pires, A.C.S., et al. Thermodynamic Study of Colorimetric Transitions in Polydiacetylene Vesicles Induced by the Solvent Effect. The Journal of Physical Chemistry B 114(42) (2010): 13365-13371.
- [19] Wu, A., Gu, Y., Tian, H., Federici, J.F., and Iqbal, Z. Effect of alkyl chain length on chemical sensing of polydiacetylene and polydiacetylene/ZnO nanocomposites. Colloid and Polymer Science 292(12) (2014): 3137-3146.

- [20] Pumtang, S., Siripornnoppakhun, W., Sukwattanasinitt, M., and Ajavakom, A. Solvent colorimetric paper-based polydiacetylene sensors from diacetylene lipids. Journal of Colloid and Interface Science 364(2) (2011): 366-372.
- [21] Traiphol, N., Rungruangviriya, N., Potai, R., and Traiphol, R. Stable polydiacetylene/ZnO nanocomposites with two-steps reversible and irreversible thermochromism: The influence of strong surface anchoring. Journal of Colloid and Interface Science 356(2) (2011): 481-489.
- [22] Oliveira, C.P., Soares, N.F., Fontes, E.A., Oliveira, T.V., and Filho, A.M. Behaviour of polydiacetylene vesicles under different conditions of temperature, pH and chemical components of milk. Food Chemistry 135(3) (2012): 1052-1056.
- [23] Traiphol, N., Chanakul, A., Kamphan, A., and Traiphol, R. Role of Zn²⁺ ion on the formation of reversible thermochromic polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites. Thin Solid Films 622 (2017): 122-129.
- [24] Chanakul, A., Traiphol, N., and Traiphol, R. Controlling the reversible thermochromism of polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites by varying alkyl chain length. Journal of Colloid and Interface Science 389(1) (2013): 106-114.
- [25] Toommee, S., Traiphol, R., and Traiphol, N. High color stability and reversible thermochromism of polydiacetylene/zinc oxide nanocomposite in various organic solvents and polymer matrices. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 468 (2015): 252-261.
- [26] Karakoti, A.S., Shukla, R., Shanker, R., and Singh, S. Surface functionalization of quantum dots for biological applications. Advances in Colloid and Interface Science 215 (2015): 28-45.
- [27] Zhou, W. and Coleman, J.J. Semiconductor quantum dots. Current Opinion in Solid State and Materials Science 20(6) (2016): 352-360.
- [28] Chan, W.C.W., Maxwell, D.J., Gao, X., Bailey, R.E., Han, M., and Nie, S. Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging. Current Opinion in Biotechnology 13(1) (2002): 40-46.

- [29] Sansalone, L., Tang, S., Zhang, Y., Thapaliya, E.R., Raymo, F., and Garcia-Amorós, J. Semiconductor Quantum Dots with Photoresponsive Ligands. Topics in current chemistry (Journal) 374 (2016): 73.
- [30] Vasudevan, D., Gaddam, R.R., Trinchì, A., and Cole, I. Core-shell quantum dots: Properties and applications. Journal of Alloys and Compounds 636 (2015): 395-404.
- [31] Donegá, C.d.M. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. Chemical Society Reviews 40(3) (2011): 1512-1546.
- [32] Rice, C. and Giffin, G. Quantum Dots in a Polymer Composite: A Convenient Particle-in-a-Box Laboratory Experiment. Journal of Chemical Education - J CHEM EDUC 85 (2008).
- [33] Wang, Y.-Y., Xiang, X., Yan, R., Liu, Y., and Jiang, F.-L. Förster Resonance Energy Transfer from Quantum Dots to Rhodamine B As Mediated by a Cationic Surfactant: A Thermodynamic Perspective. The Journal of Physical Chemistry C 122(2) (2018): 1148-1157.
- [34] Tani, T., Mädler, L., and Pratsinis, S. Zinc Oxide/Silica Composite Nanoparticle Synthesis by Flame Spray Pyrolysis. Journal of Materials Science 37 (2002): 4627-4632.
- [35] Salman, S.R. 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), pp. 470-475. Oxford: Academic Press, 2017.
- [36] Venkatachalam, S. Chapter 6 - Ultraviolet and visible spectroscopy studies of nanofillers and their polymer nanocomposites. in Thomas, S., Rouxel, D., and Ponnamma, D. (eds.), Spectroscopy of Polymer Nanocomposites, pp. 130-157: William Andrew Publishing, 2016.
- [37] Worsfold, P.J. and Zagatto, E.A.G. Spectrophotometry | Overview ☆. in Worsfold, P., Poole, C., Townshend, A., and Miró, M. (eds.), Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition), pp. 244-248. Oxford: Academic Press, 2019.

- [38] L.C. Passos, M. and M.F.S. Saraiva, M.L. Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies. Measurement 135 (2019): 896-904.
- [39] Ferrer, N. Forensic Science, Applications of IR Spectroscopy. in Lindon, J.C. (ed.)Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, pp. 603-615. Oxford: Elsevier, 1999.
- [40] Pettinari, C. and Santini, C. IR and Raman Spectroscopy of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds. in Lindon, J.C. (ed.)Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, pp. 1021-1034. Oxford: Elsevier, 1999.
- [41] Ferrer, N. Forensic Science, Applications of IR Spectroscopy*. in Lindon, J.C. (ed.)Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition), pp. 681-692. Oxford: Academic Press, 2010.
- [42] Mohamed, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., Othman, M.H.D., and Rahman, M.A. Chapter 1 - Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. in Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., and Oatley-Radcliffe, D. (eds.),Membrane Characterization, pp. 3-29: Elsevier, 2017.
- [43] Wolverson, D. 8 - Raman spectroscopy. in Lamberti, C. (ed.)Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures, pp. 249-288. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [44] Lewandowska, R. Raman Microscopy: Analysis of Nanomaterials. in Buschow, K.H.J., et al. (eds.),Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp. 1-6. Oxford: Elsevier, 2010.
- [45] Goh, P.S., Ismail, A.F., and Ng, B.C. Chapter 2 - Raman Spectroscopy. in Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., and Oatley-Radcliffe, D. (eds.),Membrane Characterization, pp. 31-46: Elsevier, 2017.
- [46] Singh, A.K. Chapter 4 - Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. in Singh, A.K. (ed.)Engineered Nanoparticles, pp. 125-170. Boston: Academic Press, 2016.
- [47] Misture, S.T. and Snyder, R.L. X-ray Diffraction. in Buschow, K.H.J., et al. (eds.),Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp. 9799-9808. Oxford: Elsevier, 2001.

- [48] Chatterjee, A.K. 8 - X-Ray Diffraction. in Ramachandran, V.S. and Beaudoin, J.J. (eds.), Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, pp. 275-332. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2001.
- [49] Kumar, A. and Dixit, C.K. 3 - Methods for characterization of nanoparticles. in Nimesh, S., Chandra, R., and Gupta, N. (eds.), Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids, pp. 43-58: Woodhead Publishing, 2017.
- [50] Ross Hallett, F. Particle size analysis by dynamic light scattering. Food Research International 27(2) (1994): 195-198.
- [51] Sakho, E.H.M., Allahyari, E., Oluwafemi, O.S., Thomas, S., and Kalarikkal, N. Chapter 2 - Dynamic Light Scattering (DLS). in Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A.K., and Mishra, R.K. (eds.), Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, pp. 37-49: Elsevier, 2017.
- [52] paar, A. The principles of dynamic light scattering [Online]. Available from: <https://wiki.anton-paar.com/th-th/the-principles-of-dynamic-light-scattering/#references> [27]
- [53] Tang, C.Y. and Yang, Z. Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM). in Hilal, N., Ismail, A.F., Matsuura, T., and Oatley-Radcliffe, D. (eds.), Membrane Characterization, pp. 145-159: Elsevier, 2017.
- [54] Ebnesajjad, S. Chapter 4 - Surface and Material Characterization Techniques. in Ebnesajjad, S. (ed.) Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition), pp. 39-75. Oxford: William Andrew Publishing, 2014.
- [55] Reid, P.J., Fujimoto, B., and Gamelin, D.R. A Simple ZnO Nanocrystal Synthesis Illustrating Three-Dimensional Quantum Confinement. Journal of Chemical Education 91(2) (2014): 280-282.
- [56] Seetha, S., Saymung, R., Traiphol, R., and Traiphol, N. Controlling self-assembling and color-transition of polydiacetylene/zinc(II) ion/zinc oxide nanocomposites by varying pH: Effects of surface charge and head group dissociation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 72 (2019): 423-431.
- [57] Potai, R., Faisadcha, K., Traiphol, R., and Traiphol, N. 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 (2018): 27-36.






ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

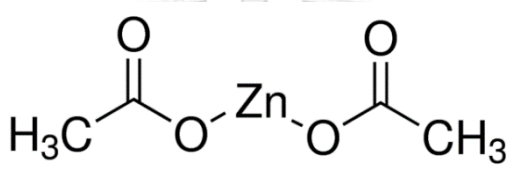
ภาคผนวก ก

สมบัติทั่วไปและโครงสร้างทางเคมีของสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ ก-1 สมบัติทั่วไปของ 10,12-เพนตะโคเซไดอินอิกแอซิด

ชื่อสารเคมี	10,12-Pentacosadiynoic acid Pentacos-10,12-diynoic acid PCDA
สูตรเคมี	$C_{25}H_{42}O_2$
โครงสร้าง	
น้ำหนักโมเลกุล	374.60 g/mol
จุดหลอมเหลว	65 °C
CAS Number	66990-32-7

ตารางที่ ก-2 สมบัติทั่วไปของซิงก์แอซีเตต

ชื่อสารเคมี	Zinc acetate Acetic acid, Zinc salt Acetic acid, Zinc(II) salt Dicarbomethoxyzinc Zinc diacetate
สูตรเคมี	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$
โครงสร้าง	
น้ำหนักโมเลกุล	183.48 g/mol
จุดหลอมเหลว	237 °C
CAS Number	557-34-6 5970-45-6

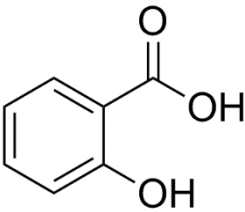
ตารางที่ ก-3 สมบัติทั่วไปของเทตระแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เพนทะไฮเดรต

ชื่อสารเคมี	Tetramethylammonium hydroxide pentahydrate tetramethylammonium hydroxide; N,N,N,- trimethylmethanaminium hydroxide
สูตรเคมี	$(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
โครงสร้าง	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}^+ - \text{N} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} - \text{OH} \\ \\ \cdot 5\text{H}_2\text{O} \end{array} $
น้ำหนักโมเลกุล	181.23 g/mol
จุดหลอมเหลว	67 °C
CAS Number	10424-65-4

ตารางที่ ก-4 สมบัติทั่วไปของซิงก์ออกไซด์

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

ตารางที่ ก-5 สมบัติทั่วไปของกรดซาลิซิลิก

ชื่อสารเคมี	Salicylic acid 2-Hydroxybenzoic acid O-hydroxybenzoic acid 2-Carboxyphenol O-Carboxyphenol
สูตรเคมี	$C_7H_6O_3$
โครงสร้าง	
น้ำหนักโมเลกุล	138.12 g/mol
จุดหลอมเหลว	158 – 161 °C
CAS Number	69-72-7

ตารางที่ ก-6 สมบัติทั่วไปของออกทิลเอมีน

ชื่อสารเคมี	Octylamine Monoctylamine N-Octylamine 1-Aminooctane 1-octanamine
สูตรเคมี	$C_8H_{19}N$
โครงสร้าง	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
น้ำหนักโมเลกุล	129.24 g/mol
จุดหลอมเหลว	176 °C
CAS Number	111-86-4

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ณัฐกานต์ ประกอบแก้ว
วัน เดือน ปี เกิด	14 ธันวาคม 2537
สถานที่เกิด	จ.พระนครศรีอยุธยา
วุฒิการศึกษา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2560 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2562
ที่อยู่ปัจจุบัน	2/1 หมู่ 3 ต.คลองสวนพลู อ.พระนครศรีอยุธยา จ.พระนครศรีอยุธยา 13000
ผลงานตีพิมพ์	เรื่อง (title) : Color-transition Behaviors of Polydiacetylene-based Nanocomposite with Zinc Oxide Nanocrystals วารสาร (Journal) : The 25th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 10th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology Page 490-495 ชื่อการประชุมวิชาการ (Conference) : The 25th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers and The 10th Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology วันที่ (Date) : 30 เมษายน 2562