

รายงานการวิจัย

โครงการวิจัยการเตรียมวัสดุลูกผสมแบบใหม่ของพอลิไดอะเซทิลีน
และอนุภาคนาโนของสารอนินทรีย์สำหรับใช้ในเทคโนโลยีการตรวจวัด

Preparation of novel hybrid materials of polydiacetylene and
inorganic nanoparticles for sensing technology

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิสานาถ ไตรผล
ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานการวิจัย

โครงการวิจัยการเตรียมวัสดุผสมแบบใหม่ของพอลิไดอะเซทิลีน
และอนุภาคนาโนของสารอนินทรีย์สำหรับใช้ในเทคโนโลยีการตรวจวัด

Preparation of novel hybrid materials of polydiacetylene and
inorganic nanoparticles for sensing technology

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิสานาถ ไตรผล
ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากโครงการส่งเสริมการทำงานวิจัยเชิงลึกในสาขาวิชาที่มี ศักยภาพสูง กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช (CU-CLUSTER-FUND)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้นำเสนอวิธีการเตรียมวัสดุลูกผสมชนิดใหม่ของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลกับอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์สำหรับประยุกต์ในเทคโนโลยีการตรวจวัด โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็นร้อยละ 5 9 17 33 และ 50 โดยน้ำหนัก อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ในวัสดุลูกผสมจะทำหน้าที่เป็นชั้นเคลือบให้โมเลกุลของไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ 10,12-เพนตะโคเซไดอายนโนอิกแอซิดยึดเกาะและจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ เมื่อทำการฉายแสงยูวีเพื่อให้เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันจะสามารถเตรียมวัสดุลูกผสมพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลกับอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ที่มีสีฟ้าได้ และเมื่อศึกษาพฤติกรรมกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นจากอุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลายพบว่า วัสดุลูกผสมมีพฤติกรรมกรรมการเปลี่ยนสีที่แตกต่างไปจากพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบริสุทธิ์อย่างมาก ในขณะที่พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบริสุทธิ์เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ที่อุณหภูมิ ~80 องศาเซลเซียส วัสดุลูกผสมจะเกิดการเปลี่ยนสีเป็น 2 ระดับเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น คือ กระบวนการผันกลับได้ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 140 องศาเซลเซียส และเกิดกระบวนการผันกลับไม่ได้ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียสขึ้นไป สำหรับการศึกษากฎกรรมกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นจากความเป็นกรด-เบส พบว่า พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบริสุทธิ์เปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงที่ค่าพีเอช 8 ในขณะที่วัสดุลูกผสมจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีฟ้าเป็นสีม่วงที่ค่าพีเอช 12.5 ขึ้นไป และเมื่อศึกษาการตอบสนองต่อตัวทำละลาย พบว่า การเติมแอลกอฮอล์ทำให้พอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลบริสุทธิ์เปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงที่ความเข้มข้นของเอทานอลร้อยละ 45 และความเข้มข้นของไอโซโพรพานอลร้อยละ 35 โดยปริมาตร สำหรับวัสดุลูกผสมจะไม่สังเกตพบการเปลี่ยนสีเมื่อเติมแอลกอฮอล์ แต่สเปกตรากการดูดกลืนแสงแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นแถบการดูดกลืนแสงของเฟลสีฟ้ามีค่าลดลง ตามความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ที่เพิ่มขึ้น

Abstract

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

สารบัญเรื่อง

บทคัดย่อ	3
Abstract	4
1. บทนำ	10
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	10
1.2 วัตถุประสงค์	11
1.3 ขอบเขตการวิจัย	11
1.4 วิธีการดำเนินการวิจัยโดยสรุป	12
1.5 ทฤษฎีและแนวความคิด	12
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	14
2. วิธีดำเนินการวิจัย	14
2.1 กระบวนการเตรียมสารละลาย PPCDA เวสิเคิล	14
2.2 กระบวนการเตรียมสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์	14
2.3 สมบัติของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์	15
2.4 การศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ต่อสิ่งกระตุ้นภายนอก	16
2.5 การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	17
3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล	18
3.1 สมบัติของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์	18
3.2 สมบัติของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์	20
3.3 พฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาค นาโนของซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก	26
3.4 พฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก	48
4. สรุปผล	54

5.	ข้อเสนอแนะ	55
6.	Output ของโครงการ	55
7.	บรรณานุกรม	56
ภาคผนวก		58
ประวัตินักวิจัย		

สารบัญภาพ

รูปที่ 1 การเกิด พอลิ(10,12-เพนตะโคซะไดอายนีโนอิกแอซิด) (PPCDA) เวสิเคิลซึ่งเตรียมจาก 10,12-เพนตะโคซะไดอายนีโนอิกแอซิด (PCDA)	12
รูปที่ 2 โครงสร้างแบบ bilayer ของพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลและสมบัติการเปลี่ยนสีจากน้ำเงิน เป็นแดงเมื่อทำการเพิ่มค่า pH	13
รูปที่ 3 การเตรียมและลักษณะโครงสร้างของวัสดุลูกผสมของพอลิไดอะเซทิลีนกับอนุภาคนาโน ของ ZnO	13
รูปที่ 4 ภาพจากเทคนิค TEM แสดงลักษณะการกระจายตัวและขนาดของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ใน งานวิจัย (ก) กำลังขยาย 18,500 เท่า และ (ข) กำลังขยายเท่ากับ 59,000 เท่า	19
รูปที่ 5 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออนแล้ว ก่อนผ่านการกรองด้วยฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร	20
รูปที่ 6 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออนแล้ว ที่ผ่านการกรองด้วยฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร	20
รูปที่ 7 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมโดยใช้ ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt. %	24
รูปที่ 8 สันฐานวิทยาจาก AFM ของ (ก) PPCDA เวสิเคิล และ (ข) วัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt. %	24
รูปที่ 9 สันฐานวิทยาจาก SEM ของวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt. % (ก) กำลังขยาย 4,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 10,000 เท่า	25
รูปที่ 10 โครงสร้างจุลภาคของ (ก) PPCDA เวสิเคิล (ข) อนุภาคของวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 17 wt. % ที่กำลังขยาย 195,000 เท่า และ (ค) ที่กำลังขยาย 500,000 เท่า	25
รูปที่ 11 สเปกตรากการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิห้องของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt. %	26
รูปที่ 12 สเปกตรากการดูดกลืนแสงเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C ของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) – (ง) สารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับ อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt. % ตามลำดับ	31

- รูปที่ 13 การเปลี่ยนสีเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C ของ (ก) สารละลาย PPCDA เวลิเคิล และ (ข) สารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 32
- รูปที่ 14 (ก) ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) และ (ข) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) ของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C 32
- รูปที่ 15 โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวของ PPCDA เวลิเคิล และวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในน้ำ 33
- รูปที่ 16 อันตรกิริยาของ PPCDA บนผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33
- รูปที่ 17 ลักษณะการจัดเรียงตัวของ PPCDA ในน้ำ และในวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 34
- รูปที่ 18 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 100 °C และเมื่อเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องของ (ก) สารละลาย PPCDA เวลิเคิล และ (ข) – (ง) สารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% ตามลำดับ 34
- รูปที่ 19 สเปกตรากการดูดกลืนแสงและสีของฟิล์ม PPCDA เวลิเคิลในเมทริกซ์ของ PVA ที่อุณหภูมิต่างๆ 37
- รูปที่ 20 (ก) – (ค) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในเมทริกซ์ของ PVA ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% ตามลำดับ และ (ง) สีของฟิล์มวัสดุผสมที่อุณหภูมิต่างๆ 38
- รูปที่ 21 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของฟิล์ม PPCDA เวลิเคิล (ZnO 0 wt.%) และฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 160 °C 38
- รูปที่ 22 สเปกตรากการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มค่าความเป็นเบสของ (ก) สารละลาย PPCDA เวลิเคิล และ (ข) – (ง) สารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% ตามลำดับ 42
- รูปที่ 23 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มค่าความเป็นเบสของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% (ก) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) และ (ข) ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) 43
- รูปที่ 24 สเปกตรากการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ (ก) เอทานอล และ (ข) ไอโซโพรพานอล 45

- รูปที่ 25 (ก) – (ค) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% ตามลำดับ และ (ง) สีของสารละลายวัสดุผสมเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลและไอโซโพรพานอล 46
- รูปที่ 26 ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการกระตุ้นจาก (ก) เอทานอล (ข) ไอโซโพรพานอล 47
- รูปที่ 27 เปรียบเทียบการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการกระตุ้นจาก (ก) เอทานอล (ข) ไอโซโพรพานอล 47
- รูปที่ 28 (ก) – (ข) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของสารละลายวัสดุผสม เมื่อผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C 50
- รูปที่ 29 (ก) – (ข) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของฟิล์มวัสดุผสม เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 160 °C 50
- รูปที่ 30 เปรียบเทียบการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 160 °C 51
- รูปที่ 31 (ก) – (ข) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของสารละลายวัสดุผสม เมื่อทำการเพิ่มค่าความเป็นเบส 52
- รูปที่ 32 (ก) – (ข) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของสารละลายวัสดุผสม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลและไอโซโพรพานอล 53

1. บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ในปัจจุบันนี้ได้มีการคิดค้นนวัตกรรมที่เกี่ยวข้องกับนาโนเทคโนโลยีขึ้นอย่างมากมาเพื่อเพิ่มความสะดวกสบายและความปลอดภัยในการใช้งานให้แก่ผู้บริโภค หนึ่งในนวัตกรรมที่น่าสนใจและเป็นประโยชน์ต่อผู้บริโภคเป็นอย่างมากคือการพัฒนาเซนเซอร์ระดับโมเลกุลที่มีประสิทธิภาพโดยใช้คอนจูเกตพอลิเมอร์เป็นวัสดุตรวจวัด (sensing materials)⁽¹⁻²⁾ เนื่องจากวัสดุนี้นี้มีความสามารถในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงของสิ่งแวดล้อมโดยรอบที่เข้ามากระตุ้นได้เป็นอย่างดี จึงมีตัวอย่างการนำมาใช้เป็นวัสดุตรวจวัดสารเคมีหรือโมเลกุลชีวภาพที่มีความเป็นพิษ เช่น เชื้อไวรัส และแบคทีเรีย *Escherichia coli* เป็นต้น โดยวัสดุหนึ่งที่น่าสนใจในกลุ่มนี้คือพอลิไดแอเซทิลีนเวลิเคิล ซึ่งเป็นอนุภาคในระดับนาโนเมตรของสารในกลุ่มคอนจูเกตพอลิเมอร์ที่สามารถเตรียมได้ง่ายในน้ำและทำให้เกิดกระบวนการพอลิเมอไรเซชันได้ง่ายโดยการฉายแสงยูวี สมบัติเด่นของพอลิไดแอเซทิลีนเวลิเคิลที่ทำให้มีการนำมาใช้ในงานต่างๆ มากมายคือความสามารถในการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินไปเป็นสีแดงเมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกันหรือเกิดการจับกับสารบางชนิด ยกตัวอย่างเช่น เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-เบส หรือเติมสารบางชนิดเข้าไปในระบบ⁽³⁾ ซึ่งจากสมบัติดังกล่าวนี้ทำให้นักวิทยาศาสตร์มีแนวคิดที่จะนำพอลิไดแอเซทิลีนเวลิเคิลมาประยุกต์เป็นเซนเซอร์เพื่อตรวจวัดอุณหภูมิ สารเคมี และสารชีวภาพต่างๆ ที่สนใจ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาเพื่อพัฒนาสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเวลิเคิลให้มีความสามารถในการตอบสนองต่อสิ่งแวดล้อมที่เข้ามากระตุ้นในระดับที่แตกต่างออกไป เช่น เกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิ และ/หรือค่าความเป็นกรด-เบสที่สูงขึ้นหรือต่ำลง หรือตอบสนองต่อปริมาณตัวทำละลายแตกต่างไปจากพอลิไดแอเซทิลีนเวลิเคิล เป็นต้น ซึ่งพบว่าวิธีการหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเวลิเคิลสามารถทำได้โดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของโซ่ข้างของพอลิไดแอเซทิลีนเวลิเคิล⁽⁴⁻⁵⁾ ซึ่งจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของสายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่อง จึงทำให้สถานะของอิเล็กตรอนและการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลง และส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีขึ้นในระดับที่แตกต่างกันไป อย่างไรก็ตามวิธีการนี้มีความซับซ้อนในการสังเคราะห์สารเป็นอย่างมากและจำเป็นต้องใช้สารเคมีตั้งต้นที่มีราคาแพงอีกด้วย

การเตรียมพอลิไดแอเซทิลีนในรูปของวัสดุลูกผสมเป็นอีกวิธีการหนึ่งในการพัฒนาสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเวลิเคิลเพื่อใช้งานเป็นเซนเซอร์ระดับโมเลกุลให้มีการตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นในระดับที่แตกต่างออกไปซึ่งสามารถทำได้โดยการเติมอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์เพื่อให้เกิดเป็นวัสดุลูกผสมขึ้น ตัวอย่างงานวิจัยที่ผ่านมา ได้แก่ การเตรียมวัสดุลูกผสมของพอลิไดแอเซทิลีนและอนุภาคนาโนของซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2)⁽⁶⁾ โดยอนุภาคนาโนของซิลิกอนไดออกไซด์จะทำหน้าที่เป็นเทมเพลต (template)

เพื่อช่วยปรับปรุงความสามารถในการจัดเรียงตัวได้เองของโมเลกุลไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ ซึ่งวิธีการนี้สามารถเตรียมขึ้นได้ง่าย รวดเร็ว และสารเคมีที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมีราคาไม่แพงมากอีกด้วย

การเติมอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์เพื่อให้เกิดเป็นวัสดุลูกผสมพอลิไดแอเซทิลีนกับอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ นอกจากจะช่วยพัฒนาความสามารถในการจัดเรียงตัวได้เองของโมเลกุลไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์แล้ว สมบัติเด่นของโลหะออกไซด์ที่เลือกใช้อย่างช่วยในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุลูกผสมให้ เป็นไปตามต้องการได้อีกด้วย ตัวอย่างของอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ที่มีความน่าสนใจ อย่างเช่น อนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ (ZnO)⁽⁷⁾ และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂)⁽⁸⁾ ซึ่งเป็นสารที่มีสมบัติที่ดีในด้านการดูดซับรังสียูวี และอนุภาคนาโนของเหล็กออกไซด์ เช่น แมกนีไทต์ (Fe₃O₄)⁽⁹⁾ ที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็ก เป็นต้น อย่างไรก็ตามจากการศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่ผ่านมายังไม่พบการเตรียมวัสดุลูกผสมของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ดังกล่าวข้างต้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาวิธีการเตรียมวัสดุลูกผสมพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของพอลิไดแอเซทิลีนและซิงค์ออกไซด์ และทำการศึกษากิจกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุลูกผสมที่เตรียมได้เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งแวดล้อมภายนอก ได้แก่ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย ซึ่งคาดว่าวัสดุลูกผสมชนิดใหม่ที่เตรียมได้จะมีสมบัติการตอบสนองต่อสิ่งแวดล้อมที่แตกต่างไปจากพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ไม่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ และนำไปสู่การพัฒนาสมบัติในการตรวจวัดของวัสดุในกลุ่มนี้ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อเตรียมวัสดุลูกผสมระหว่างพอลิไดแอเซทิลีนกับอนุภาคนาโนของ ZnO สำหรับการตรวจวัดที่สถานะที่รุนแรงมากขึ้น
2. เพื่อเตรียมฟิล์มบางของวัสดุลูกผสมระหว่างพอลิไดแอเซทิลีนกับอนุภาคนาโนของ ZnO ในแบบต่างๆ เพื่อให้เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ต่อไป

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. เตรียมและศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงแสงของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็นแกน โดยเปรียบเทียบกับสมบัติของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่ไม่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ
2. ศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็นแกน เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งแวดล้อมภายนอก ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลง

ปริมาณแอลกอฮอล์ และการเปลี่ยนแปลงค่า pH โดยเปรียบเทียบกับพฤติกรรมของพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลที่ไม่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ

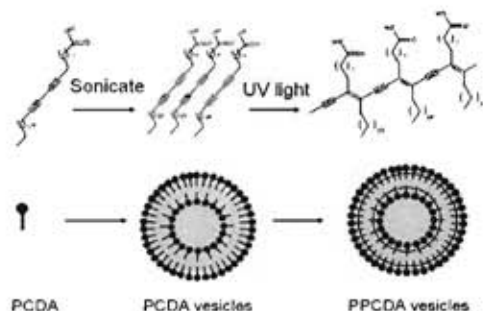
1.4 วิธีการดำเนินการวิจัยโดยสรุป

- เตรียมพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลและวัสดุลูกผสมพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงค์ออกไซด์
- วิเคราะห์สมบัติเชิงกายภาพและเชิงแสงของวัสดุที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค laser light scattering, AFM, SEM, TEM, UV-vis spectrophotometry
- ทดสอบการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีเมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อน ค่าความเป็นกรด-เบส และตัวทำละลายแอลกอฮอล์
- เตรียมฟิล์มพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลและวัสดุลูกผสมพอลิไดอะเซทิลีน/ซิงค์ออกไซด์
- ทดสอบการตอบสนองโดยการเปลี่ยนสีเมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อน

1.5 ทฤษฎีและแนวความคิด

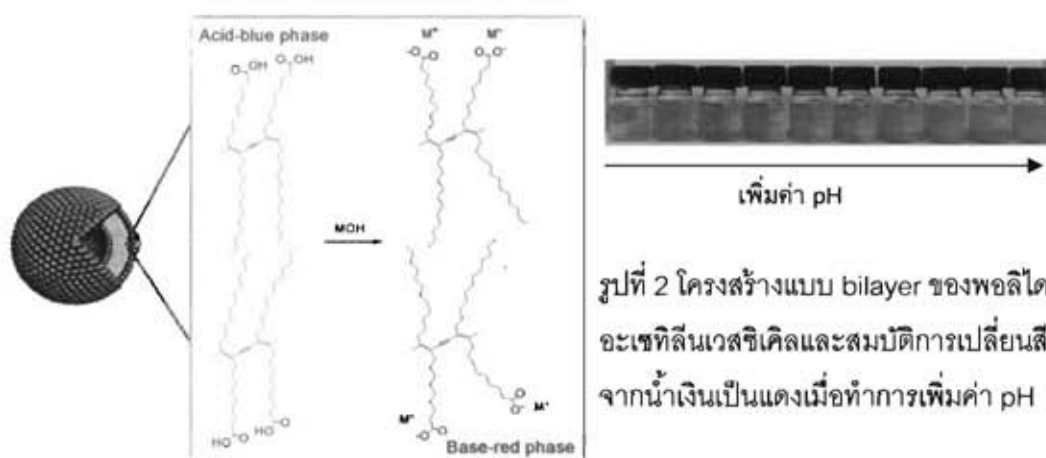
พอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลเป็นอนุภาคในระดับนาโนเมตรของสารในกลุ่มคอนจูเกตพอลิเมอร์ซึ่งมีสมบัติเด่นคือความสามารถในการเปลี่ยนสีได้เมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกันหรือเกิดการจับกับสารบางชนิด ยกตัวอย่างเช่น เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-ด่าง อุณหภูมิ หรือเติมสารบางชนิดเข้าไปในระบบ ซึ่งจากสมบัตินี้ทำให้นักวิทยาศาสตร์มีแนวคิดที่จะนำพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลมาประยุกต์ใช้เป็นนาโนเซนเซอร์เพื่อตรวจวัดสารต่างๆที่สนใจ

พอลิไดอะเซทิลีนสามารถเตรียมได้จากการเกิดพอลิเมอร์เชนของไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์เมื่อได้รับแสงยูวีภายใต้สภาวะที่เหมาะสม โดยพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลที่เตรียมได้จะมีสีน้ำเงินเข้ม สำหรับในงานวิจัยนี้เลือกใช้ 10,12-เพนตะโคเซไดอายนีโนอิกแอซิด(PCDA) ซึ่งเป็นหนึ่งในไดอะเซทิลีนลิปิดที่ได้รับความนิยมและสนใจนำมาใช้เป็นอย่างมากเนื่องจากสามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของเวสิเคิลซึ่งกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในน้ำได้โดยใช้กระบวนการอัลตราโซนิคส์จึงเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นเซนเซอร์ระดับโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 1



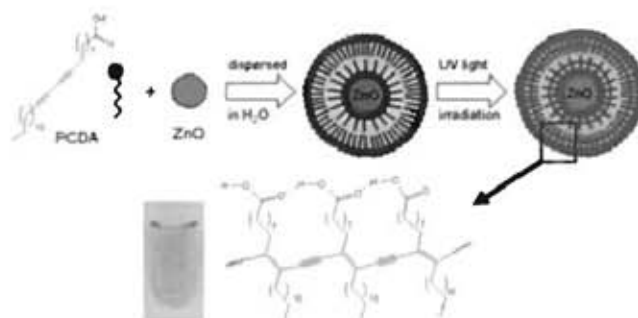
รูปที่ 1 การเกิด พอลิ(10,12-เพนตะโคเซไดอายนีโนอิกแอซิด) (PPCDA)เวสิเคิล ซึ่งเตรียมจาก 10,12-เพนตะโคเซไดอายนีโนอิกแอซิด (PCDA)⁽¹⁰⁾

โดยปกติแล้วเมื่อพอลิไดอะเซทิลีนได้รับการรบกวนจากสิ่งกระตุ้นจะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง โดยจะมีค่าการดูดกลืนแสงที่มากที่สุดของรูปแบบสีฟ้าและสีแดงอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 และ 540 นาโนเมตรตามลำดับ โดยกลไกในการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการตอบสนองต่อสิ่งกระตุ้นเป็นผลมาจาก โครงสร้างโซ่หลักของคอนจูเกตพอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น เกิดการรวมกลุ่มกันของโซ่ข้าง ทิศทางการเรียงตัวเปลี่ยนแปลงไป เป็นต้น จึงทำให้เกิดความเค้นที่สายโซ่หลักและส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างขึ้น ดังนั้นจึงทำให้สถานะของอิเล็กตรอน (electronic states) และการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น ยกตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทิลีนเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ด่าง ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 โครงสร้างแบบ bilayer ของพอลิไดอะเซทิลีนเวสซิเคิลและสมบัติการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงเมื่อทำการเพิ่มค่า pH

จากหลักการข้างต้นการเปลี่ยนแปลงแรงกระทำที่พื้นผิวของเวสสิเคิลน่าจะส่งผลต่อสมบัติการเปลี่ยนสี ในการศึกษานี้จะทำการเติมอนุภาคนาโนของ ZnO เข้าไปในแกนกลางของเวสสิเคิล ดังแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งแรงกระทำที่มากขึ้นนั้นจะมีผลต่อไดนามิกส์ของหมู่ side chain และน่าจะทำให้เกิดผลกระทบในการทำให้เวสสิเคิลเกิดการเปลี่ยนสีที่สภาวะที่รุนแรงมากขึ้น เช่น ที่อุณหภูมิสูงขึ้น และ ที่ pH สูงขึ้น และเมื่อทำการศึกษาสมบัติของวัสดุผสมในรูปแบบของสารละลายแล้ว จะทำการเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์มบางวัสดุผสมด้วยวิธีต่างๆ เพื่อให้เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ต่อไป



รูปที่ 3 การเตรียมและลักษณะโครงสร้างของวัสดุผสมของพอลิไดอะเซทิลีนกับอนุภาคนาโนของ ZnO⁽¹¹⁾

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุลูกผสมพอลิโดแอเซทิลีนเวสิเคิลที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็นแกนซึ่งมีสมบัติเหมาะสมสำหรับประยุกต์ในเทคโนโลยีการตรวจวัด

2. วิธีดำเนินการวิจัย

2.1 กระบวนการเตรียมสารละลาย PPCDA เวสิเคิล

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมสารละลาย PPCDA เวสิเคิลในน้ำขจัดไอออนแล้ว ที่ความเข้มข้น 0.5 มิลลิโมลาร์ โดยมีวิธีการและขั้นตอน ดังนี้

1. คำนวณและชั่ง PCDA โดยใช้ปริมาณ PCDA 0.0019 กรัม
2. นำ PCDA ไปละลายในคลอโรฟอร์ม และกรองผ่านไนลอนฟิลเตอร์ขนาด 0.45 ไมโครเมตร
3. ระเหยคลอโรฟอร์มออกที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส จะได้ PCDA ที่มีความบริสุทธิ์
4. ผสม PCDA ที่บริสุทธิ์กับน้ำขจัดไอออนแล้ว โดยใช้ปริมาณน้ำขจัดไอออนแล้วเท่ากับ 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปอัลตราโซนิคส์ด้วยเครื่อง ultrasonic bath (Elmasonic, D-78224) ที่อุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
5. นำสารแขวนลอยที่เตรียมได้ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง และเก็บในตู้เย็นเป็นเวลา 1 คืน
6. นำสารแขวนลอยไปผ่านการฉายแสงยูวีเป็นเวลา 5 นาที แล้วกรองผ่านเซลลูโลสฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร จะได้สารละลาย PPCDA เวสิเคิลที่มีสีน้ำเงิน

2.2 กระบวนการเตรียมสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออนแล้ว โดยใช้ความเข้มข้นของ PCDA เป็น 0.5 มิลลิโมลาร์ และปรับเปลี่ยนปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็นร้อยละ 5 9 17 33 และ 50 โดยน้ำหนักของ PCDA ซึ่งมีวิธีการและขั้นตอนดังนี้

1. คำนวณและชั่งส่วนผสมระหว่าง PCDA และผงซิงค์ออกไซด์ในอัตราส่วนต่างๆ
2. นำ PCDA ไปละลายในคลอโรฟอร์ม และกรองผ่านไนลอนฟิลเตอร์ขนาด 0.45 ไมโครเมตร จากนั้นระเหยคลอโรฟอร์มออกที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส จะได้ PCDA ที่มีความบริสุทธิ์
3. นำผงซิงค์ออกไซด์ผสมกับน้ำขจัดไอออนแล้ว และนำไปอัลตราโซนิคส์ด้วยโพรบ (Ultrasonic liquid processors, Vibra-Cell™ VC 505) เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้ผงซิงค์ออกไซด์เกิดการกระจายตัวที่ดี
4. ผสมสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ กับ PCDA ที่บริสุทธิ์ จากนั้นนำไปอัลตราโซนิคส์ด้วยเครื่อง ultrasonic bath (Elmasonic, D-78224) ที่อุณหภูมิ 75-80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

5. นำสารแขวนลอยวัสดุผสมที่เตรียมได้ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง และเก็บในตู้เย็นเป็นเวลา 1 คืน

6. ฉายแสงยูวีสารแขวนลอยวัสดุผสมเป็นเวลา 5 นาที แล้วกรองผ่านเซลลูโลสฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมครอนเมตร จะได้สารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีสีฟ้า

2.3 สมบัติของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

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

2.3.1 ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค

นำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้มาศึกษาขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค laser light scattering (Mastersizer 2000, Malvern Instruments)

2.3.2 สัณฐานวิทยา

นำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้หยดลงบนแผ่นซิลิกอนที่ทำความสะอาดแล้ว ทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง แล้วจึงนำไปศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (Atomic Force Microscope, AFM) (SPI3800N Nanoscope II, Seiko Instrument Inc., Japan) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) (JEOL JSM 6400)

2.3.3 โครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยว

นำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์หยดลงบนบนกริดทองแดง จากนั้นทิ้งไว้ให้แห้ง แล้วนำไปศึกษาโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) (JEM-2100)

2.3.4 สมบัติการดูดกลืนแสง

ศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารละลาย PPCDA เวลีเคิล และสารละลายวัสดุถูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (Specord S 100 B, Analytik Jena) โดยดูดสารละลายที่ต้องการศึกษาประมาณ 4 มิลลิลิตร ใส่ลงใน quartz cuvette แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้ น้ำจืดไอออนแล้ว เป็น blank

2.4 การศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวลีเคิล และสารละลายวัสดุถูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ต่อสิ่งกระตุ้นภายนอก

2.4.1 การศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิ

ศึกษาการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวลีเคิลและสารละลายวัสดุถูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิห้อง ถึง 100 องศาเซลเซียส โดยวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer (Specord S 100 B, Analytik Jena) ที่มีการติดตั้งระบบหมุนเวียนน้ำที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ ในการทดลองนี้ใช้สารละลายประมาณ 4 มิลลิลิตร ใส่ใน quartz cuvette และทำการศึกษาการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 250 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้ น้ำจืดไอออนแล้วเป็น blank

2.4.2 การศึกษาการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส

ศึกษาการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวลีเคิลและสารละลายวัสดุถูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-เบส โดยวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงพีเอช 6 ถึง 13 ด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry (Specord S 100 B, Analytik Jena) ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 250 ถึง 800 นาโนเมตร และใช้ น้ำจืดไอออนแล้วเป็น blank โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ปรับค่าความเป็นเบสของสารละลาย

2.4.3 การศึกษาการตอบสนองต่อชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย

ศึกษาการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวลีเคิลและสารละลายวัสดุถูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อเติมตัวทำละลายเข้าไปในระบบ โดยตัวทำละลายที่ใช้ทดสอบในงานวิจัยนี้คือ เอทานอล และไอโซโพรพานอล และทดสอบที่ความเข้มข้นในช่วงร้อยละ 5 ถึง 90 โดยปริมาตร โดยเติมตัวทำละลายที่ต้องการทดสอบครั้งละร้อยละ 5 โดยปริมาตร จากนั้นทำการเขย่าจนตัวทำละลายและสารละลายที่ทำการทดสอบรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน และวัดการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-VIS

Spectrophotometry (Specord S 100 B, Analytik Jena) ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 250 ถึง 800 นาโนเมตร โดยใช้น้ำขจัดไอออนแล้วเป็น blank

2.5 การเตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

2.5.1 กระบวนการเตรียมฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

การเตรียมฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ มีวิธีการและขั้นตอนในการเตรียมดังนี้

1. เตรียมสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็นร้อยละ 5 9 17 33 และ 50 โดยน้ำหนัก ตามวิธีการในหัวข้อ 3.3 และ 3.4 ตามลำดับ

2. เตรียมสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในน้ำขจัดไอออนแล้วที่ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของของแข็ง โดยทำการ stirred พร้อมกับให้ความร้อนแก่ผงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ผงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ละลายในน้ำขจัดไอออนแล้ว

3. นำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ปริมาตร 3 มิลลิลิตร ผสมเข้ากับสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ปริมาตร 3 มิลลิลิตร และคนด้วยแท่งคนแม่เหล็ก (magnetic stir bar) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4. เทลงจานเพาะเชื้อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 เซนติเมตร จากนั้นเก็บไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งน้ำระเหยออกไปจนหมด โดยใช้ระยะเวลาประมาณ 5 วัน จะเกิดเป็นฟิล์มขึ้น

5. ตัดฟิล์มเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมผืนผ้า ขนาดกว้าง 12 มิลลิเมตร ยาว 40 มิลลิเมตร

2.5.2 การศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสง

ศึกษาการเปลี่ยนสีของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิล และฟิล์มวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 160 องศาเซลเซียส โดยทำการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 250 ถึง 800 นาโนเมตร ด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry (Specord S 100 B, Analytik Jena) โดยใช้ glass slide เป็น blank ซึ่งขั้นตอนการเตรียมและทดสอบการตอบสนองต่ออุณหภูมิของฟิล์ม PPCDA เวสิเคิลและฟิล์มวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ มีดังต่อไปนี้

1. นำฟิล์ม PPCDA เวลิกเซล และฟิล์มวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิกเซลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ขนาดกว้าง 12 มิลลิเมตร ยาว 40 มิลลิเมตร ที่เตรียมขึ้นได้ตามวิธีการในหัวข้อ 3.5.1 วางลงบน glass slide ขนาดเดียวกัน และพันเทฟลอนไว้ที่ส่วนหัวและท้าย เพื่อยึดฟิล์มวัสดุลูกผสมให้ติดอยู่บน glass slide ได้

2. นำฟิล์มวัสดุลูกผสมที่ประกบลงบน glass slide ที่เตรียมขึ้นมาได้ ไปทำการศึกษามบัติการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิห้อง

3. นำฟิล์มวัสดุลูกผสมที่ประกบลงบน glass slide ไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไปศึกษามบัติการดูดกลืนแสง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิการอบให้สูงขึ้นครั้งละ 5 องศาเซลเซียส โดยอบฟิล์มที่แต่ละอุณหภูมิเป็นเวลา 5 นาที และนำไปศึกษามบัติการดูดกลืนแสง ทำเช่นนี้ไปจนถึงอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิกเซล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ทั้งในรูปของสารละลายและรูปของฟิล์มที่วัสดุลูกผสมกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยใช้ปริมาณอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 17 33 และ 50 wt.% และศึกษามบัติการเปลี่ยนสีเมื่อถูกรบกวนจากสิ่งแวดล้อมภายนอก ได้แก่ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย นอกจากนี้ยังศึกษามบัติอื่นๆ ได้แก่ สัณฐานวิทยา ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาค และโครงสร้างระดับโมเลกุล โดยทำการศึกษเปรียบเทียบ กับ PPCDA เวลิกเซลบริสุทธิ์ที่ไม่ได้เติมอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ลงไปในระบบ ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดของผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผลการวิจัยในหัวข้อต่อไป

3.1 สมบัติของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

3.1.1 สมบัติทางกายภาพ

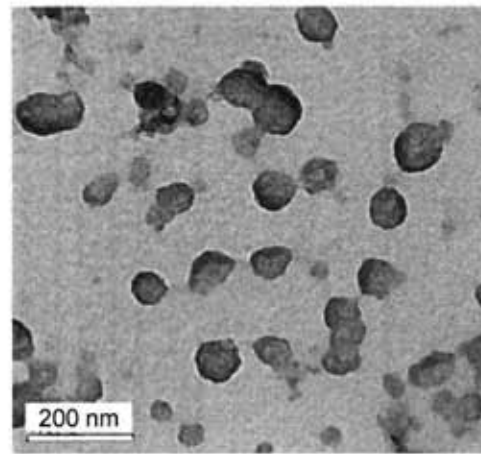
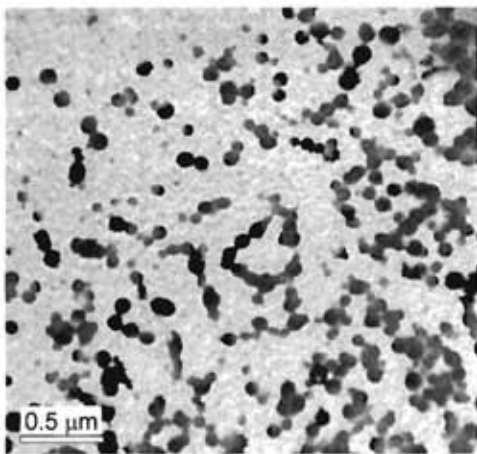
จากการนำผงซิงค์ออกไซด์มาศึกษาสัณฐานวิทยา ลักษณะการกระจายตัวและขนาดอนุภาคเดี่ยว ด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy พบว่าอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้มีลักษณะรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดของอนุภาคเดี่ยวอยู่ในช่วงประมาณ 20 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 50 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4

เมื่อนำสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำขจัดไอออนแล้วที่ผ่านการอัลตราโซนิคส์ด้วยโพรบมา ทำการศึกษาขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ ด้วยเทคนิค Laser light scattering

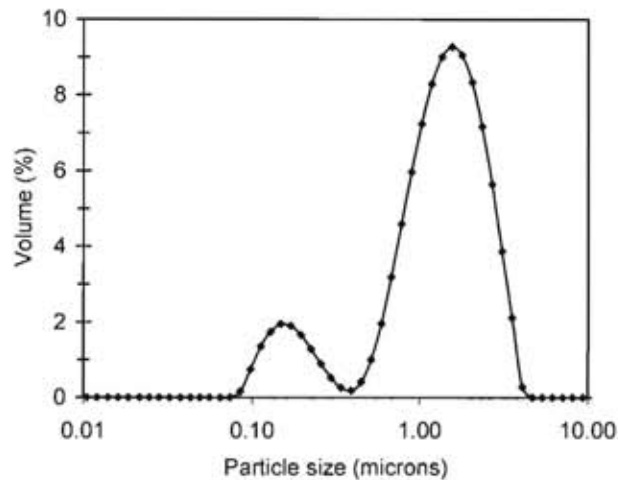
พบว่า อนุภาคซิงค์ออกไซด์มีการเกาะกันเป็นกลุ่มโดยมีขนาดของกลุ่มอนุภาคอยู่ในช่วง 700 ถึง 4000 นาโนเมตร และมีค่ากลางของขนาดกลุ่มอนุภาคเท่ากับ 1355 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 5

3.1.2 สมบัติการดูดกลืนรังสียูวี

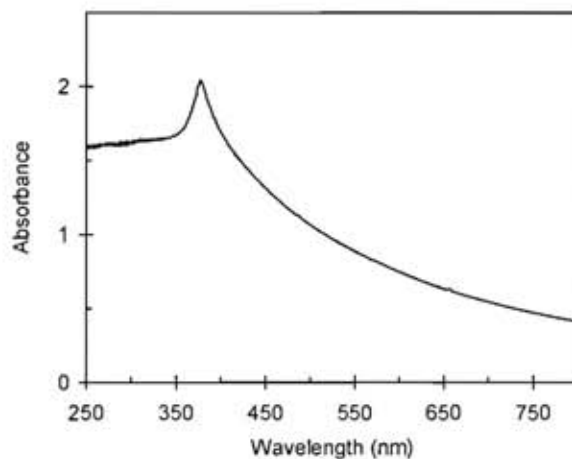
สมบัติการดูดกลืนรังสียูวีถูกนำมาประยุกต์เพื่อตรวจสอบอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ ในสารแขวนลอยที่ผ่านการคัดขนาดด้วยวิธีการกรองผ่านเซลลูโลสฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร เนื่องจากหลังการกรองสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์นี้จะได้สารแขวนลอยที่ใส แสดงถึงการมีอนุภาคระดับนาโนที่มีความเข้มข้นต่ำเกินไปหรืออนุภาคระดับนาโนที่ได้มีขนาดเล็กเกินไป ทำให้ไม่สามารถทำการศึกษาด้วยเทคนิค laser light scattering ได้ จึงต้องอาศัยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry ช่วยในการวิเคราะห์ โดยทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่น 250 – 800 นาโนเมตร ซึ่งจากการศึกษาพบค่าการดูดกลืนแสงที่สูงในช่วงความยาวคลื่น 280 ถึง 400 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 6 แสดงถึงการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี ซึ่งเป็นสมบัติเด่นของซิงค์ออกไซด์ แสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในสารแขวนลอยใสที่ผ่านการกรองแล้ว



รูปที่ 4 ภาพจากเทคนิค TEM แสดงลักษณะการกระจายตัวและขนาดของอนุภาคซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัย (ก) กำลังขยาย 18,500 เท่า และ (ข) กำลังขยายเท่ากับ 59,000 เท่า



รูปที่ 5 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำจัดไอออนแล้ว ก่อนผ่านการกรองด้วยฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร



รูปที่ 6 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารแขวนลอยซิงค์ออกไซด์ในน้ำจัดไอออนแล้ว ที่ผ่านการกรองด้วยฟิลเตอร์ขนาด 0.8 ไมโครเมตร

3.2 สมบัติของ PPCDA เวลีเคิล และวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

3.2.1 ขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค

เมื่อนำสารละลาย PPCDA เวลีเคิลและสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมโดยใช้ปริมาณของอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์เป็น 5, 9 และ 17 wt.% มาทำการศึกษขนาดและการกระจายขนาดของอนุภาค ด้วยเทคนิค laser light scattering ได้ผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 7 โดยพบว่า มีขนาดอนุภาคกระจายอยู่ในช่วง 40 ถึง 300 นาโนเมตร และค่ากลางของ

ขนาดอนุภาคของสารละลาย PPCDA เวลีเคิลที่ไม่ได้เติมอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ลงไปในระบบมีค่าน้อยกว่าค่ากลางของสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เล็กน้อย โดยค่ากลางของขนาดอนุภาคของสารละลาย PPCDA เวลีเคิลและสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% มีค่าเท่ากับ 110, 115, 116 และ 121 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจะพบว่า การเพิ่มปริมาณของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ลงในวัสดุลูกผสมส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

3.2.2 สัณฐานวิทยา

การศึกษาสัณฐานวิทยาของ PPCDA เวลีเคิล และวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมโดยใช้ปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็น 5.9 และ 17 wt.% โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) พบว่า PPCDA เวลีเคิล และวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ มีรูปร่างเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 100 ถึง 300 นาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคของวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% มีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคของ PPCDA เวลีเคิลเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 8 นอกจากนี้ เมื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) โดยใช้กำลังขยาย 4,000 เท่า และ 10,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 9 (ก) และ (ข) ตามลำดับ พบว่าอนุภาคมีรูปร่างเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 150 ถึง 300 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาด้วยเทคนิค atomic force microscopy นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคของวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% ที่ศึกษาจากเครื่อง AFM และ SEM อยู่ในช่วงของขนาดอนุภาคที่ศึกษาจากเทคนิค laser light scattering เพียงแต่ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า 100 นาโนเมตร ไม่อาจสามารถสังเกตได้ชัดเจนจากเครื่อง AFM และ SEM สำหรับวัสดุลูกผสมที่มีอัตราส่วนของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% แสดงผลที่คล้ายคลึงกับวัสดุลูกผสมที่มีอัตราส่วนของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.%

3.2.3 โครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยว

จากการใช้เทคนิค Transmission Electron Microscopy ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยว PPCDA เวลีเคิล และอนุภาคของวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ พบว่าอนุภาคเดี่ยวของ PPCDA เวลีเคิลมีรูปร่างเป็นทรงกลม ภายในโครงสร้างปรากฏเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีลักษณะพิเศษเกิดขึ้น และมีขนาดของอนุภาคเดี่ยวประมาณ 180 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 10 (ก) ส่วนโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเชิงประกอบ PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่กำลังขยาย 195,000 เท่า พบว่าโครงสร้างภายในมีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้น โดยมี PPCDA เกาะอยู่บนผิว

ของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 10 (ข) และเมื่อพิจารณาที่กำลังขยายสูงขึ้นไป 500,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 10 (ค) จะพบความแตกต่างอย่างชัดเจนระหว่างบริเวณของ PPCDA และบริเวณของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของความหนาแน่นอิเล็กตรอนในเฟสของสารประเภทออร์แกนิก (organic) และอินออร์แกนิก (inorganic) โดยบริเวณสีดำที่ปรากฏภายในจะเป็นบริเวณของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ และถัดออกมาจะเป็นบริเวณของ PPCDA ซึ่งปรากฏลักษณะโครงสร้างเป็นชั้นอย่างชัดเจน โดยระยะห่างระหว่างชั้นอยู่ในช่วงประมาณ 4 ถึง 6 นาโนเมตร ซึ่งค่าที่ได้นี้มีความใกล้เคียงกับค่า d-spacing ของ PPCDA ซึ่งงานวิจัยของ Yu Gu และคณะ⁽⁴⁹⁾ รายงานไว้ว่ามีค่าเท่ากับ 4.7 นาโนเมตร การตรวจพบโครงสร้างที่เป็นชั้นๆ ในวัสดุผสมแสดงให้เห็นว่า PPCDA มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากขึ้นเมื่อเกาะบนอนุภาคซิงค์ออกไซด์ โดยหมู่คาร์บอกซิลที่ head groups ของ PPCDA เกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและเป็นระนาบเดียวกัน ส่งผลให้เกิดความแตกต่างของความหนาแน่นอิเล็กตรอนระหว่างบริเวณของ head groups กับบริเวณของโซ่ข้างที่ประกอบด้วยหมู่แอลคิลมากขึ้น จึงปรากฏลักษณะโครงสร้างเป็นชั้นๆ ของ PPCDA ขึ้นมาบนผิวของซิงค์ออกไซด์

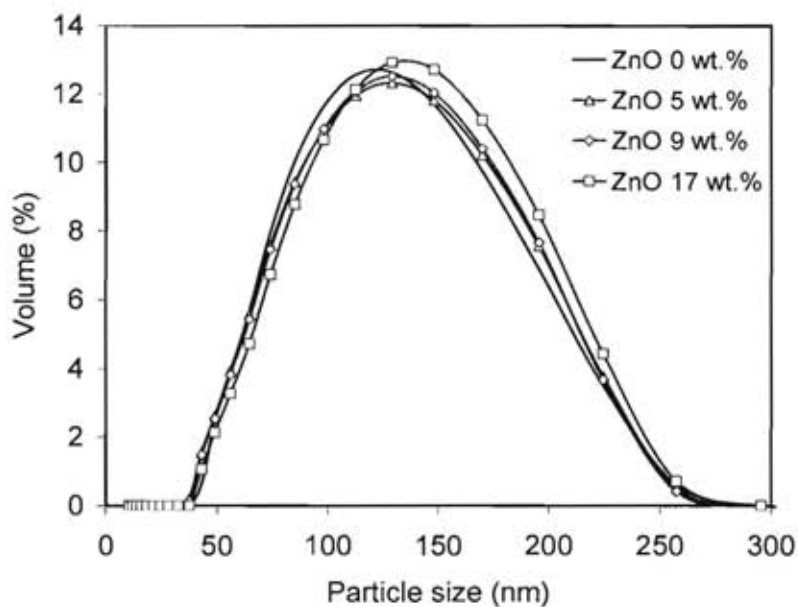
3.2.4 สมบัติการดูดกลืนแสง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติการดูดกลืนรังสียูวีและวิสิเบิล ด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry เพื่อใช้ในการวิเคราะห์สีของสารละลาย PPCDA เวลิลเคิล และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ และศึกษาการจัดเรียงตัวและระยะคอนจูเกต (conjugation length) ของสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากค่าความยาวคลื่นที่ตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ในสเปกตรากการดูดกลืนแสง ถ้าตำแหน่งของแถบการดูดกลืนแสง (absorption band) อยู่ที่ค่าความยาวคลื่นสูงกว่า หรือเรียกว่าการเกิด red shift จะแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของระยะคอนจูเกตของสายโซ่พอลิเมอร์ แต่ถ้าตำแหน่งของแถบการดูดกลืนแสงปรากฏที่ความยาวคลื่นต่ำกว่า หรือเรียกว่าการเกิด blue shift จะแสดงถึงการลดลงของระยะคอนจูเกตของสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งจากการศึกษาสเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลาย PPCDA เวลิลเคิลและสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5.9 และ 17 wt.% ดังแสดงในรูปที่ 11 พบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลาย PPCDA เวลิลเคิล ปรากฏที่ความยาวคลื่น 636 นาโนเมตร และปรากฏยอดการดูดกลืนแสง (vibronic band) ที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร ซึ่งเป็นสเปกตรากการดูดกลืนแสงของเฟลลิสีนน้ำเงิน ทำให้มองเห็นสารละลายมีสีน้ำเงิน เมื่อพิจารณาสเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% จะพบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด และแถบ vibronic เลื่อนไปอยู่ในตำแหน่งที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นหรือเกิด red shift โดยความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดมีค่าเท่ากับ 643 นาโนเมตร และปรากฏแถบ vibronic ที่ความยาวคลื่น 593 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าสายโซ่

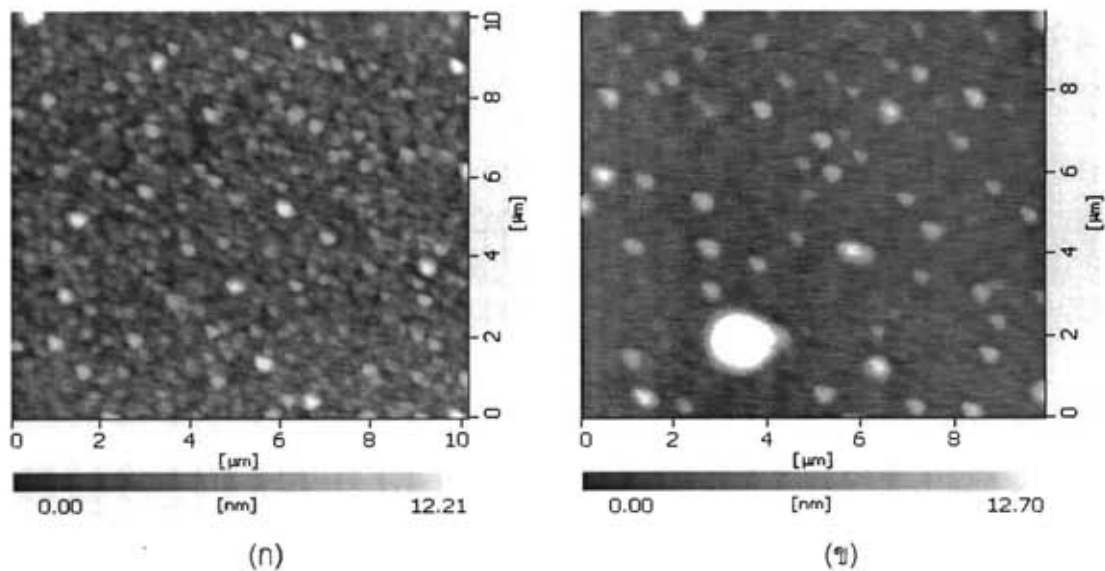
หลักที่มีโครงสร้างเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่องของ PPCDA เวลิลเคิลในวัสดุลูกผสมมีการจัดเรียงตัวอยู่ในระนาบเดียวกันมากขึ้น ส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของระยะคอนจูเกตของ PPCDA ในวัสดุลูกผสมเมื่อเปรียบเทียบกับ PPCDA เวลิลเคิลที่บริสุทธิ์ จึงทำให้เกิด red shift ขึ้น แม้ว่า จะเกิด red shift ไม่มากนักก็ตาม นอกจากนี้ยังพบแถบการดูดกลืนแสงเล็กๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 675 นาโนเมตร ในสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% ปรากฏขึ้นมาอีกด้วย

สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% แสดงแถบการดูดกลืนแสงที่แคบมากกว่าสเปกตรากของสารละลาย PPCDA เวลิลเคิล ซึ่งโดยปกติแล้วความกว้างของแถบการดูดกลืนแสงจะขึ้นอยู่กับสิ่งแวดล้อมของโครโมฟอร์ (chromophore) ถ้าสิ่งแวดล้อมของโครโมฟอร์มีความเป็นระเบียบ หรือจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกัน จะส่งผลให้แถบการดูดกลืนแสงมีความแคบ ดังนั้นการที่สารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์มีแถบการดูดกลืนแสงที่แคบกว่าของสารละลาย PPCDA เวลิลเคิล แสดงให้เห็นว่าสิ่งแวดล้อมโดยรอบโครโมฟอร์ อาทิ โซ่ข้าง มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากกว่าของสารละลาย PPCDA เวลิลเคิล

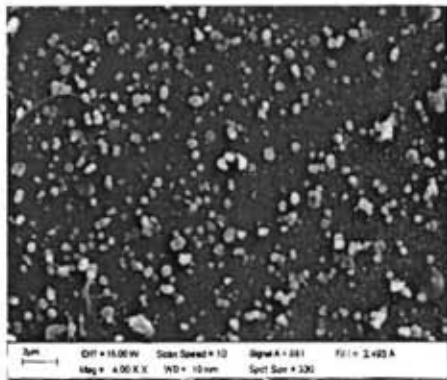
นอกจากนี้ยังพบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 375 นาโนเมตร ในสเปกตรากของสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% ซึ่งแสดงถึงการมีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ เนื่องจากอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์สามารถดูดกลืนรังสียูวีซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 280 ถึง 400 นาโนเมตรได้ อย่างไรก็ตามในสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% ไม่แสดงสเปกตรากการดูดกลืนรังสียูวี ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากซิงค์ออกไซด์ในระบบมีความเข้มข้นต่ำ ทำให้ความเข้มของการดูดกลืนรังสียูวีอยู่ในระดับที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับความเข้มของการดูดกลืนแสงสูงสุด หรืออาจเกิดจากรังสียูวีจากแหล่งกำเนิดแสงตกกระทบไม่โดนอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่อยู่ในสารละลายวัสดุลูกผสม จึงทำให้ไม่แสดงการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี แต่จากสเปกตรากการดูดกลืนแสง (รูปที่ 11) รวมถึงการวิเคราะห์ผลการทดลองจากเทคนิค laser light scattering AFM SEM และ TEM (รูปที่ 7 – 10) แสดงให้เห็นว่ามีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อยู่ในระบบ



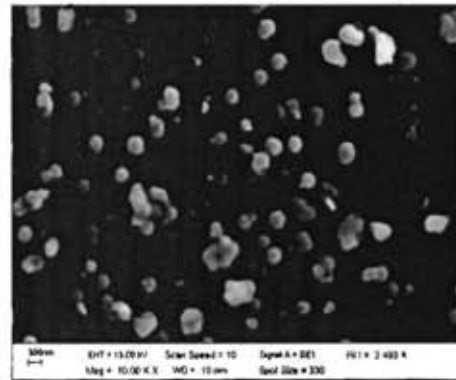
รูปที่ 7 ขนาดและการกระจายขนาดอนุภาคของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่เตรียมโดยใช้ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.%



รูปที่ 8 สัณฐานวิทยาจาก AFM ของ (ก) PPCDA เวสิเคิล และ (ข) วัสดุลูกผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.%

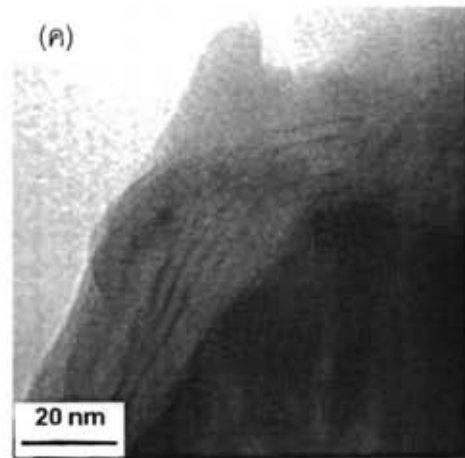
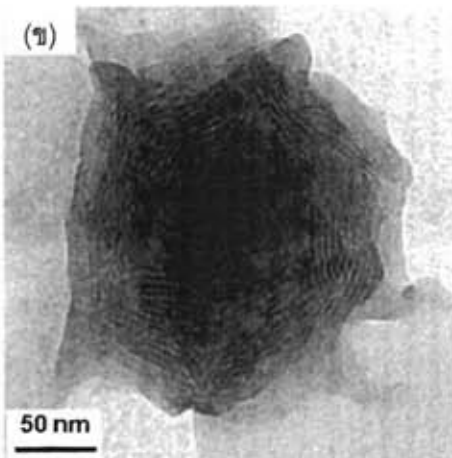
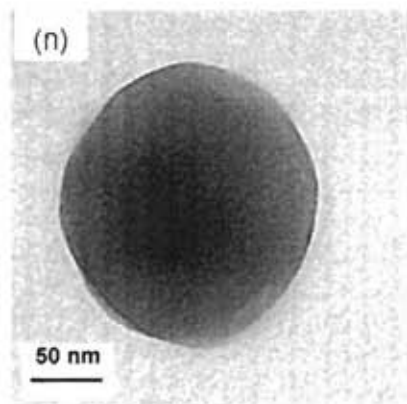


(ก)

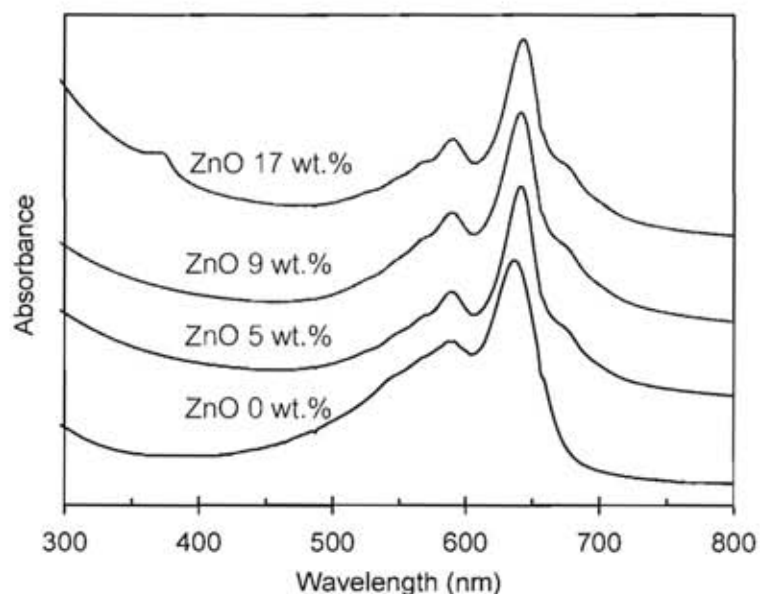


(ข)

รูปที่ 9 สัณฐานวิทยาจาก SEM ของวัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% (ก) กำลังขยาย 4,000 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ 10 โครงสร้างจุลภาคของ (ก) PPCDA เกล็ดเคลือบ (ข) อนุภาคของวัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 17 wt.% ที่กำลังขยาย 195,000 เท่า และ (ค) ที่กำลังขยาย 500,000 เท่า



รูปที่ 11 สเปกตรากการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิห้องของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.%

3.3 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีของ PPCDA เวสิเคิล และวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งแวดล้อมภายนอก

3.3.1 การตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

เมื่อนำสารละลาย PPCDA เวสิเคิล และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% ที่เตรียมได้ มาทำการศึกษาการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิห้อง สารละลาย PPCDA เวสิเคิล มีสีน้ำเงินจากการสังเกตด้วยตาเปล่า และเมื่อวิเคราะห์การดูดกลืนแสงได้ผลดังแสดงในรูปที่ 12 (ก) โดยพบตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 636 นาโนเมตร และปรากฏแถบ vibronic ที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร ซึ่งเป็นสเปกตรากการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงิน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินจะลดลงเรื่อยๆ ในขณะที่ความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร จะเพิ่มขึ้น และเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะพบว่าสารละลาย PPCDA เวสิเคิล จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีม่วงมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 13 (ก) เมื่อให้ความร้อนเพิ่มขึ้นจนอุณหภูมิสูงกว่า 64 องศาเซลเซียส สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดจะเลื่อนไปอยู่ที่ความยาวคลื่น 542 นาโนเมตร ในขณะที่แถบ vibronic จะปรากฏที่ความยาวคลื่น

500 นาโนเมตร หรือเรียกได้ว่าเป็นสเปกตรากการดูดกลืนแสงของเฟลสซีแดง ซึ่งจะมองเห็นสารละลายมีสีแดง โดยสารละลาย PPCDA เวลิเคิล เกิดการเปลี่ยนเฟสจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 74 องศาเซลเซียส โดยกลไกในการเปลี่ยนสีเกิดจากพลังงานความร้อนที่สูงทำให้พันธะไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลที่เชื่อมระหว่าง head groups ของ PPCDA เวลิเคิลเกิดการแตกออก โซ่ข้างที่เป็นหมู่แอลคิลเกิดการเคลื่อนที่อย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ออร์บิทัลไพ (π-orbital) เกิดการบิดออกนอกระนาบ ทำให้ π อิเล็กตรอนที่โครงสร้างโซ่หลักที่มีพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่องเคลื่อนที่ไม่สะดวก ส่งผลให้ระยะคอนจูเกตลดลง ช่องว่างพลังงานของ HOMO และ LUMO กว้างขึ้น อิเล็กตรอนต้องใช้พลังงานมากขึ้นในการกระโดดข้ามช่องว่างพลังงาน จึงเกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงไปยังความยาวคลื่นที่สั้นกว่า ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนสีของ PPCDA เวลิเคิลเป็นสีแดง⁽¹²⁾

เมื่อศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิต่างๆ ของสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5, 9 และ 17 wt.% ได้ สเปกตรากการดูดกลืนแสง ดังแสดงในรูปที่ 12 (ข) (ค) และ (ง) ตามลำดับ และการเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุลูกผสม แสดงดังรูปที่ 13 (ข) จากผลการทดลองพบว่า การเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุลูกผสมทั้งหมดมีความคล้ายคลึงกันมาก โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟลสซีน้ำเงินลดลงเรื่อยๆ อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 74 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สารละลาย PPCDA เวลิเคิลเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ สารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ยังคงไม่เปลี่ยนเป็นสีแดง โดยจะพบว่าสเปกตรากการดูดกลืนแสงยังไม่เกิดการเปลี่ยนตำแหน่งที่ชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึงประมาณ 85 องศาเซลเซียส จะพบว่าสเปกตรากการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก โดยยอดการดูดกลืนแสงสูงสุดเลื่อนไปปรากฏที่ความยาวคลื่น 588 นาโนเมตร นั้นแสดงให้เห็นว่าในสารละลายวัสดุลูกผสมต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าสารละลาย PPCDA เวลิเคิลประมาณ 20 องศาเซลเซียส ในการที่จะทำให้เกิดการเลื่อนตำแหน่งของยอดการดูดกลืนแสงสูงสุดอย่างเห็นได้ชัดเจน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึงประมาณ 94 องศาเซลเซียส ยอดการดูดกลืนแสงสูงสุดเลื่อนไปอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 580 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อสังเกตจากตาเปล่าจะเห็นว่าสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ปรากฏเป็นสีม่วงอมชมพู ดังแสดงในรูปที่ 13 (ข)

เมื่อพิจารณาค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ที่อุณหภูมิที่ทำการทดสอบของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล และสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 14 (ก) โดยพบว่าค่า λ_{max} ของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล (ZnO 0 wt.%) จะค่อยๆ ลดต่ำลงมาเรื่อยๆ ด้วยอัตราค่อนข้างคงที่ จากความยาวคลื่นเริ่มต้นที่ 636 นาโนเมตรที่อุณหภูมิห้อง จนเมื่อถึงอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราการเปลี่ยนเฟสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมาก ค่า λ_{max} เคลื่อนจากความยาวคลื่น 618 นาโนเมตร มาอยู่ที่ 542 นาโนเมตร จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปจนถึง 94 องศาเซลเซียส จะพบว่าไม่มีการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นอีกต่อไปโดยค่า λ_{max} คงที่ที่ 542 นาโนเมตร

เมื่อพิจารณาค่า λ_{max} ของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ จะพบว่าค่า λ_{max} เริ่มต้นอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 643 นาโนเมตรที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นค่า λ_{max} ค่อยๆ ลดต่ำลงด้วยอัตราค่อนข้างคงที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับสารละลาย PPCDA เกล็ด แต่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิสูงกว่า 80 องศาเซลเซียส โดย λ_{max} ของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% จะเคลื่อนจากที่ความยาวคลื่น 610 นาโนเมตร ไปอยู่ที่ความยาวคลื่น 583 นาโนเมตร ในขณะที่ λ_{max} ของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% จะเคลื่อนจากความยาวคลื่น 620 นาโนเมตร ไปอยู่ที่ 587 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปพบว่า λ_{max} สามารถลดต่ำลงได้อีก ซึ่งแตกต่างจากพฤติกรรมของสารละลาย PPCDA เกล็ด ที่ค่า λ_{max} จะคงที่หลังจากเกิดการเปลี่ยนแปลงสี เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 94 องศาเซลเซียส λ_{max} ของสารละลายวัสดุผสมปรากฏที่ความยาวคลื่นประมาณ 580 นาโนเมตร ซึ่งมีค่าแตกต่างจาก λ_{max} ของสารละลาย PPCDA เกล็ดที่อุณหภูมิเดียวกันถึงประมาณ 40 นาโนเมตร

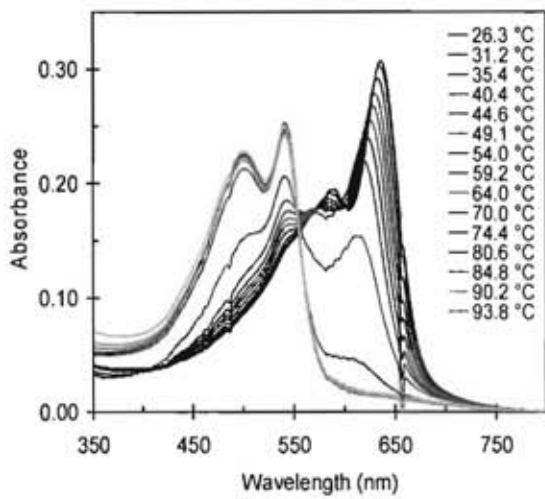
เมื่อพิจารณากราฟเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) ที่อุณหภูมิที่ทำการทดสอบในรูปที่ 14 (ข) จะเห็นความแตกต่างของการเปลี่ยนสีระหว่างสารละลาย PPCDA เกล็ด กับ สารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อย่างชัดเจนตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 35 องศาเซลเซียสขึ้นไป โดยสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์จะต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่ามากในการทำให้เกิดการเปลี่ยนสีในระดับเดียวกันกับสารละลาย PPCDA เกล็ด เช่น ในการทำให้เกิดการเปลี่ยนสีไป 60 เปอร์เซ็นต์ (ที่ 60%CR) สารละลายวัสดุผสมที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% จะต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าสารละลาย PPCDA เกล็ด ประมาณ 22 องศาเซลเซียส เป็นต้น ในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 50 องศาเซลเซียส สารละลาย PPCDA เกล็ด จะค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนสีไปด้วยอัตราค่อนข้างคงที่ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเปลี่ยนสีเพิ่มขึ้น โดยอัตราการเปลี่ยนสีเพิ่มขึ้นเร็วที่สุดในช่วงอุณหภูมิ 65 ถึง 70 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงประมาณ 75 องศาเซลเซียส %CR เพิ่มขึ้นไปอยู่ที่ค่าสูงสุดที่ประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถือได้ว่าเป็นอุณหภูมิที่สารละลาย PPCDA เกล็ดเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 94 องศาเซลเซียส จะพบว่า %CR ของสารละลาย PPCDA เกล็ด ไม่เปลี่ยนแปลงคงที่อยู่ที่ประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์ นั่นคือสารละลาย PPCDA เกล็ด ก็ยังคงเป็นสีแดงอยู่ แต่เมื่อพิจารณา %CR ของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 อัตราส่วน จะพบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 75 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สารละลาย PPCDA เกล็ด เปลี่ยนเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ นั้น (%CR ประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์) สารละลายวัสดุผสมมีค่า %CR อยู่ที่ 30 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 94 องศาเซลเซียส จะพบว่าสารละลายวัสดุผสมมีค่า %CR สูงสุด ที่ประมาณ 73 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแตกต่างจาก %CR สูงสุดของสารละลาย PPCDA เกล็ดเกือบ 20% โดยสารละลาย

วัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์จะปรากฏเป็นสีม่วงอมชมพู เมื่อเปรียบเทียบกับ %CR ของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ต่างกัน จะพบว่าสารละลายวัสดุผสมที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์มากกว่าจะต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าเล็กน้อยในการทำให้เกิดการเปลี่ยนสีในระดับเดียวกัน เช่น ที่ 30%CR สารละลายวัสดุผสมที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% จะเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิสูงกว่าสารละลายวัสดุผสมที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 wt.% ประมาณ 3 องศาเซลเซียส จึงอาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการยึดเกาะและจัดเรียงตัวของ PCDA มอนอเมอร์ ส่งผลให้ความหนาของชั้น PPCDA ในวัสดุผสมเพิ่มขึ้นและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากขึ้นด้วย ดังนั้นสารละลายวัสดุผสมที่มีอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% จึงเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิสูงกว่าเล็กน้อย

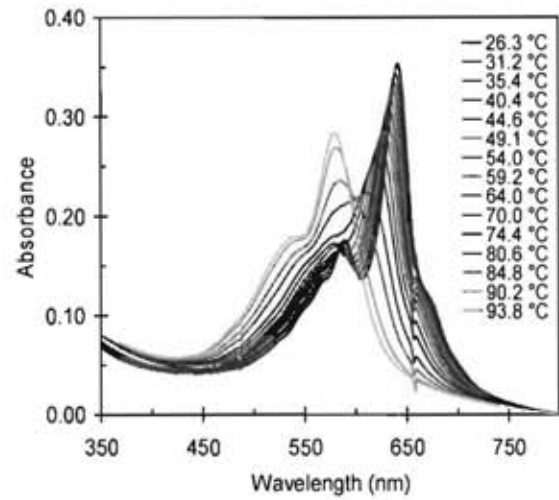
โดยปกติแล้วเมื่อสารได้รับความร้อนมากขึ้น จะค่อยๆ เกิด blue shift ขึ้น นั่นคือ λ_{max} จะเคลื่อนไปที่ความยาวคลื่นที่ต่ำลง ดังนั้นจากกราฟในรูปที่ 14 (ก) จะพบว่าค่า λ_{max} ในช่วงแรกซึ่งเป็นช่วงก่อนที่จะเกิดการเปลี่ยนเฟส มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง การเปลี่ยนสีในช่วงนี้จึงค่อยๆ เปลี่ยนแปลงไปอย่างต่อเนื่อง ซึ่งเกิดจากการเคลื่อนที่ของโซ่ข้างที่เพิ่มขึ้นเมื่อได้รับอุณหภูมิที่สูงขึ้น ส่งผลให้ออร์บิทัลไพบางส่วนเกิดการบิดออกนอกระนาบ ทำให้ความเป็นระนาบของออร์บิทัลไพน้อยลงอย่างเป็นระบบ ระยะคอนจูเกตจึงลดลง เมื่อเปรียบเทียบความชันของกราฟในช่วงแรกนี้ของสารละลาย PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ จะพบว่าสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 อัตราส่วน มีความชันน้อยกว่า คือ λ_{max} ลดลงด้วยอัตราที่ต่ำกว่าของสารละลาย PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 อัตราส่วน (รูปที่ 14 (ข)) ในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวสามารถอธิบายได้ด้วยลักษณะพื้นผิวของซิงค์ออกไซด์ในน้ำ และอันตรกิริยาของ PCDA กับพื้นผิวอนุภาคซิงค์ออกไซด์ โดยปกติแล้วที่ผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในน้ำจะประกอบด้วยหมู่ $Zn-OH$ $Zn-OH_2^+$ และ $Zn-O^-$ ดังแสดงในรูปที่ 15 โดยอัตราส่วนของหมู่เหล่านี้ขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของสารละลาย ถ้าค่าพีเอชน้อยกว่า 7 ที่ผิวของซิงค์ออกไซด์จะมีหมู่ $Zn-OH$ และ $Zn-OH_2^+$ อยู่เป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากในงานวิจัยนี้ใช้สารตั้งต้นคือ PCDA มอนอเมอร์ ซึ่งมีความเป็นกรดอ่อนอยู่ ดังนั้นเมื่อเตรียมสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ จะทำให้มีหมู่ $Zn-OH$ และ $Zn-OH_2^+$ อยู่ที่ผิวของซิงค์ออกไซด์เป็นส่วนใหญ่ ส่งผลให้ PCDA มอนอเมอร์ซึ่งมีหมู่คาร์บอกซิลอยู่ที่ head groups สามารถยึดเกาะบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ได้ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าและพันธะไฮโดรเจน ดังแสดงในรูปที่ 16 เนื่องจากในวัสดุผสมมีซิงค์ออกไซด์ทำหน้าที่เป็นซับสเตรต PPCDA จึงสามารถยึดเกาะและต่อเป็นชั้นๆ ขึ้นไปอย่างเป็นระเบียบ ดังแสดงในรูปที่ 17 ซึ่งจากภาพ TEM (รูปที่ 10 (ค)) จะพบชั้นของ PPCDA ในวัสดุผสมประมาณ 6 ชั้น PPCDA ในวัสดุผสมเมื่อเปรียบเทียบกับ PPCDA ในน้ำแล้วจึงมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมากขึ้น โซ่ข้างเกิดการเคลื่อนที่ได้

ยากขึ้น ทำให้เกิดการบิดของออร์บิทัลไฟที่สายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่องน้อยกว่า ดังนั้นสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ จึงเกิดการเปลี่ยนสีได้ยากกว่าสารละลาย PPCDA เวลิเคิล

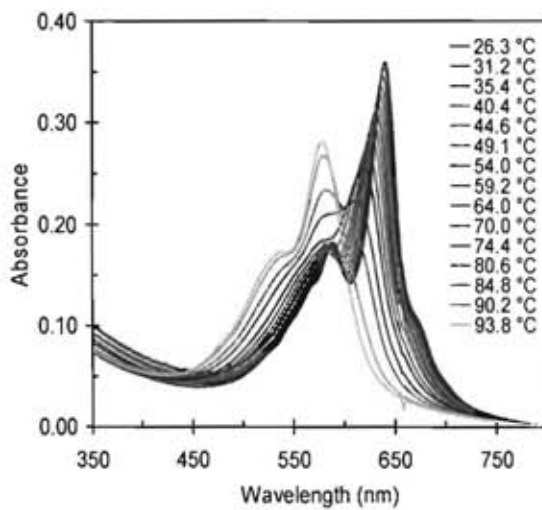
นอกจากนี้ในการทดสอบการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นจากอุณหภูมิยังพบกระบวนการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เกิดขึ้นในสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ด้วย โดยเมื่อมีการให้ความร้อนขึ้นไปจนถึงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสแล้วปล่อยให้เย็นตัวกลับลงมาจะพบว่าสีของสารละลายวัสดุผสมค่อยๆ เกิดการเปลี่ยนสีกลับจากสีม่วงอมชมพูเป็นสีฟ้าเมื่อเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้อง จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงขณะที่อุณหภูมิลดต่ำลงมาแล้วคำนวณเป็น %CR จะพบว่า %CR ของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อเย็นตัวลงมาเกือบจะซ้อนทับเป็นเส้นเดียวกันกับเมื่อให้ความร้อนขึ้นไป ดังแสดงในรูปที่ 18 (ข) (ค) และ (ง) ตามลำดับ ในขณะที่ % CR ของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล เมื่อเย็นตัวลงมามีค่าเป็น 0 ดังแสดงในรูปที่ 18 (ก) ซึ่งแสดงว่าสารละลาย PPCDA เวลิเคิลไม่มีการเปลี่ยนสีเกิดขึ้น นั่นคือมีกระบวนการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้นั่นเอง



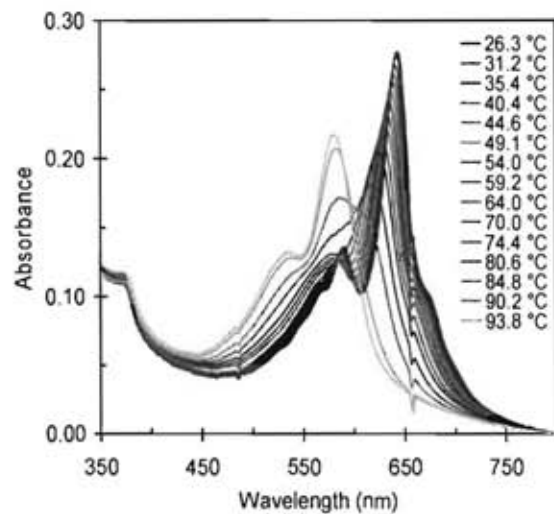
(ก)



(ข)

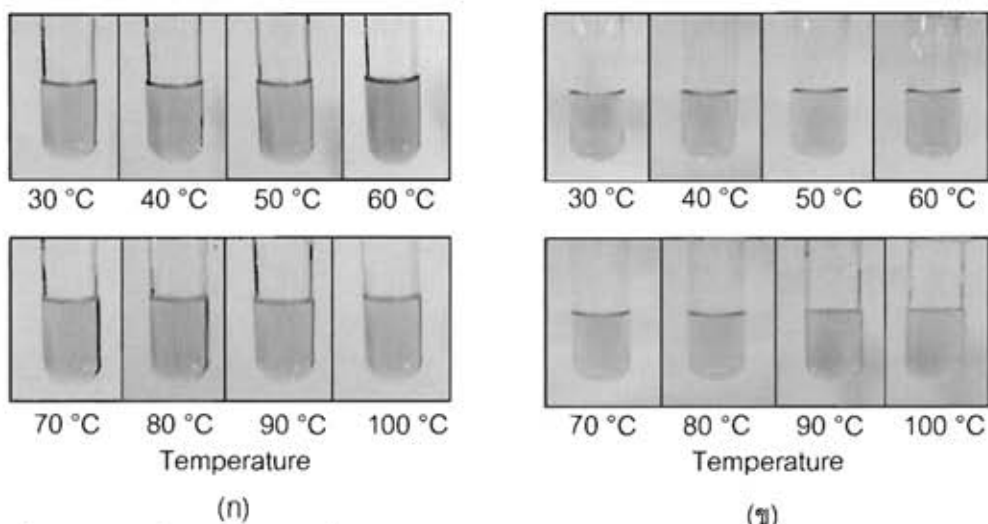


(ค)

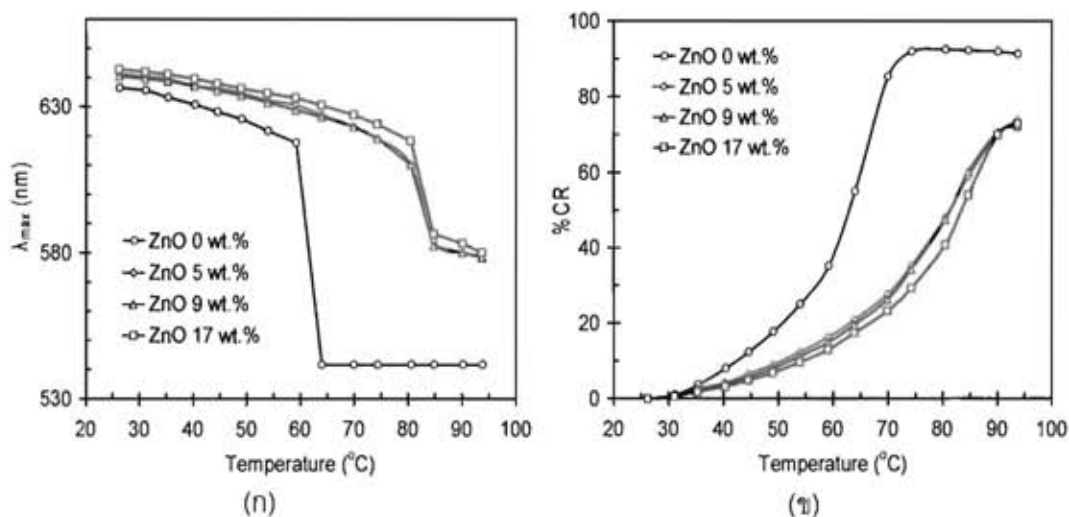


(ง)

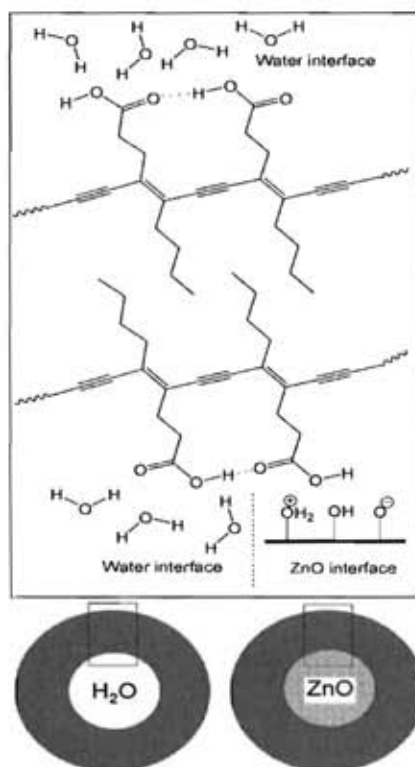
รูปที่ 12 สเปกตรากการดูดกลืนแสงเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C ของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) – (ง) สารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% ตามลำดับ



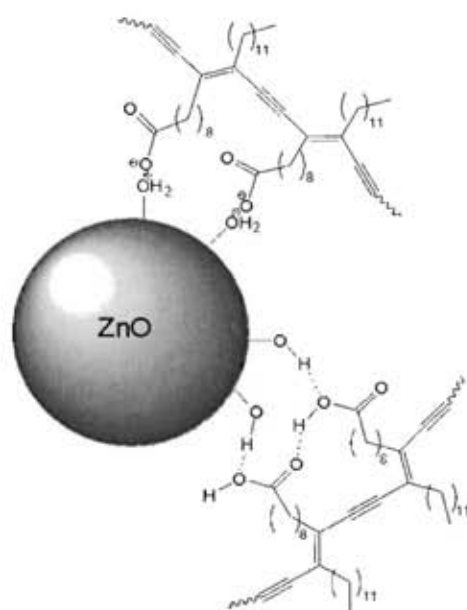
รูปที่ 13 การเปลี่ยนสีเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C ของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) สารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิล กับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์



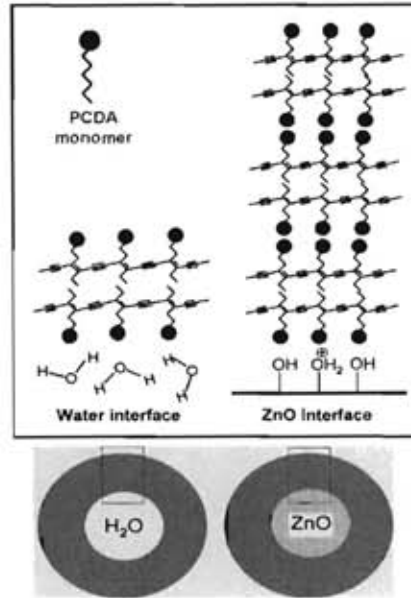
รูปที่ 14 (ก) ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) และ (ข) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C



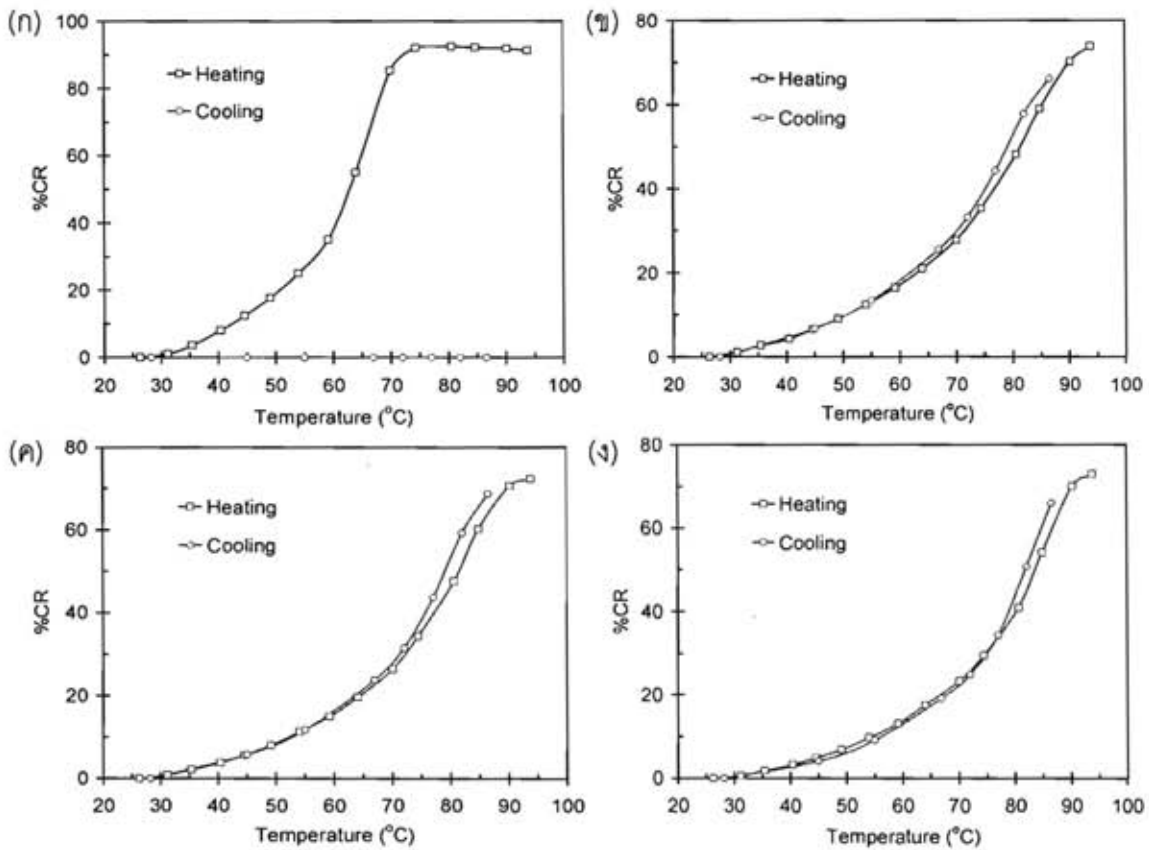
รูปที่ 15 โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวของ PPCDA เวลีเคิล และวัสดุปลูกผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในน้ำ⁽¹³⁾



รูปที่ 16 อันตรกิริยาของ PPCDA บนผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์⁽¹³⁾



รูปที่ 17 ลักษณะการจัดเรียงตัวของ PPCDA ในน้ำ และในวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคลิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์



รูปที่ 18 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 100 °C และเมื่อเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องของ (ก) สารละลาย PPCDA เวลีเคลิล และ (ข) - (ง) สารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลีเคลิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ตามลำดับ

3.3.2 การตอบสนองต่ออุณหภูมิของฟิล์ม PPCDA เวลิเคิล และฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

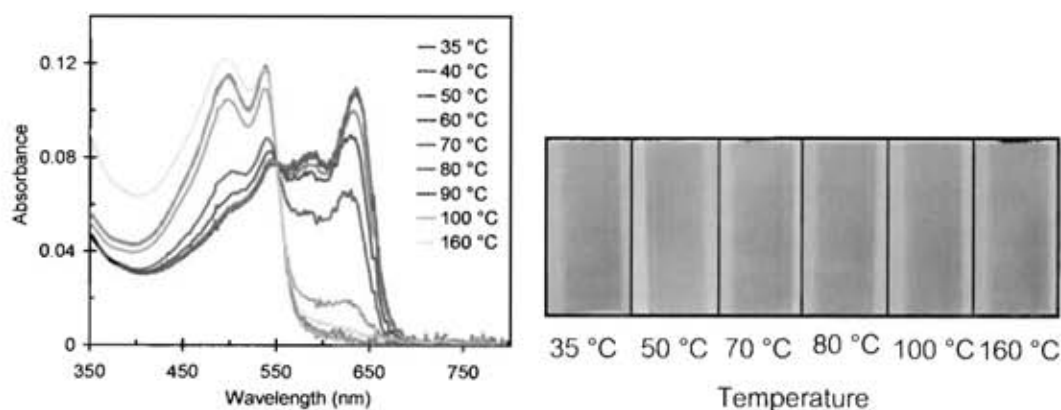
เนื่องจากการนำ PPCDA เวลิเคิล และวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในรูปของสารละลายไปใช้งานมีข้อจำกัดมากมาย อาทิ อายุการใช้งาน และความเสถียรในการเปลี่ยนสี เนื่องจากเกิดการตกตะกอนของอนุภาคในสารละลาย นอกจากนี้อุณหภูมิสูงสุดที่จะสามารถวัดการตอบสนองต่ออุณหภูมิได้คือ 100 องศาเซลเซียสเท่านั้น เนื่องจากตัวทำละลายที่ใช้คือน้ำจัดไอออนแล้ว แต่จากผลการศึกษาการตอบสนองต่ออุณหภูมิของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ พบว่าสารละลายวัสดุผสมนี้มีแนวโน้มที่สามารถเกิดการเปลี่ยนสีต่อไปได้อีกถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 94 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงมีการเตรียมฟิล์ม PPCDA เวลิเคิล และฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5.9 และ 17 wt.% ขึ้น โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เป็นเมทริกซ์ ทำให้สามารถศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยทำการอบฟิล์มในช่วงอุณหภูมิ 35 ถึง 160 องศาเซลเซียส โดยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษาเป็นเวลา 5 นาที และทำการวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของฟิล์มที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 19 และ 20 จากการทดลองพบว่าฟิล์ม PPCDA เวลิเคิล มีพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ ซึ่งคล้ายคลึงกับพฤติกรรมของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล เป็นอย่างมาก ดังแสดงในรูปที่ 19 โดยที่อุณหภูมิห้อง ฟิล์ม PPCDA เวลิเคิล ปรากฏเป็นสีน้ำเงิน และตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดของสเปกตรากการดูดกลืนแสงอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น ความเข้มของการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นในช่วงนี้จะลดลง ในขณะที่ความเข้มของการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นของเฟสสีแดงจะเพิ่มขึ้น จนกระทั่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 70 องศาเซลเซียส สเปกตรากการดูดกลืนแสงจะมีความแตกต่างอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับอุณหภูมิเริ่มต้น โดยจะพบว่าค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดเคลื่อนจากที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร ไปอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร และเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะเห็นฟิล์ม PPCDA เวลิเคิล มีสีม่วงชมพู เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่า 70 องศาเซลเซียส จะพบว่าความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินจะลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเช่นกัน ซึ่งในช่วงอุณหภูมินี้ฟิล์มปรากฏเป็นสีแดง นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์ม PPCDA เวลิเคิล เกิดการเปลี่ยนเฟสจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีสูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในรูปที่ 21 ซึ่งอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสอย่างสมบูรณ์ในฟิล์มนี้มีค่าสูงกว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนเฟสอย่างสมบูรณ์ในสารละลาย PPCDA เวลิเคิลประมาณ 15 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจเกิดจากการเคลื่อนที่ที่ช้าลงของโมเลกุลเมื่ออยู่ในสถานะของแข็ง นอกจากนี้อาจเกิดจากผลของพันธะไฮโดรเจนที่ยึดระหว่างหมู่คาร์บอกซิลที่ head groups ของ PPCDA กับหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์

ลิโวนิลแอลกอฮอล์ ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นเล็กน้อยเพื่อทำให้เกิดการทำลายพันธะไฮโดรเจนในฟิล์มและเกิดการเปลี่ยนสีขึ้น

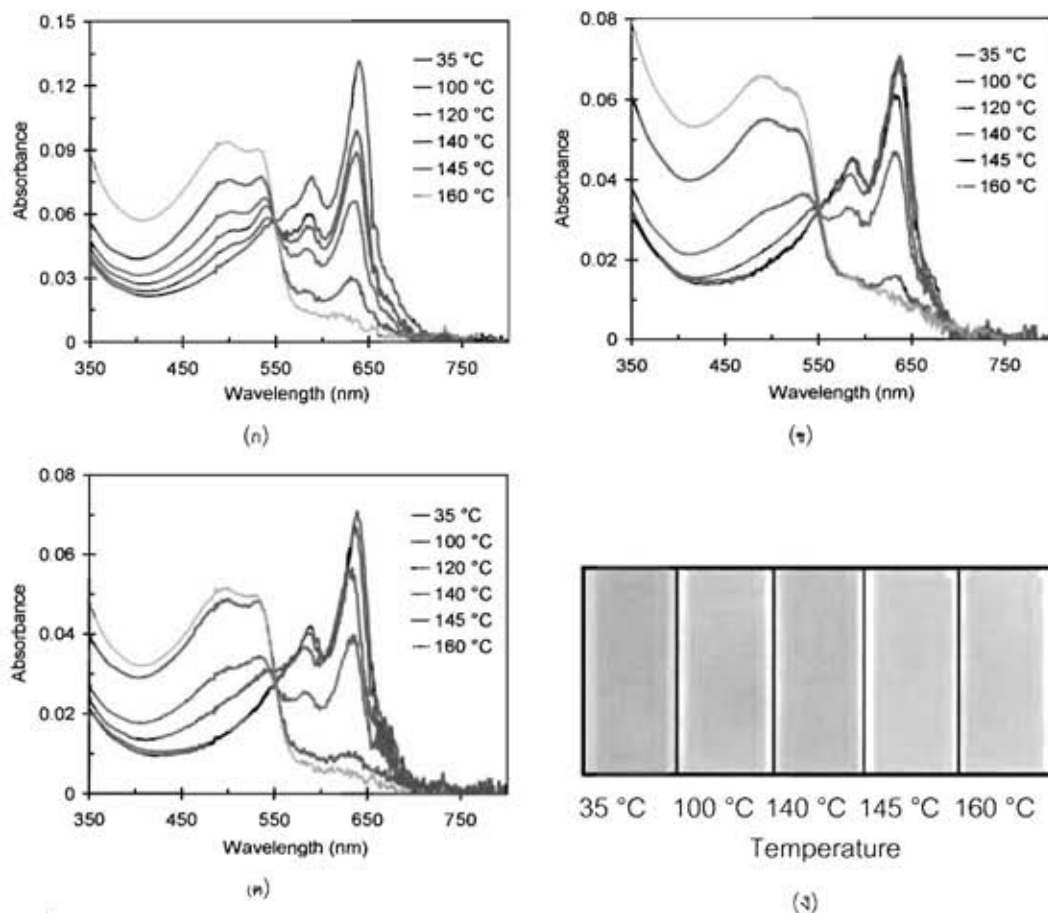
รูปที่ 20 แสดงพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5.9 และ 17 wt.% จากการทดลองพบว่า ฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์แสดงพฤติกรรมของการเปลี่ยนสี 2 ระดับ โดยระดับแรกแสดงพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 140 องศาเซลเซียส จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะเกิดพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ เมื่อทำการอบฟิล์มวัสดุผสมที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุผสมจะเปลี่ยนเป็นสีม่วงอมชมพู ดังแสดงในรูปที่ 20 (ง) ซึ่งคล้ายกับสีของสารละลายวัสดุผสมเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส แต่เมื่อฟิล์มวัสดุผสมเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องฟิล์มจะเปลี่ยนสีกลับไปเป็นสีฟ้า เมื่อพิจารณา สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุผสม ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 wt.% ในรูปที่ 20 (ก) จะพบว่าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส มียอดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร ปรากฏอยู่ร่วมกับเฟสสีน้ำเงิน แสดงถึงการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่สมบูรณ์ ซึ่งไม่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่า สำหรับสเปกตรากการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสของฟิล์มวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 9 และ 17 wt.% (รูปที่ 20 (ข) และ (ค) ตามลำดับ) พบว่า เกือบจะซ้อนทับกับสเปกตรากการดูดกลืนแสงที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อทำการคำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีจะพบว่าที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 wt.% มีการเปลี่ยนสี 12 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ฟิล์มวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 9 และ 17 wt.% มีการเปลี่ยนสีเพียง 2 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น ดังแสดงในรูปที่ 21 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบฟิล์มให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิมากกว่า 100 องศาเซลเซียสจนถึง 140 องศาเซลเซียส จะพบว่าฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% ยังคงปรากฏสีม่วงอมชมพู และเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เมื่อฟิล์มเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้อง ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสเปกตรากการดูดกลืนแสงจะพบว่าความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลง ในขณะที่ความเข้มของการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นในช่วง 490 ถึง 540 นาโนเมตรจะเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียส จะพบว่าสเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุผสมเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเจน โดยความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดต่ำลงอย่างมาก ในขณะที่ความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงกลับเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ซึ่งเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่าจะพบว่าฟิล์มวัสดุผสมปรากฏเป็นสีแดงอมส้ม และเมื่อฟิล์มเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้องก็ยังคงปรากฏเป็นสีแดงอมส้มอยู่ แสดงถึงพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ของฟิล์มวัสดุผสมที่อุณหภูมิสูงกว่า 140 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี ดังรูปที่ 21 จะพบว่า ค่า %CR ของฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 wt.% เกือบจะเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 90 องศา

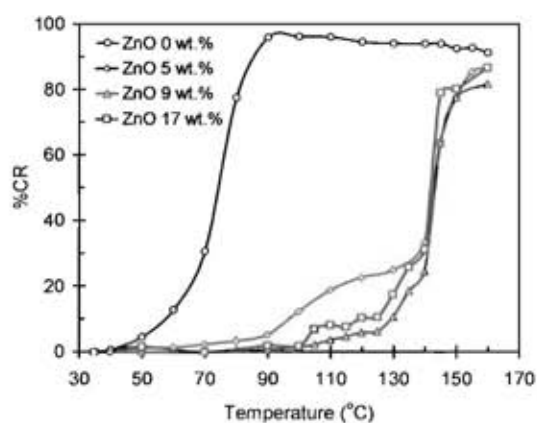
เซลเซียส และค่า %CR ของฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 9 และ 17 wt.% เกือบจะเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งอธิบายได้ว่าความร้อนในช่วงอุณหภูมินี้ทำให้โครงรูปของโซ่ข้างเกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น เกิดการเคลื่อนที่ของโซ่ข้าง หรือทิศทางการจัดเรียงตัวเปลี่ยนแปลงไป เป็นต้น ส่งผลให้ออร์บิทัลไพบางส่วนบิดตัว จึงเกิดการรบกวนความเป็นระนาบของสายโซ่หลักที่มีพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่อง ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น แต่เนื่องจากยังไม่เกิดการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้เมื่อฟิล์มวัสดุผสมเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิต่ำ และเมื่อนำฟิล์มเข้าอบที่อุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 140 องศาเซลเซียส ฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้แต่ไม่สมบูรณ์ โดยจะเกิดการผันกลับแบบไม่สมบูรณ์มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิการอบฟิล์มสูงขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการอบฟิล์มวัสดุผสมให้สูงขึ้นเป็น 145 องศาเซลเซียส พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups เกิดการแตกออก จึงไปทำลายความเป็นระเบียบของโซ่ข้างและสายโซ่หลัก ทำให้เอนโทรปีเพิ่มขึ้นอย่างมาก จึงเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ขึ้น ดังแสดงให้เห็นว่าค่า %CR เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมากที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส และจะเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดย %CR มีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอย่างสมบูรณ์ของฟิล์ม PPCDA เวลีเคล ถึงประมาณ 70 องศาเซลเซียส



รูปที่ 19 สเปกตรารากการดูดกลืนแสงและสีของฟิล์ม PPCDA เวลีเคลในเมทริกซ์ของ PVA ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 20 (ก) – (ค) สเปกตรารากการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุคอมผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ในเมทริกซ์ของ PVA ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 และ 17 wt.% ตามลำดับ และ (ง) สีของฟิล์มวัสดุคอมผสมที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 21 เปอร์เซนต์การเปลี่ยนสีของฟิล์ม PPCDA เวลีเคิล (ZnO 0 wt.%) และฟิล์มวัสดุคอมผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 และ 17 wt.% เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 160 °C

3.3.3 การตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส

จากการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าและวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry ของสารละลาย PPCDA เกล็ดและสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5.9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการกระตุ้นโดยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปเพื่อปรับค่าความเป็นเบส พบว่าพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เกล็ด และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ เมื่อทำการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปในสารละลาย PPCDA เกล็ด ที่มีค่าพีเอชเริ่มต้น 6.35 ซึ่งมีความเป็นกรดอ่อนๆ จนค่าพีเอชของสารละลาย PPCDA เกล็ดเปลี่ยนเป็น 7 สีของสารละลาย PPCDA เกล็ดจะเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีน้ำเงินอมม่วง และเมื่อวิเคราะห์สเปกตรากการดูดกลืนแสง ดังแสดงในรูปที่ 22 (ก) จะพบว่ายอดการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรลดลง และมียอดการดูดกลืนแสงเล็กๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตรปรากฏขึ้นมา และเมื่อปรับค่าพีเอชให้สูงขึ้นจนถึง 8 จะพบว่าสเปกตรากการดูดกลืนแสงเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก โดยความเข้มของการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร ลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่แถบการดูดกลืนแสงสูงสุดจะเลื่อนไปอยู่ที่ความยาวคลื่น 537 นาโนเมตร และสีของสารละลาย PPCDA เกล็ดปรากฏเป็นสีแดง และเมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีจากเฟสสีน้ำเงินเป็นสีแดง ในรูปที่ 23 (ก) จะพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงพีเอช 7 ถึง 8 โดยเพิ่มขึ้นประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อปรับค่าพีเอชให้สูงขึ้นต่อไปอีก จะพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและเพิ่มขึ้นสูงสุดถึงประมาณ 95 เปอร์เซ็นต์ที่พีเอช 12 โดยกลไกในการเปลี่ยนสีเกิดจากไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ไปดึงโปรตอนจากหมู่คาร์บอกซิลที่ head groups ของ PPCDA ส่งผลให้พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups ของ PPCDA เกิดการแตกออก และเกิดแรงผลักระหว่างคาร์บอกซิเลตไอออน ($-\text{COO}^-$) ที่อยู่ติดกันอีกด้วย จึงทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของโซ่ข้าง ส่งผลให้การจัดเรียงตัวอย่างเป็นระนาบของสายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่องลดน้อยลง และทำให้ระยะคอนจูเกตของสายโซ่หลักลดลง ส่งผลต่อสถานะของอิเล็กตรอนและทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของโมเลกุลไปยังความยาวคลื่นที่สั้นกว่า จึงทำให้เห็นสารละลาย PPCDA เกล็ดเป็นสีแดง เมื่อได้รับการบวกรวมจากการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ค่าความเป็นเบสที่เหมาะสม⁽¹⁴⁾

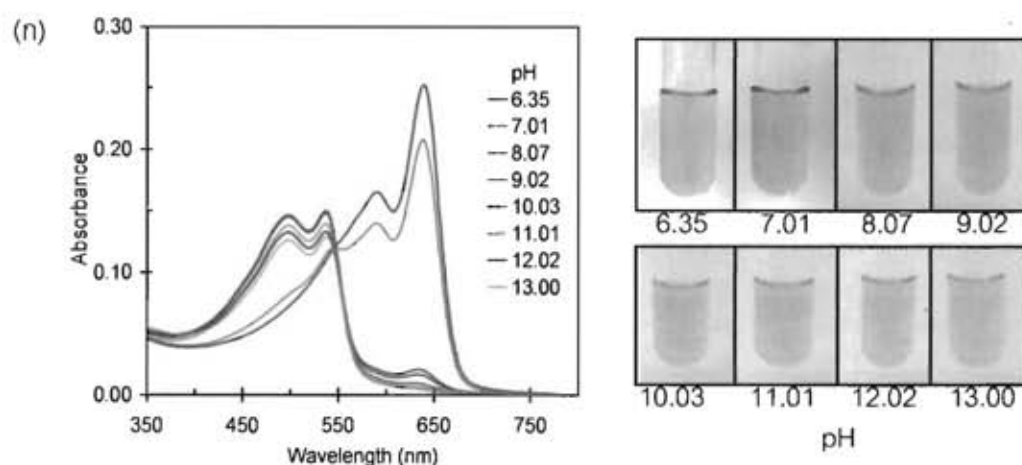
สำหรับสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ มีค่าพีเอชเริ่มต้นสูงกว่าสารละลาย PPCDA เกล็ดเล็กน้อย โดยค่าพีเอชเริ่มต้นของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% มีค่าเท่ากับ 6.70 6.44 และ 7.08 ตามลำดับ เมื่อปรับค่าพีเอชให้เพิ่มขึ้นจนถึงพีเอช 12 ซึ่งเป็นค่าพีเอชที่สารละลาย PPCDA เกล็ดมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีจากสีฟ้าเป็นสีแดงสูงที่สุด พบว่าสีของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ด

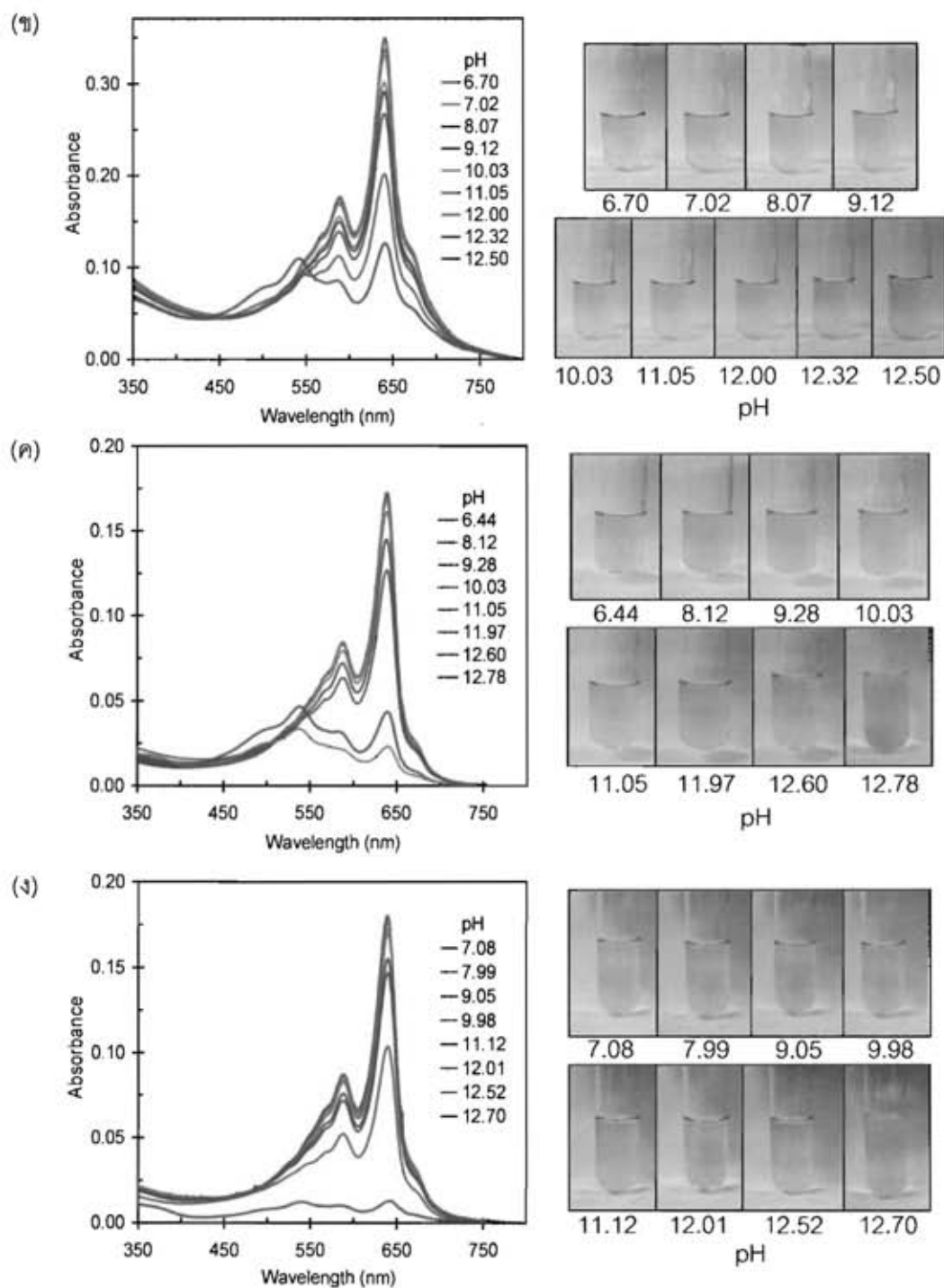
เคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 3 อัตราส่วน ยังคงปรากฏเป็นสีฟ้าเมื่อสังเกตด้วยตาเปล่า แต่เมื่อพิจารณาสเปกตรากการดูดกลืนแสงในรูปที่ 22 (ข) (ค) และ (ง) จะพบว่าค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มสีฟ้าลดลง เมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มค่าพีเอชของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% ไปจนถึงค่า 12.50 12.60 และ 12.70 ตามลำดับ จะพบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรากการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยจะพบว่ายอดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรลดต่ำลงมามาก และมียอดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตรปรากฏขึ้นมา โดยมีความสูงของยอดใกล้เคียงกับความสูงของยอดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อสังเกตด้วยตาจะเห็นว่าสารละลายมีสีม่วง และเมื่อพิจารณากราฟเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีในรูปที่ 23 (ก) จะพบว่าที่ค่าพีเอชดังกล่าว สารละลายวัสดุผสมมีการเปลี่ยนสีอยู่ที่ประมาณ 40 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแตกต่างจากค่าการเปลี่ยนสีสูงสุดของสารละลาย PPCDA เวลีเคลือบประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าพีเอชที่ทำให้สารละลายเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีในรูปที่ 23 (ก) จะพบว่าสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เริ่มเกิดการเปลี่ยนสีที่ค่าพีเอช 12 ขึ้นไป ในขณะที่สารละลาย PPCDA เวลีเคลือบเริ่มเปลี่ยนสีอย่างชัดเจนที่ค่าพีเอช 7 ขึ้นไป ซึ่งสาเหตุที่สารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เกิดการเปลี่ยนสีที่ค่าพีเอชที่สูงกว่า อาจเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวของ PPCDA บนผิวของซิงค์ออกไซด์อย่างเป็นระเบียบและมีการเรียงซ้อนกันเป็นชั้นๆ โดยชั้นของ PPCDA ที่อยู่ด้านในสุดมีการยึดเกาะกับพื้นผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อย่างแข็งแรงอีกด้วย ทำให้ต้องใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้าไปทำปฏิกิริยาที่ผิวของ PPCDA ในปริมาณที่มากขึ้น เพื่อให้เกิดการรบกวนความเป็นระนาบของสายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่อง จึงต้องทำการปรับพีเอชของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ให้สูงกว่าสารละลาย PPCDA เวลีเคลือบอย่างมาก จึงจะเกิดการเปลี่ยนสี

เมื่อเปรียบเทียบสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ ออกไซด์ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ต่างกัน จะพบว่าสารละลายวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% จะเกิดการเปลี่ยนสีช้ากว่าสารละลายวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% เล็กน้อย (รูปที่ 23 (ก)) โดยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุผสม ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% อยู่ที่ประมาณ 34 เปอร์เซ็นต์ที่พีเอช 12.5 ในขณะที่สารละลายวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% มีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีแค่เพียง 5 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น หรือเมื่อพิจารณาที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีที่เท่ากัน เช่นที่ 20%CR จะต้องปรับค่าพีเอชของสารละลายวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% ให้มีค่าพีเอชประมาณ 12.6 ในขณะที่ปรับค่าพีเอชของสารละลายวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 และ 9 wt.% ให้มีค่าประมาณ 12.2 ก็เกิดการเปลี่ยนสีที่ระดับเดียวกันแล้ว ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวอาจอธิบายได้ว่าปริมาณของซิงค์ออกไซด์ที่มีมากกว่า จะทำให้มีพื้นที่ผิวให้โมเลกุล PCDA เข้ามายึดเกาะและจัดเรียงตัว

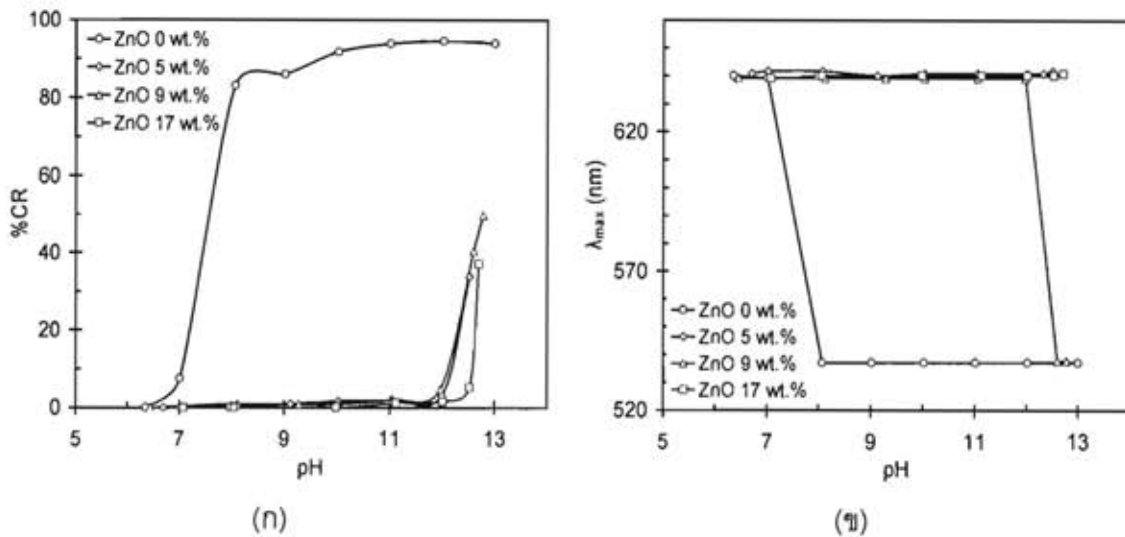
เป็นระเบียบได้มากกว่า จึงต้องใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้าไปทำปฏิกิริยาที่ผิว PPCDA เพิ่มมากขึ้น การทำให้สารละลายวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 17 wt.% เกิดการเปลี่ยนสี จึงต้องใช้ค่าพีเอชสูงกว่าเล็กน้อย

เมื่อพิจารณาค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ที่ค่าพีเอชต่างๆ ที่ทำการทดสอบในรูปที่ 23 (ข) จะพบว่าค่า λ_{max} ของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล จะย้ายตำแหน่งอย่างรวดเร็วจากความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร มาอยู่ที่ความยาวคลื่น 537 นาโนเมตร เมื่อปรับค่าพีเอชจาก 7 เป็น 8 หลังจากนั้นเมื่อปรับค่าพีเอชให้สูงขึ้น ค่า λ_{max} จะมีค่าคงที่ เมื่อพิจารณาค่า λ_{max} ของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์จะพบว่ามีค่า λ_{max} คงที่อยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร ที่ทุกค่าพีเอชที่ทำการทดสอบ ยกเว้นสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 9 wt.% ที่พบว่าเมื่อปรับค่าพีเอชให้ถึง 12.6 ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดจะเลื่อนมาอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 538 นาโนเมตร และเมื่อปรับค่าให้เพิ่มขึ้นถึงค่าสูงสุดที่สามารถปรับได้คือ 12.78 พบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดยังคงอยู่ตำแหน่งเดิม ซึ่งสาเหตุที่ไม่พบพฤติกรรมดังกล่าวนี้ในสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5 และ 17 wt.% นั้น อาจเนื่องมาจากค่าพีเอชสูงสุดที่สามารถปรับได้คือ 12.50 และ 12.70 ตามลำดับ ซึ่งอาจยังไม่ถึงจุดที่จะเกิดการเปลี่ยนตำแหน่งของการดูดกลืนแสงสูงสุดแม้ว่าจะเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงถึง 10 โมลาร์ลงไปแล้วก็ตาม นอกจากนี้ข้อจำกัดของอุปกรณ์ที่ใช้ตรวจวัดค่าพีเอชอาจมีผลด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจากกราฟการดูดกลืนแสงพบว่ามีแนวโน้มที่จะเกิดการเปลี่ยนตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดมาอยู่ที่ความยาวคลื่นประมาณ 538 นาโนเมตรได้ ที่พีเอชสูงขึ้น





รูปที่ 22 สเปกตรากการดูดกลืนแสงและการเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มค่าความเป็นเบสของ (ก) สารละลาย PPCDA เวสิเคิล และ (ข) - (ง) สารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของ ซีงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซีงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% ตามลำดับ



รูปที่ 23 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีเมื่อเพิ่มค่าความเป็นเบสของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล และ สารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% (น) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (%CR) และ (ข) ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิด การดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max})

3.3.4 การตอบสนองต่อชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย

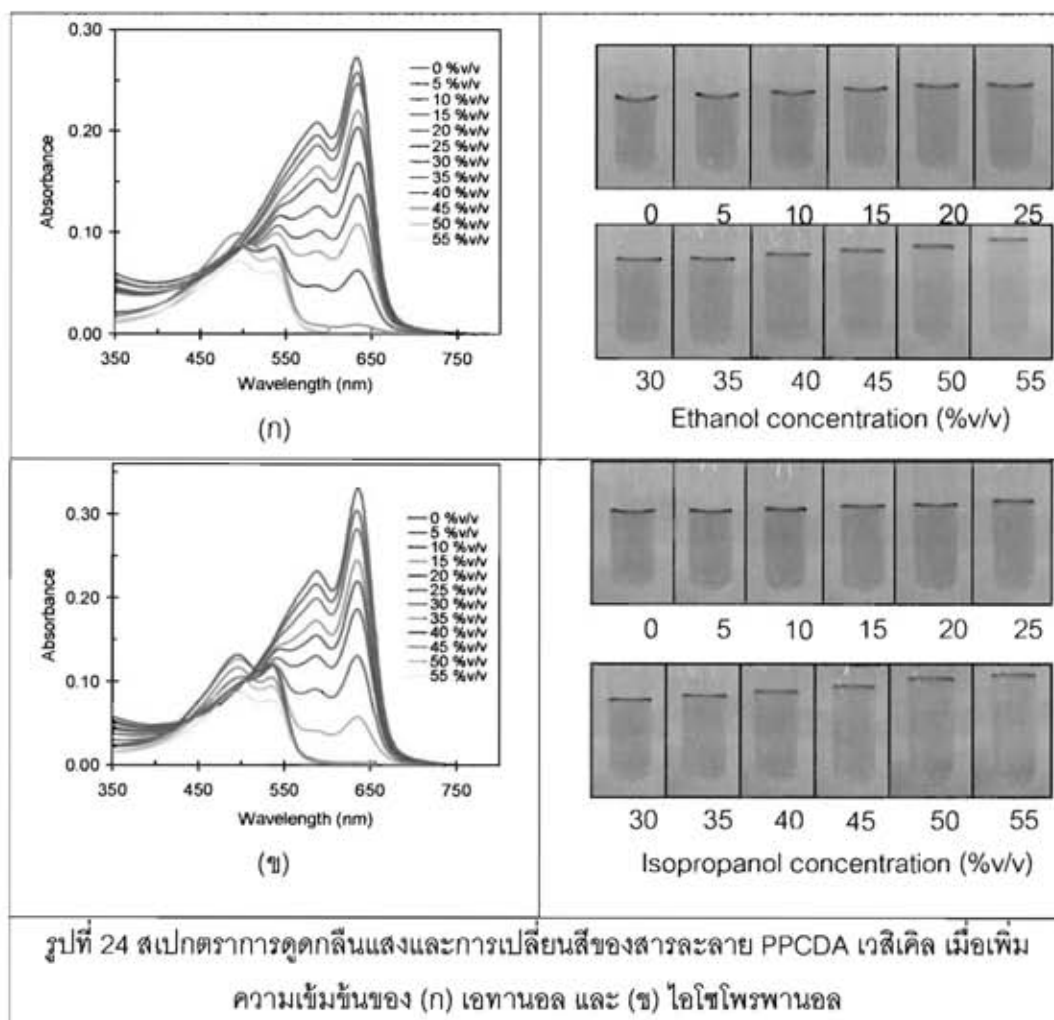
ผลการทดลองในส่วนนี้จะทำการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล และสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากตัวทำละลายคือ เอทานอล และไอโซโพรพานอล ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยสังเกตการเปลี่ยนสีด้วยตาเปล่าและวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry จากการศึกษาพบว่าชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลายมีผลต่อการเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวลิเคิล ดังแสดงในรูปที่ 24 (น) และ (ข) จากรูปที่ 24 (น) เมื่อเพิ่มปริมาณของเอทานอลในสารละลาย PPCDA เวลิเคิล ความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟลสีน้ำเงินที่ความยาวคลื่นประมาณ 635 นาโนเมตรลดลงเรื่อยๆ ในขณะที่เดียวกันแถบการดูดกลืนแสงของเฟลสีแดงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร จะเพิ่มขึ้น จากการสังเกตด้วยตาเปล่าจะพบว่าสารละลาย PPCDA เวลิเคิล เปลี่ยนเป็นสีม่วงมากขึ้น เมื่อเติมเอทานอลมากกว่า 35 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรจะพบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดเปลี่ยนจากความยาวคลื่น 635 นาโนเมตร มาอยู่ที่ความยาวคลื่น 537 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 26 (น) โดยที่สารละลาย PPCDA เวลิเคิลปรากฏสีม่วง และเมื่อเพิ่มปริมาณเอทานอลเป็น 45 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรขึ้นไป จะพบว่าสารละลาย PPCDA เวลิเคิล เปลี่ยนเป็นสีแดง เมื่อพิจารณาจากสเปกตรากการดูดกลืนแสงจะพบว่าแถบการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 640 นาโนเมตรลดลงจนเกือบเป็นศูนย์ มีเพียงแถบการดูดกลืนแสงในช่วงของเฟลสีแดงปรากฏขึ้นมาเท่านั้น และเมื่อพิจารณาจากกราฟ

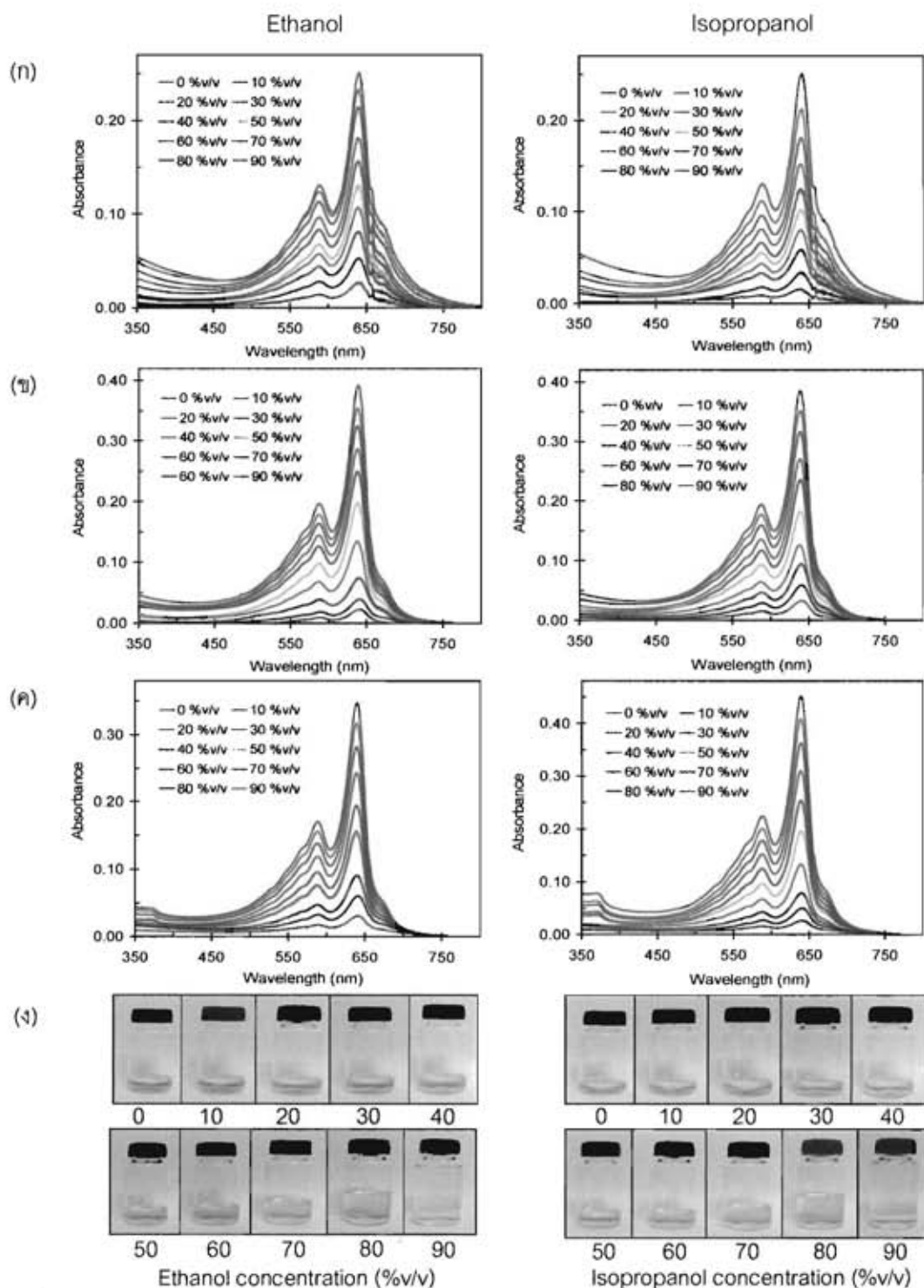
λ_{max} ในรูปที่ 26 (ก) จะพบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดย้ายจากที่ความยาวคลื่น 537 นาโนเมตร มาอยู่ที่ความยาวคลื่น 495 นาโนเมตร

เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นไอโซโพรพานอล พบว่าสารละลาย PPCDA เวลิลเคิลตอบสนองต่อไอโซโพรพานอลได้ไวกว่าเอทานอล จากกราฟการดูดกลืนแสงในรูปที่ 24 (ข) จะพบว่าเมื่อความเข้มข้นของไอโซโพรพานอลในสารละลาย PPCDA เวลิลเคิลมากขึ้น ความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินที่ความยาวคลื่นประมาณ 635 นาโนเมตรลดลง ในขณะที่เดียวกันแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตรมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเติมไอโซโพรพานอลลงในสารละลาย PPCDA เวลิลเคิลมากกว่า 30 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรจะพบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดย้ายจากที่ความยาวคลื่น 635 นาโนเมตรมาอยู่ที่ความยาวคลื่น 497 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 26 (ข) และสารละลาย PPCDA เวลิลเคิลเริ่มเปลี่ยนสีเป็นสีแดง เมื่อเปรียบเทียบปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ในการทำให้สารละลาย PPCDA เวลิลเคิล เกิดการเปลี่ยนเฟสสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ จะพบว่า การเปลี่ยนเฟสสีอย่างสมบูรณ์จะเกิดขึ้นเมื่อเติมเอทานอลในปริมาณ 50 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และเมื่อเติมไอโซโพรพานอลในปริมาณ 45 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ดังแสดงในรูปที่ 27 โดยกระบวนการเปลี่ยนสีที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับการกระตุ้นจากเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลของสารละลาย PPCDA เวลิลเคิล เป็นกระบวนการผันกลับไม่ได้ ซึ่งสาเหตุที่ทำให้สารละลาย PPCDA เวลิลเคิลเกิดการเปลี่ยนสีเนื่องจากโมเลกุลของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลพยายามจัดเรียงตัวโดยหันหมู่ไฮดรอกซิลเข้าหาหมู่คาร์บอกซิลที่ head groups ของ PPCDA เนื่องจากมีความเป็นขั้วเหมือนกัน และหันหมู่เอทิลของเอทานอลหรือหมู่โพรพิลของไอโซโพรพานอลซึ่งเป็นส่วนที่ไม่มีขั้วเข้าหาโซ่ข้างที่เป็นหมู่แอลคิลของ PPCDA ลักษณะการจัดเรียงตัวเช่นนี้อาจทำให้เกิดการแทรกของโมเลกุลของแอลกอฮอล์ระหว่างโซ่ข้างของ PPCDA จึงเกิดการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups ทำให้โซ่ข้างบิดงอและเกิดการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ ส่งผลให้ออร์บิทัลไพเกิดการบิดออกนอกระนาบ ทำให้ π อิเล็กตรอนที่สายโซ่หลักที่มีพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่องเคลื่อนที่ไม่สะดวก ส่งผลให้ระยะคอนจูเกตลดลง เป็นสาเหตุให้เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น⁽¹⁵⁾

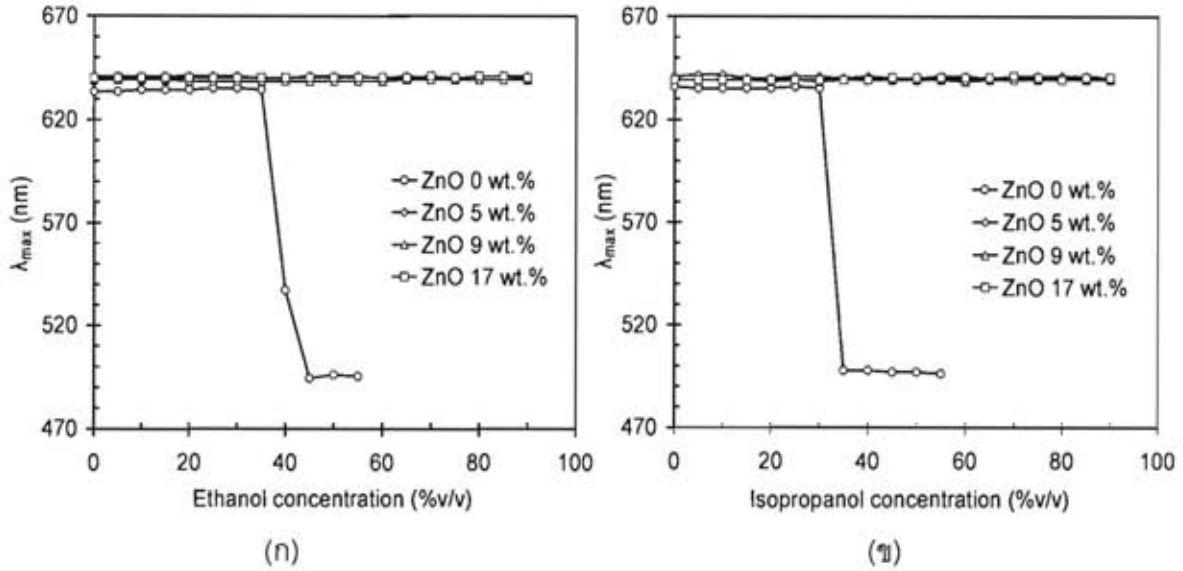
การตอบสนองต่อเอทานอลและไอโซโพรพานอลของสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% แสดงผลที่คล้ายคลึงกันมากดังแสดงในรูปที่ 25 โดยจากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า เมื่อเติมเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลลงในสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ตั้งแต่ 10 ถึง 90 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สีของสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ยังคงเป็นสีฟ้า แต่สีอาจจางลงเมื่อเพิ่มปริมาณเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลที่เติมลงไป และเมื่อวิเคราะห์การดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เวลิลเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% ในรูปที่ 25 (ก) (ข) และ (ค) ตามลำดับ จะพบว่าความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตรลดลงอย่างต่อเนื่องตามความเข้มข้นของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลที่เพิ่มขึ้น โดยไม่

ปรากฏยอดการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงในช่วงความยาว 490 ถึง 540 นาโนเมตร แม้จะใช้ความเข้มข้นของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลสูงถึง 90 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรแล้วก็ตาม ซึ่งสาเหตุที่สารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ไม่เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นจากเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลนั้น คล้ายคลึงกับการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส โดยอาจเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและซ้อนกันหลายชั้นของ PPCDA บนผิวของซิงค์ออกไซด์ โดยชั้นของ PPCDA ที่อยู่ด้านในสุดมีการยึดเกาะกับพื้นผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อย่างแข็งแรงอีกด้วย ทำให้สายโซ่ข้างและสายโซ่หลักที่มีพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่องบิดออกนอกระนาบได้ยากขึ้น แม้ว่าโมเลกุลของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลจะมีปริมาณมากพอที่จะทำให้พันธะไฮโดรเจนที่เชื่อมระหว่าง head groups ของ PPCDA เกิดการแตกออก แต่อาจไม่มีแรงกระทำมากพอที่จะทำให้ออร์บิทัลเกิดการบิดออกนอกระนาบและเกิดการเปลี่ยนสีในที่สุด เมื่อทำการพล็อตค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุด (รูปที่ 26) และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสี (รูปที่ 27) เปรียบเทียบกับปริมาณตัวทำละลายที่เติมลงไป จึงไม่พบการเปลี่ยนแปลงในสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์

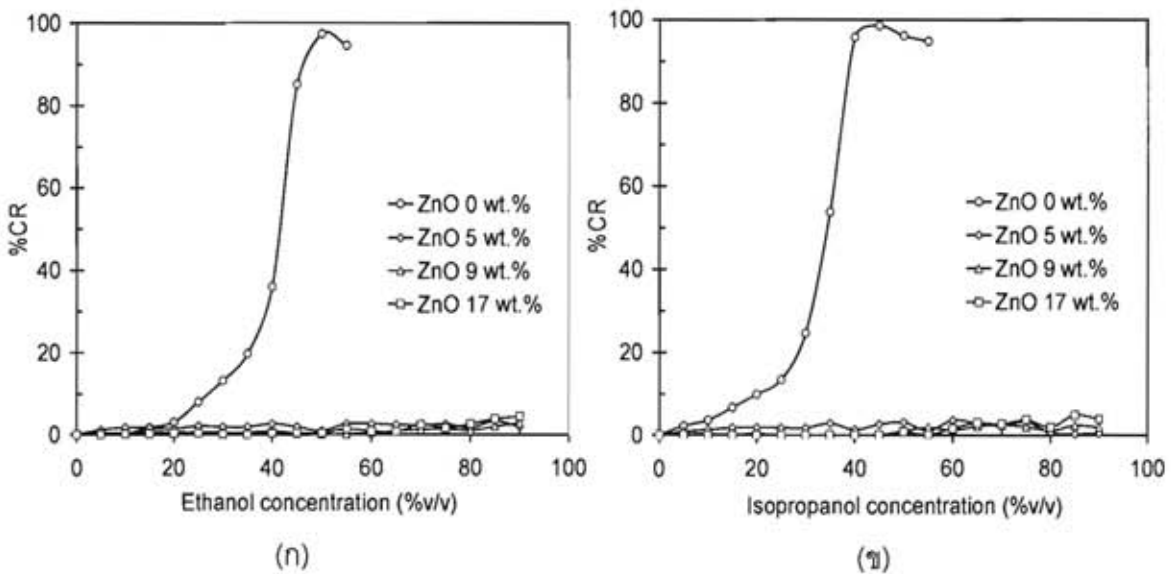




รูปที่ 25 (ก) – (ค) สเปกตรารากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุกลุ่มผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนภาค
นาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 59 และ 17 wt.% ตามลำดับ และ (ง) สีของ
สารละลายวัสดุกลุ่มผสมเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลและไอโซโพรพานอล



รูปที่ 26 ค่าความยาวคลื่น ณ ตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการกระตุ้นจาก (ก) เอทานอล (ข) ไอโซโพรพานอล



รูปที่ 27 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีของสารละลาย PPCDA เวสิเคิล (ZnO 0 wt.%) และสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวสิเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการกระตุ้นจาก (ก) เอทานอล (ข) ไอโซโพรพานอล

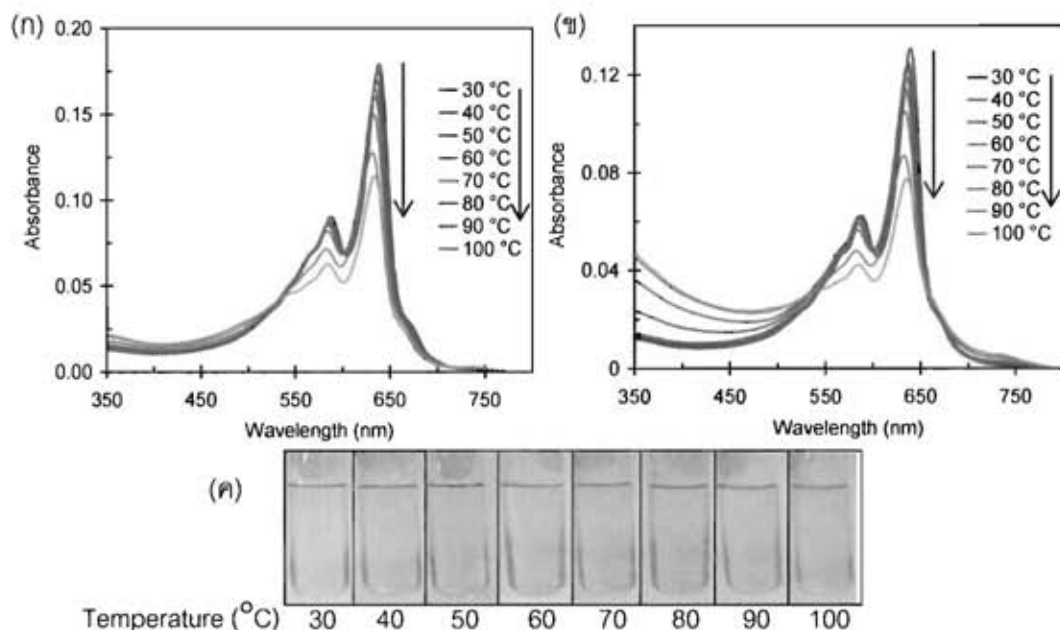
3.4 พฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุผสม PPCDA เวลิเคลกับอนุภาคนาโนของ ซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากสิ่งแวดล้อมภายนอก

จากการศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุผสม PPCDA เวลิเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่ปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากอุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย พบพฤติกรรมการเปลี่ยนสีที่น่าสนใจ เช่น เมื่อให้ความร้อนแก่วัสดุผสม PPCDA เวลิเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ จะพบว่าเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิที่สูงกว่า PPCDA เวลิเคลมาก เป็นต้น อัตราส่วนของซิงค์ออกไซด์ที่เติมลงไป ใน PPCDA เวลิเคล ก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่จะส่งผลต่อการเปลี่ยนสีของวัสดุผสม ดังนั้นการทดลองในส่วนนี้จึงศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของวัสดุผสม PPCDA เวลิเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ โดยใช้ปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่สูงขึ้นเป็น 33 และ 50 wt.% และทำการรบกวนระบบด้วยสิ่งแวดล้อม ได้แก่ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย

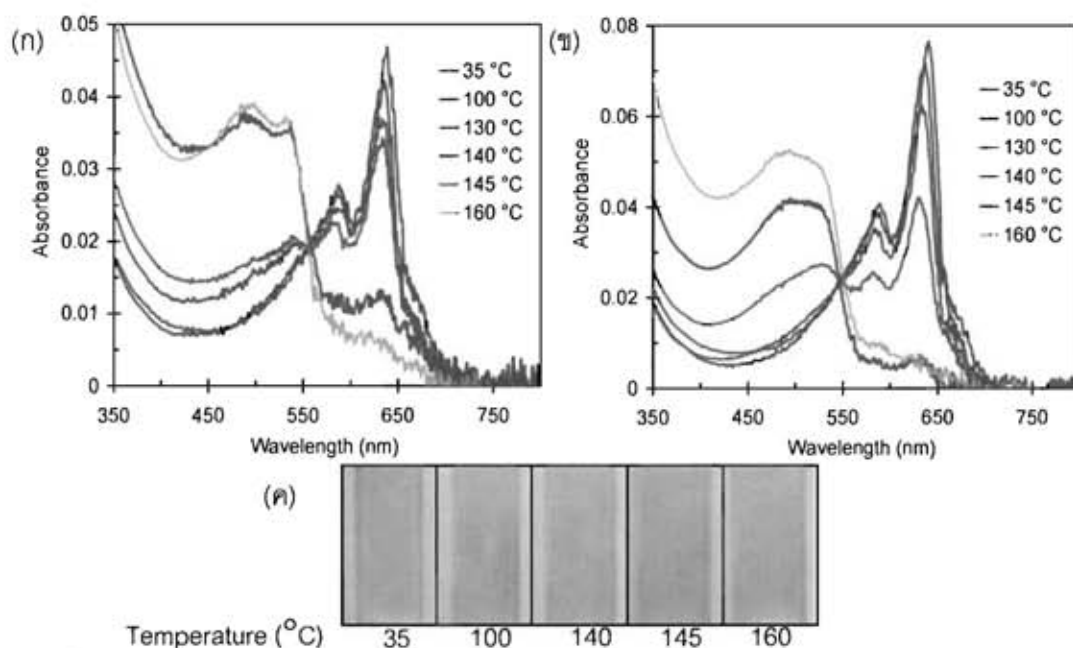
3.4.1 การตอบสนองต่ออุณหภูมิ

เมื่อศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องที่ 30 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะพบพฤติกรรมการเปลี่ยนสีที่คล้ายคลึงกันมาก ดังแสดงในรูปที่ 28 ซึ่งจากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 2 อัตราส่วนจนถึงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส สีของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลิเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ทั้ง 2 อัตราส่วน ยังคงมีสีฟ้า และเมื่อวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค UV-VIS Spectrophotometry จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตร ลดลงเรื่อยๆ โดยไม่ปรากฏยอดการดูดกลืนแสงสูงสุดที่ความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร ซึ่งเป็นสเปกตรากการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงขึ้นมา จนกระทั่งให้ความร้อนถึงอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส จะพบยอดการดูดกลืนแสงเล็กๆ ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 นาโนเมตร ดังนั้นเพื่อทำการทดสอบที่อุณหภูมิสูงขึ้นจึงทำการเตรียมฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลิเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ปริมาณซิงค์ ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% โดยใช้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นเมทริกซ์ และศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนสี โดยนำฟิล์มเข้าอบในเตาอบที่อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 35 องศาเซลเซียส จนถึง 160 องศาเซลเซียส ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 29 และ 30 จากการศึกษาพบว่าฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลิเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% แสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีที่คล้ายคลึงกับฟิล์มวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5 9 และ 17 wt.% เป็นอย่างมาก โดยพฤติกรรมการเปลี่ยนสียังคงเป็น 2 ชั้น ชั้นแรกแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ ในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 140 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการสังเกตด้วยตาเปล่าพบว่า ฟิล์ม

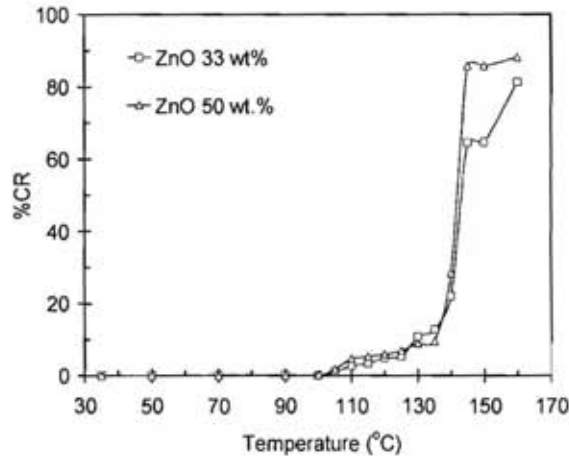
วัสดุผสมเริ่มเปลี่ยนเป็นสีม่วงอมชมพูเมื่ออบฟิล์มที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนสีกลับเป็นสีฟ้าเมื่อฟิล์มวัสดุผสมเย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้อง เมื่อพิจารณาสเปกตรากการดูดกลืนแสงจะพบว่าแถบการดูดกลืนแสงไม่ค่อยเปลี่ยนแปลงไปจากที่อุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 29 และเมื่อทำการคำนวณกราฟเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสีในรูปที่ 30 จะพบว่าค่า %CR ของฟิล์มวัสดุผสมที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% มีค่าเป็นศูนย์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้อย่างสมบูรณ์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบฟิล์มจนถึงประมาณ 140 องศาเซลเซียสยังคงพบว่าฟิล์มเปลี่ยนเป็นสีม่วงอมชมพูและเกิดการเปลี่ยนสีกลับเมื่อเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้องแต่เป็นการผันกลับแบบไม่สมบูรณ์ ซึ่งค่า %CR ในช่วงนี้จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการอบฟิล์มเป็น 145 องศาเซลเซียส สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน โดยความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงกลับเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ดังแสดงในรูปที่ 29 (ก) และ (ข) เมื่อสังเกตจากตาเปล่าจะพบว่าฟิล์มวัสดุผสมปรากฏเป็นสีแดงอมส้มและไม่มีการเปลี่ยนสีเกิดขึ้นเมื่อฟิล์มเย็นตัวลงถึงอุณหภูมิห้องซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ของฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ซึ่งอุณหภูมิที่เริ่มเกิดกระบวนการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้นี้เป็นอุณหภูมิเดียวกันกับที่เกิดขึ้นในฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.% เมื่อพิจารณารูปกราฟการเปลี่ยนสีจะพบว่า ค่า %CR เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วมากในช่วงอุณหภูมิ 140 ถึง 145 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่า %CR จะเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับในฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 5.9 และ 17 wt.%



รูปที่ 28 (ก) – (ข) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของสารละลายวัสดุผสม เมื่อผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 100 °C



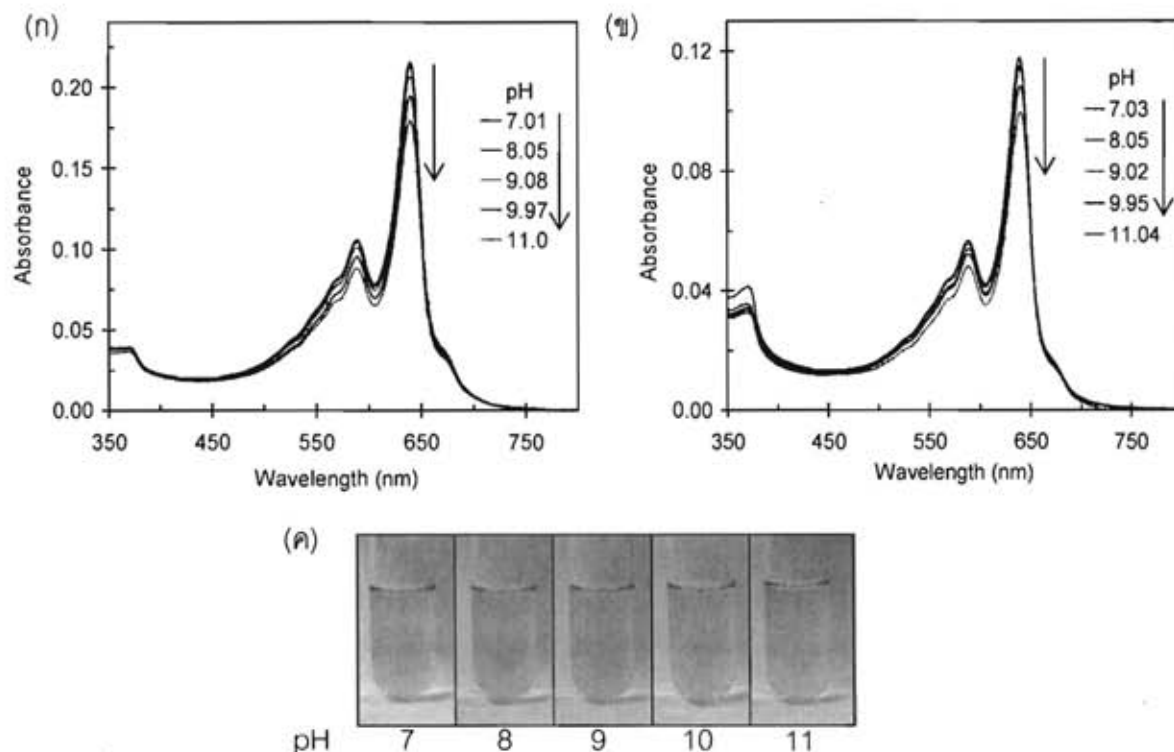
รูปที่ 29 (ก) – (ข) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของฟิล์มวัสดุผสม เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 160 °C



รูปที่ 30 เปรียบเทียบการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุคอมพอส PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อผ่านการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้อง จนถึงอุณหภูมิ 160 °C

3.4.2 การตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบส

รูปที่ 31 แสดงการตอบสนองต่อความเป็นกรด-เบสของสารละลายวัสดุคอมพอส PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์เป็น 33 และ 50 wt.% โดยสารละลายดังกล่าวมีค่าพีเอชเริ่มต้นอยู่ที่พีเอช 7 เมื่อทำการปรับค่าพีเอชให้สูงขึ้นจนถึงพีเอช 11 พบว่า สารละลายวัสดุคอมพอส PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ยังคงมีสีฟ้าเมื่อสังเกตจากตาเปล่า และเมื่อพิจารณาสเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุคอมพอส PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ดังแสดงในรูปที่ 31 (ก) และ (ข) ตามลำดับ จะพบว่าความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลงเล็กน้อยเมื่อค่าพีเอชเพิ่มขึ้น โดยไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงที่ความยาวคลื่นในช่วง 490 ถึง 540 นาโนเมตร แสดงว่าไม่เกิดการปิดออกนอกระนาบของออร์บิทัลไพที่สายโซ่หลักที่มีโครงสร้างเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวแบบต่อเนื่องจึงไม่เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น ทั้งนี้อาจอธิบายได้จากการมีซิงค์ออกไซด์ในปริมาณมากซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วสเตรตให้โมเลกุล PCDA ไปเกาะบนพื้นผิว โดยเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและเรียงต่อกันเป็นชั้นๆ ขึ้นไป สายโซ่ข้างจึงเกิดการปิดออกนอกระนาบได้ยากขึ้น ทำให้ออร์บิทัลไพไม่เกิดการปิดออกนอกระนาบ ระยะคอนจูเกตไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงไม่เกิดการเปลี่ยนสีขึ้น

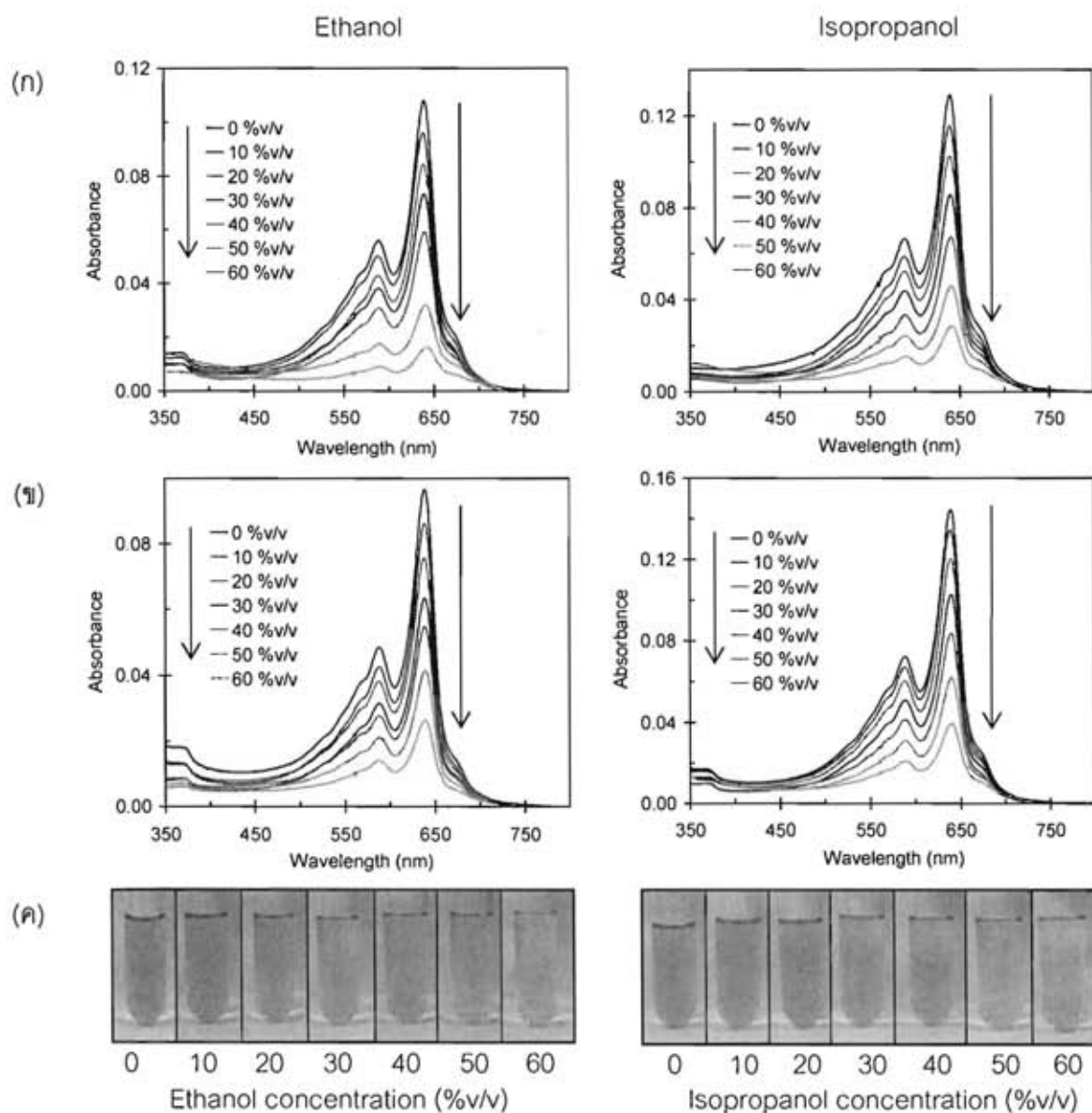


รูปที่ 31 (ก) - (ข) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของสารละลายวัสดุผสม เมื่อทำการเพิ่มค่าความเป็นเบส

3.4.3 การตอบสนองต่อชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย

จากการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% เมื่อได้รับการรบกวนจากตัวทำละลายคือเอทานอลและไอโซโพรพานอล ที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 32 จากผลการทดลองพบว่า พฤติกรรมของการตอบสนองที่เกิดขึ้นมีลักษณะเดียวกับสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 59 และ 17 wt.% โดยจากการสังเกตด้วยตาเปล่าจะพบว่าเมื่อเติมเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลที่ปริมาณ 10 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรลงไปในสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคิลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% สีของสารละลายวัสดุผสมทั้งสองอัตราส่วนจะยังคงเป็นสีฟ้าอยู่ แต่สีจะจางลงตามปริมาณของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลที่เพิ่มขึ้น และเมื่อวิเคราะห์การดูดกลืนแสงพบว่าเมื่อปริมาณของเอทานอลหรือไอโซโพรพานอลเพิ่มขึ้น ความเข้มของการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินที่ความยาวคลื่นประมาณ 640 นาโนเมตรจะลดลงอย่างต่อเนื่อง โดยไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีแดงในช่วงความยาวคลื่น 490 ถึง 540 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าออร์บิทัลไพไม่เกิดการบิดออกนอกระนาบ ระยะคอนจูเกตไม่มีการเปลี่ยนแปลง จึงไม่เกิดการเปลี่ยนสี เนื่องจากการจัดเรียงตัวของ PPCDA ในวัสดุผสมที่มีความเป็นระเบียบและมีการเรียงซ้อนกันหลายชั้น นอกจากนี้ชั้นของ

PPCDA ที่อยู่ด้านในสุดมีการยึดเกาะกับพื้นผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์อย่างแข็งแรงอีกด้วย จึงทำให้สารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ไม่เกิดการเปลี่ยนสี



รูปที่ 32 (ก) – (ข) สเปกตรากการดูดกลืนแสงของสารละลายวัสดุผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ ที่มีปริมาณซิงค์ออกไซด์ 33 และ 50 wt.% ตามลำดับ และ (ค) สีของสารละลายวัสดุผสม เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเอทานอลและไอโซโพรพานอล

4. สรุปผล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ ออกไซด์ โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของซิงค์ออกไซด์เป็น 5 9 17 33 และ 50 wt.% และศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีเมื่อถูกรบกวนจากสิ่งกระตุ้นภายนอก ได้แก่ อุณหภูมิ ความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. วัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เตรียมได้ปรากฏสีฟ้าหลังทำการฉายแสงยูวี

2. จากการศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ พบว่า วัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์มีรูปร่างเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าอนุภาคของ PPCDA เวลีเคลบริสุทธิ์เล็กน้อย โดยอนุภาคของวัสดุผสมมี PPCDA เกาะอยู่บนผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ และ PPCDA มีลักษณะซ้อนกันเป็นชั้น ซึ่งแตกต่างจากโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคเดี่ยว PPCDA เวลีเคลบริสุทธิ์ที่มีลักษณะภายในโครงสร้างปรากฏเป็นเนื้อเดียว

3. จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ พบว่าตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดของวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เลื่อนไปอยู่ในตำแหน่งที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับตำแหน่งที่เกิดการดูดกลืนแสงสูงสุดของ PPCDA เวลีเคล นอกจากนี้วัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ยังแสดงแถบการดูดกลืนแสงที่แคบมากกว่าแถบการดูดกลืนแสงของ PPCDA เวลีเคล ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PPCDA ที่เกาะอยู่บนพื้นผิวของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและเป็นระนาบเดียวกันมากกว่า PPCDA เวลีเคลบริสุทธิ์

4. เมื่อสารละลายวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ได้รับการกระตุ้นจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนเป็นสีม่วงอมชมพูที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส และมีพฤติกรรมการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ ในขณะที่สารละลาย PPCDA เวลีเคลเปลี่ยนเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 75 องศาเซลเซียส โดยไม่เกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับ

5. เมื่อฟิล์มวัสดุผสม PPCDA เวลีเคลกับอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ได้รับการกระตุ้นจากอุณหภูมิจะเกิดการเปลี่ยนสีเป็น 2 ระดับ โดยเกิดการเปลี่ยนสีแบบผันกลับได้ในช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิประมาณ 140 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้ที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียสขึ้นไป ในขณะที่ฟิล์ม PPCDA เวลีเคลจะเกิดการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส และเป็นการเปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้

6. จากการศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีเมื่อได้รับการกระตุ้นจากความเป็นกรด-เบส พบว่า สารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เกิดการเปลี่ยนสีจากสีฟ้าเป็นสีม่วงที่ค่าพีเอช 12.5 ขึ้นไป ในขณะที่สารละลาย PPCDA เกล็ดเคลือบวัสดุเปลี่ยนสีเป็นสีแดงที่พีเอช 8

7. เมื่อได้รับการกระตุ้นจากเอทานอลและไอโซโพรพานอล สารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ไม่เกิดการเปลี่ยนสี แต่พบว่าความเข้มของแถบการดูดกลืนแสงของเฟสสีน้ำเงินลดลง ตามปริมาณของเอทานอลและไอโซโพรพานอลที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่สารละลาย PPCDA วัสดุเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงที่ความเข้มข้นของเอทานอลและไอโซโพรพานอลเป็นร้อยละ 45 และ 35 โดยปริมาตร ตามลำดับ

5. ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาในเชิงลึกถึงผลของปริมาณซิงค์ออกไซด์ต่อความหนาของชั้น PPCDA และความเป็นระเบียบของสายโซ่พอลิเมอร์
2. ศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของสารละลายวัสดุลูกผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อได้รับการกระตุ้นจากตัวทำละลายชนิดอื่น
3. ศึกษาพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของฟิล์มวัสดุลูกผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์ เมื่อได้รับการกระตุ้นจากความเป็นกรด-เบส ชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลาย
4. ศึกษาการเตรียมและพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของวัสดุลูกผสม PPCDA เกล็ดเคลือบอนุภาคนาโนของโลหะออกไซด์ชนิดอื่น เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ เป็นต้น

6. Output ของโครงการ

International journal:

Nisanart Traiphol*, Nopparat Rungruangviriyaya, Ruttayapon Potai, Rakchart Traiphol, "Stable polydiacetylene/ZnO nanocomposites with two-steps reversible and irreversible thermochromism: The influence of strong surface anchoring," Journal of Colloids and Interface Science, 356 (2011) 481–489. (impact factor 3.066)

Local journal:

Nopparat Rungruangviriyaya and Nisanart Traiphol* "Versatile Route for Preparation of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites and Their Colorimetric Response to pH and Ethanol," Journal of Metals, Materials and Minerals, vol. 20, no. 2, pp. 35-41, 2010.

Proceedings:

Nopparat Rungruangviriya, Nisanart Traiphol*, Rakchart Traiphol, Preparation and Optical Properties of Polydiacetylene Vesicles with Metal Oxide Nanoparticle Core, Proceedings of the 27th MST Annual Conference, 20-22 January 2010, Samui, Surat Thani, Thailand.

Presentation:

Nopparat Rungruangviriya, Nisanart Traiphol*, Ruttayapon Potai and Rakchart Traiphol, "Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites for Sensing Applications", 1st Polymer Conference of Thailand, 7-8 October 2010, Bangkok, Thailand.

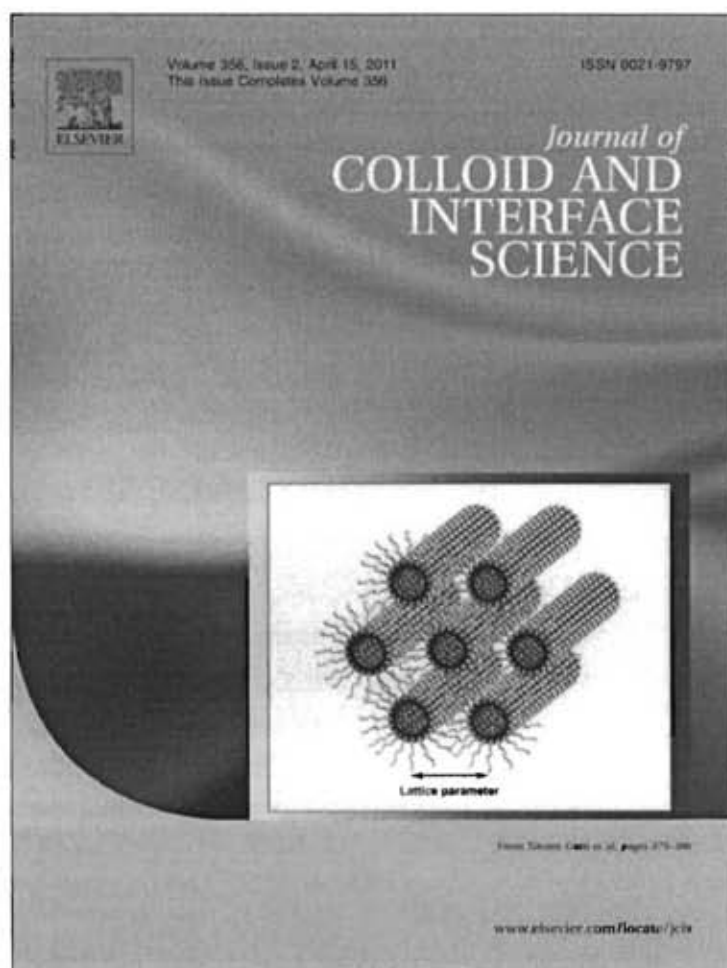
7. บรรณานุกรม

1. Wang, L. H., Liu, X. F., Yang, Q., Fan, Q. L., Song, S. P., Fan, C. H., and Huang, W., A colorimetric strategy based on a water-soluble conjugated polymer for sensing pH-driven conformational conversion of DNA i-motif structure. Biosensors & Bioelectronics 25 (2010): 1838-1842.
2. Thompson, B. C., Schottland, P., Zong, K. W., and Reynolds, J. R., In situ colorimetric analysis of electrochromic polymers and devices. Chemistry of Materials 12 (2000): 1563-1571.
3. Sung, X. M., Chen, T., Huang, S. Q., Cai, F. J., Chen, X. L., Yang, Z. B., Li, L., Cao, H., Lu, Y. F., and Peng, H. S., UV-Induced Chromatism of Polydiacetylenic Assemblies. Journal of Physical Chemistry B 114 (2010): 2379-2382.
4. van den Heuvel, M., Lowik, D. W. P. M., and van Hest, J. C. M., Effect of the diacetylene position on the chromatic properties of polydiacetylenes from self-assembled peptide amphiphiles. Biomacromolecules 11 (2010): 1676-1683.
5. Tachibana, H., Yamanaka, Y., Sakai, H., Abe, M., and Matsumoto, M., Effect of position of butadiyne moiety in amphiphilic diacetylenes on the polymerization in the Langmuir-Blodgett films. Macromolecules 32 (1999): 8306-8309.
6. Su, Y. L., Preparation of polydiacetylene/silica nanocomposite for use as a chemosensor. Reactive & Functional Polymers 66 (2006): 967-973.

7. Hong, R. Y., Li, J. H., Chen, L. L., Liu, D. Q., Li, H. Z., Zheng, Y., and Ding, J., Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. Powder Technology 189 (2009): 426-432.
8. Yang, S. W., and Gao, L., Preparation of titanium dioxide nanocrystallite with high photocatalytic activities. Journal of the American Ceramic Society 88 (2005): 968-970.
9. Meng, J. H., Yang, G. Q., Yan, L. M., and Wang, X. Y., Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment Fe_3O_4 . Dyes and Pigments 66 (2005): 109-113.
10. Potisatityuenyong, A., Tumcharern, G., Dubas, S. T., and Sukwattanasinitt, M., Layer-by-layer assembly of intact polydiacetylene vesicles with retained chromic properties. Journal of Colloid and Interface Science 304 (2006): 45-51.
11. Rungruangviriyaya, N., and Traiphol, N., Versatile Route for Preparation of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites and Their Colorimetric Response to pH and Ethanol. Journal of Metals, Materials and Minerals 20 (2) (2010): 35-41.
12. Ahn, D. J., Lee, S., and Kim, J. M., Rational design of conjugated polymer supramolecules with tunable colorimetric responses. Advanced Functional Materials 19 (2009): 1483-1496.
13. Traiphol, N., Rungruangviriyaya, N., Potai, R., Traiphol, R., Stable polydiacetylene/ZnO nanocomposites with two-steps reversible and irreversible thermochromism. Journal of Colloid and Interface Science 356 (2011): 481-489.
14. Kew, S. J., and Hall, E. A. H., pH response of carboxy-terminated colorimetric polydiacetylene vesicles. Analytical Chemistry 78 (2006): 2231-2238.
15. Potisatityuenyong, A., Rojanathanes, R., Turncharern, G., and Sukwattanasinitt, M., Electronic absorption spectroscopy probed side-chain movement in chromic transitions of polydiacetylene vesicles. Langmuir 24 (2008): 4461-4463.

ภาคผนวก

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Colloid and Interface Science

www.elsevier.com/locate/jcis



Stable polydiacetylene/ZnO nanocomposites with two-steps reversible and irreversible thermochromism: The influence of strong surface anchoring

Nisanart Traiphol^{a,b,*}, Nopparat Rungruangviriyā^a, Ruttayapon Potai^c, Rakchart Traiphol^{c,d,*}^a Research Unit of Advanced Ceramics, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand^b Research Unit of Advanced Ceramic and Polymeric Materials, National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand^c Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand^d NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University, Faculty of Science, Rama 6 Road, Ratchathewi, Bangkok 10400, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 October 2010

Accepted 10 January 2011

Available online 14 January 2011

Keywords:

Polydiacetylene

Conjugated polymer

Color transition

Reversible thermochromism

Optical sensor

ABSTRACT

This contribution introduces a versatile method to prepare a new class of polydiacetylene(PDA)-based material. ZnO nanoparticle is used as a nano-substrate for spontaneous assembling of diacetylene monomer, 10,12-pentacosadiynoic acid, on its surface. An irradiation of the organized assemblies by UV light results in PDA/ZnO nanocomposites with deep blue color. Strong ionic interaction and hydrogen bonding at the ZnO surface restrict the dynamics of alkyl side chains and promote the PDA ordering, which in turn drastically affects its thermochromic behaviors. We have found that the PDA/ZnO nanocomposite exhibits two-steps color transition upon increasing temperature. The first transition of the nanocomposite in aqueous suspension, causing the color change from blue to purple, occurs reversibly at ~90 °C. The transition temperature shifts to ~100 °C when the nanocomposite is embedded in polyvinyl alcohol matrix. Further increasing temperature to 145 °C induces the second transition, which causes irreversible color change from purple to red.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Polydiacetylene(PDA) is one type of conjugated polymers that has received tremendous attention from scientific community in the past few decades. This is mainly due to its color-transition property when subjected to external stimuli such as heat, mechanical stress, biomolecules, alcohols, surfactants and other chemicals, rendering it to be utilized in sensing technology [1–19]. To realize its full potential, large amount of works have been carried out, seeking for method to manipulate the color-transition property of PDA. One of the very efficient approaches is the chemical modification of PDA side chains, which in turn affects the strength of intra- and interchain interactions [16,20–29]. However, this method inevitably involves complicate synthetic procedures and

requires expensive chemicals and/or catalysts. In this contribution, we introduce a simple approach to manipulate color transition of PDA by utilizing ZnO nanoparticle as a nano-substrate for self-assembling. Strong interaction between carboxylic head groups of PDA side chain and active groups at ZnO surface is a key factor that drastically alters the color-transition behavior of PDA/ZnO nanocomposite. This new class of nanocomposite exhibits an interesting two-steps reversible and irreversible thermochromism.

The main chain of PDAs constitutes of an alternating ene-yne conjugated backbone. The side chains can be modified by attaching to various functional groups, depending on their utilization. One of the most studied PDAs constitutes of side chains with polar head and nonpolar alkyl tail. This type of PDA tends to form bilayer vesicle in water where the head groups preferably interact with the polar medium (see Fig. 1) [1,2,4,5]. The unperturbed PDA vesicles, in which the side chains arrange in an ordered fashion, exhibit a deep blue color [1,2,30,31]. The increase of temperature promotes the dynamics of side chains, which eventually breaks the hydrogen bonds at the surface of PDA vesicles [1,5,27,32,33]. The high mobility of side chain at elevated temperature reduces the planarity of π -orbital arrangement along the conjugated backbone, resulting in the decrease of conjugation length [1,5]. The PDA at this stage absorbs relatively higher energy and appears red or purple to naked eyes.

* Corresponding authors. Addresses: Research Unit of Advanced Ceramics, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand (N. Traiphol); Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand (R. Traiphol). Fax: +66 55 261025.

E-mail addresses: Nisanart.T@chula.ac.th (N. Traiphol), here_nopparat@hotmail.com (N. Rungruangviriyā), ruttayaponp@gmail.com (R. Potai), Rakchartt@nu.ac.th (R. Traiphol).

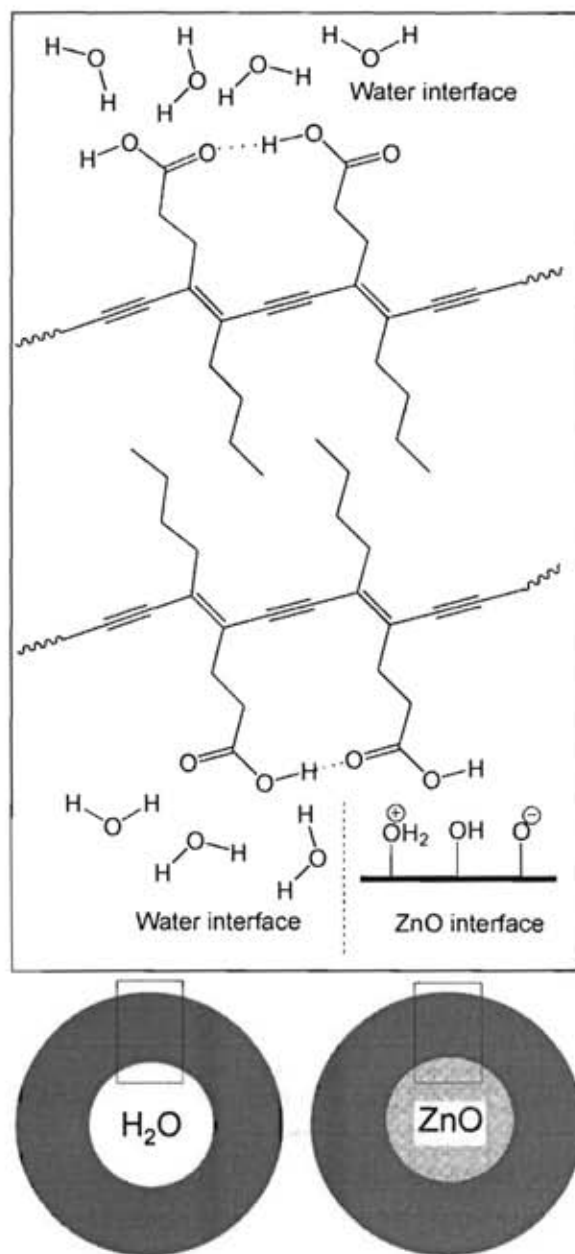


Fig. 1. Structure of (left) pure polydiacetylene (PDA) vesicles and (right) PDA/ZnO nanocomposites in water. The difference of interfacial interactions in the two systems drastically affects thermochromic behaviors.

The thermochromism of PDA vesicles with carboxylic head groups is normally an irreversible process. One can tune the color-transition temperature of PDA vesicles by controlling the strength of interactions between side chains [1,5,21,22,27]. This is accomplished by varying length of side chains and type of the polar head groups. When the interactions of side chains are strong enough, the color transition can occur in a reversible fashion [1,21,25,27,28,34]. Comprehensive studies by Kim's group demonstrate that the increase of hydrogen bonding and π - π interaction at the surface of PDA vesicles results in a reversible thermochromism [1,27]. In other examples, the head groups are stitched together by using chemical linkers [21,28] or silica networks [26,35]. In these systems, the increase of temperature causes an increase of side chain dynamics but the head groups are still bound together by strong interactions or chemical bonds [1]. Therefore, the side chains and conjugated backbone of PDA can reverse back

to original conformation upon cooling. It is clear that the interaction at the surface of PDAs is a crucial factor that dictates their color-transition behavior.

In this study, we take a step forward to manipulate the color-transition behaviors of PDA by using a simple approach. The PDA monomers and ZnO nanoparticles are simply co-dispersed in an aqueous medium, assisted by ultrasonication. Spontaneous assembling of the monomers, driven by ionic interaction and hydrogen bonding, takes place at the surface of ZnO nanoparticles. An irradiation of the assembly by UV light results in the topopolymerization of PDA, which coats on ZnO nanoparticles as illustrated in Fig. 1. We observe a drastic change of color-transition behaviors in the system of PDA/ZnO nanocomposite.

2. Experimental

The monomer, 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), and ZnO nanoparticles are commercially available at Fluka and Nano Materials Technology (Thailand). The poly(PCDA)/ZnO nanocomposites were prepared as followed. PCDA monomer was purified by dissolving in chloroform and then filtered by 0.45 μm pore size nylon membrane to remove polymerized materials. The chloroform solvent was slowly evaporated at $\sim 50^\circ\text{C}$. ZnO nanoparticles were dispersed in deionized water by using probe sonication for 5 min. The suspension of ZnO nanoparticles in water was added into the purified PCDA monomer. The concentration of PCDA monomer was adjusted to be about 0.5 mM while the ratios of ZnO/PCDA were varied from 5 to 17 wt.%. The mixtures were sonicated at 75–80 $^\circ\text{C}$ for 30 min to co-disperse the monomers and ZnO nanoparticles into water medium. The assembling of PCDA onto ZnO surface was allowed to take place by keeping the suspension in refrigerator ($\sim 4^\circ\text{C}$) for ~ 16 h, which resulted in a cloudy suspension. The polymerization of poly(PCDA) was carried out by irradiating with ordinary UV light ($\lambda \sim 254$ nm, 10 W) for 5 min. The samples were filtered through a 0.8 μm pore size cellulose membrane to remove large aggregates. The pure poly(PCDA) vesicles were prepared by using the same procedure but without adding the ZnO nanoparticles. The pH of all samples ranges from about 6.5 to 6.7. It is important to note that pure poly(PCDA) vesicles do not form in the aqueous suspension of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites as indicated by results from the temperature-dependent UV/vis absorption measurements (see discussion below).

The absorption spectra were measured by using Analytik Jena Specord S100 equipped with water-circulating variable temperature unit. Temperature of the samples was measured by placing a thermocouple directly into the aqueous suspension. The variable temperature measurements of all samples were performed at the same time to reduce instrumental errors. The colorimetric response (%CR) was calculated according to the equation; $\%CR = [(PB_0 - PB)/PB_0] \times 100$. For irreversible thermochromism, PB was calculated from $A_{640}/(A_{540} + A_{640})$, where A_{540} , A_{640} were the absorbance at 540 nm and 640 nm, respectively. For the reversible thermochromism, the A_{540} was replaced by absorbance at 580 nm (A_{580}) in the calculation. The PB_0 value was calculated at the initial temperature.

The morphologies of pure poly(PCDA) vesicle and poly(PCDA)/ZnO nanocomposite were investigated by transmission electron microscopy (TEM, Tecnai 12, D291) and scanning electron microscopy (SEM, LEO 1455 VP). The size distribution of particles was measured by laser light scattering (Malvern Mastersizer 2000 equipped with solid state laser $\lambda = 466$ nm). The FT-IR spectra of pure poly(PCDA) vesicle and poly(PCDA)/ZnO nanocomposite films were measured in ATR mode (Perkin Elmer Spectrum GX). The films were prepared by drop-casting on clean glass slides and dried in vacuum oven over night.

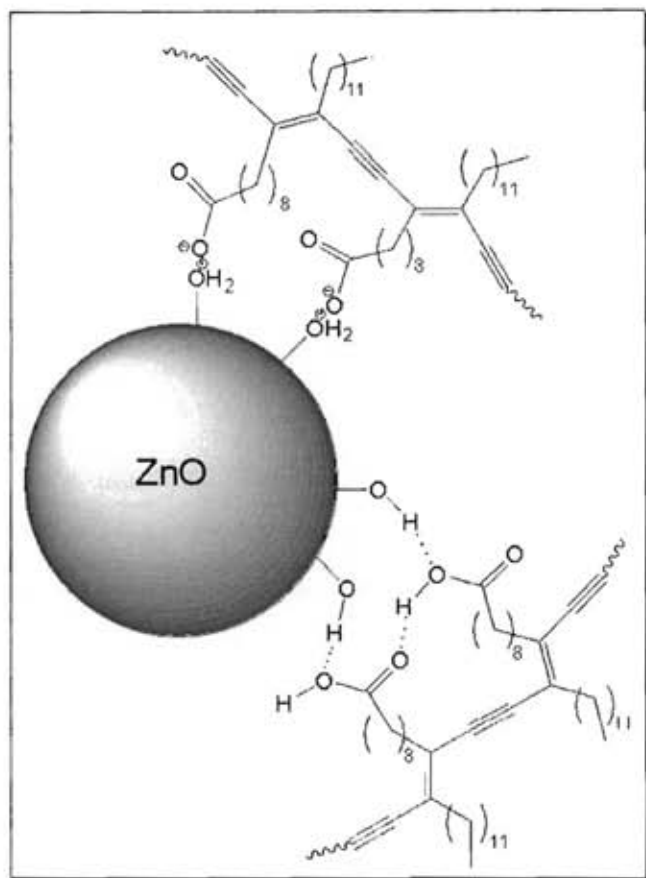


Fig. 2. Illustration of hydrogen bonding and ionic interaction between $-\text{COOH}$ and $-\text{COO}^-$ groups of PDA and Zn-OH and Zn-OH_2^+ groups at the surface of ZnO nanoparticle.

Films of pure poly(PCDA) vesicle and poly(PCDA)/ZnO nanocomposite in poly(vinyl alcohol) (PVA) (Aldrich) were prepared

as follows. Solutions of the nanocomposite (or vesicle) are mixed with 10 wt.% aqueous PVA solution in 1:1 ratio and stirred for 1 h. The mixed solutions are poured into a Petri dish and dried at room temperature for 5 days. The samples are kept in the dark during the drying process. The dried films are peeled of the Petri dish and cut into the size of 1.2×4 cm.

3. Results and discussion

3.1. Morphologies and optical properties

It is known that surface of ZnO nanoparticles in aqueous medium constitutes of Zn-OH , Zn-OH_2^+ and Zn-O^- groups (see Fig. 1) [36–38]. The ratio of these species varies with pH of solution. At acidic pH, the ZnO surface is mostly populated by Zn-OH , Zn-OH_2^+ groups [37,38]. Therefore, the acidic 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) monomers in aqueous suspension of ZnO nanoparticles are expected to spontaneous assembling onto the ZnO surface, driven by ionic interaction and/or hydrogen bonding (see Fig. 2). The Zn-OH , Zn-OH_2^+ groups behave as anchoring sites for the carboxylic and carboxylate head groups of PCDA. The strong interfacial interactions promote molecular ordering of the PCDA monomers, which in turn affects the dynamics of side chains and conjugation length of the resultant poly(PCDA). In this study, the ratios of ZnO/PCDA monomer are varied from 5 wt.% to 17 wt.%. We note that these numbers does not necessary reflect the actual ratio of ZnO in the nanocomposites because the uncoated ZnO nanoparticles may still be presence in the system. However, it is not necessary to separate the uncoated ZnO nanoparticles because they do not exhibit color transition upon increasing temperature.

The interaction at the surface of ZnO nanoparticle is explored by utilizing infrared (IR) spectroscopy. Fig. 3 illustrates IR spectra of drop-cast films of poly(PCDA) vesicle and poly(PCDA)/ZnO nanocomposite. The films show $\nu_3(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ and $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ at 2848, 2918 and 2954 cm^{-1} , respectively [33,39]. The bands around 1690–1620 cm^{-1} and 1460–1410 cm^{-1} detected in the spectrum of poly(PCDA) vesicle are assigned to hydrogen-bonded carbonyl stretching of $-\text{COOH}$ head group and methylene scissoring $\delta(\text{CH}_2)$

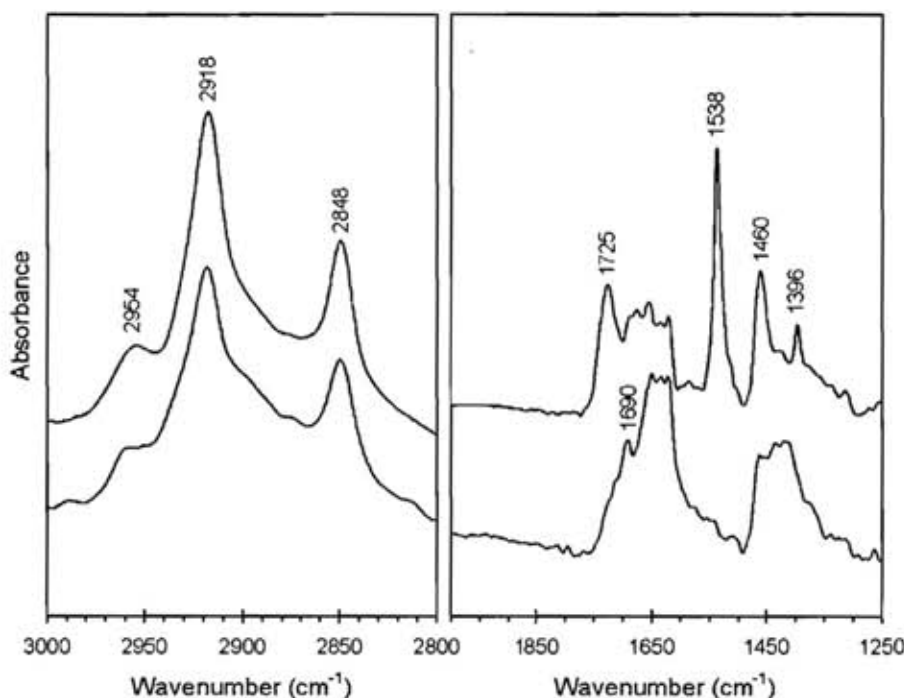


Fig. 3. FT-IR spectra of drop-cast films of (bottom) pure poly(PCDA) vesicle and (top) poly(PCDA)/ZnO nanocomposite. The samples are in blue phase.

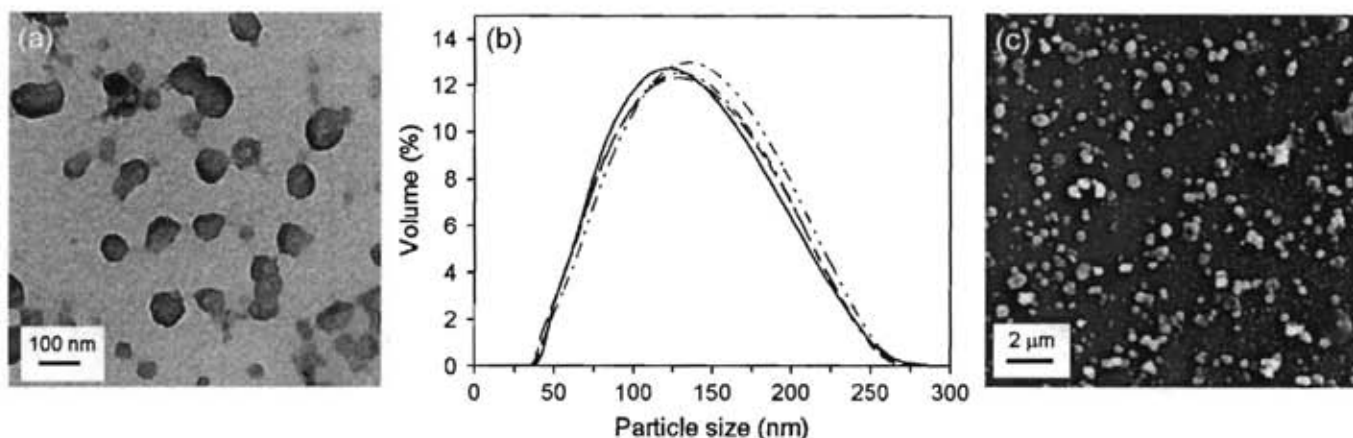


Fig. 4. (a) TEM image of ZnO nanoparticles. (b) Particle size distribution of pure poly(PCDA) vesicle and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites in aqueous suspensions. The ratios of ZnO are (—) 0 wt.%, (---) 5 wt.%, (- · - ·) 9 wt.% and (- - -) 17 wt.%. (c) SEM image of poly(PCDA)/ZnO 17% nanocomposite.

of side chain, respectively. The spectrum of poly(PCDA)/ZnO nanocomposite constitutes of new peaks at 1538 and 1396 cm^{-1} , corresponding to antisymmetric $\nu_{as}(\text{COO})$ and symmetric $\nu_s(\text{COO})$ stretching vibrations, respectively, of carboxylate anion [39]. This observation supports the ionic interaction between the carboxylate head and $\text{Zn}-\text{OH}_2^+$ group illustrated in Fig. 2. A new peak at 1725 cm^{-1} is also observed in spectrum of the nanocomposite. This indicates the existence of $-\text{COOH}$ groups, which somehow do not form hydrogen bonds with their neighboring groups [27].

The morphologies of ZnO nanoparticles, pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites are investigated by using TEM and SEM. Samples for TEM and SEM measurements are prepared by dropping aqueous suspensions of the materials on TEM Cu grid and polished silicon wafer, respectively. The diameter of ZnO nanoparticles revealed by TEM ranges from about 20 nm to 200 nm (see Fig. 4a). The diameter of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites measured by laser light scattering ranges from about 40 nm to 270 nm (see Fig. 4b). It is also observed that the nanocomposites exhibit slightly larger size compared to that of the pure poly(PCDA) vesicles. However, we do not expect significant increase of particle size of the nanocomposites because the ZnO nanoparticles, also exhibiting large size distribution, are incorporated into the center cavity of poly(PCDA) vesicles. The SEM image illustrated in Fig. 4c detects spherical shape particles with diameters consistent with the results obtained from the laser light scattering technique. The increase of ZnO ratio hardly affects size distribution of the nanocomposites.

Absorption spectra of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites in aqueous suspension are illustrated in Fig. 5. The spectrum of poly(PCDA) vesicles exhibits a typical peak at 638 nm with broad vibronic shoulder at 590 nm . The absorption spectra of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites shifts to lower energy region. The red-shift of λ_{max} and vibronic band to 643 nm and 593 nm , respectively, indicates the increase of conjugation length of poly(PCDA) in the nanocomposites [40]. Although the red-shift is small, the absorption spectra measured from three synthetic batches of nanocomposites show a consistent result. Additional low-energy band is also observed at $\sim 675\text{ nm}$. This is attributed to the presence of poly(PCDA) with relatively long conjugation length in the nanocomposites. The spectra also exhibit a sharper pattern compared to that of the poly(PCDA) vesicles. Width of a band in absorption spectrum depends on local surrounding of chromophores [41]. The chromophores surrounded by mobile and/or disorder segments experience large variation of local electric field, which leads to the increase of statistical distribution of the electronic transition. The incorporation of chromophores into

rigid solid matrices and/or the decrease of temperature can reduce the variation of local surrounding, which results in the narrowing of absorption band. Therefore, the detection of sharp absorption band of the nanocomposites indicates the increase of local ordering of the poly(PCDA) chromophores and their surrounding. The absorption spectra of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites also exhibit a rise of absorbance in the high-energy region. A clear peak at 375 nm is observed in the spectrum of poly(PCDA)/ZnO 17% nanocomposites, indicating the presence of ZnO in the system.

The local structures of poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites are further revealed by TEM as illustrated in Fig. 6. The TEM image of poly(PCDA) vesicle shows spherical particle with featureless internal pattern. The structure of poly(PCDA)/ZnO nanocomposite is rather different. The TEM image in Fig. 6b reveals that poly(PCDA) coats on surface of ZnO nanoparticle. The high magnification image in Fig. 6c shows a clear contrast between poly(PCDA) and ZnO regions. Interestingly, the poly(PCDA) also exhibits a well-defined layered structure. The spacing between these layers ranges from about 4 nm to 6 nm . This value is close to the d -spacing of layered structure of poly(PCDA) in thin film detected by small angle X-ray scattering ($d = 4.7\text{ nm}$) [42]. It is important to note that the electron projection of poly(PCDA) layers coated on a spherical ZnO substrate may result in the variation

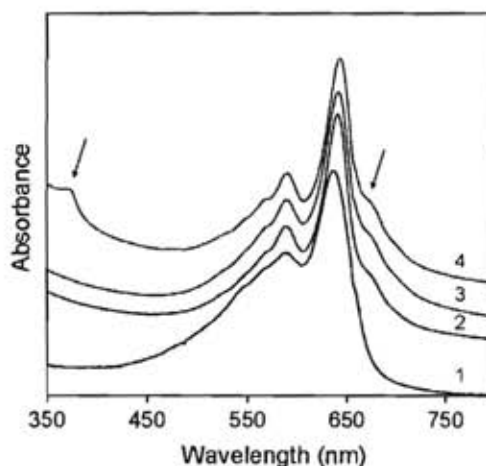


Fig. 5. UV/vis absorption spectra at 25°C of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites in aqueous solutions. The ratios of ZnO are (1) 0 wt.%, (2) 5 wt.%, (3) 9 wt.% and (4) 17 wt.%. The spectra are shifted vertically for presentation.

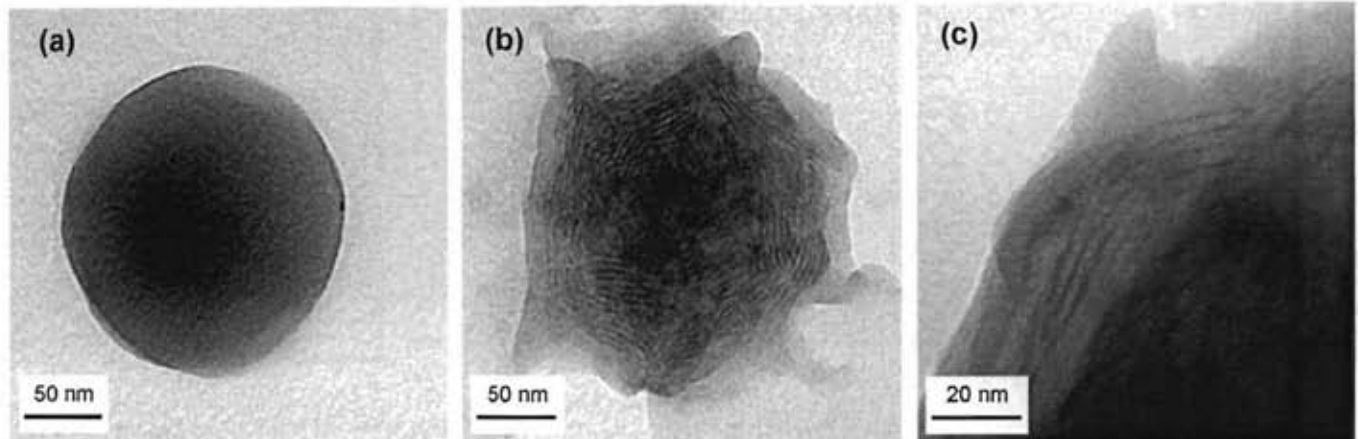


Fig. 6. TEM images of (a) pure poly(PCDA) vesicle and (b and c) poly(PCDA)/ZnO 17% nanocomposite.

of the d -spacing values in TEM image. The periodicity of poly(PCDA) coated on ZnO surface persists up to six layers corresponding to film thickness of about 26–30 nm. The detection of layered structure in the nanocomposites indicates the increase of poly(PCDA) ordering. We believe that the organization of carboxylic head groups into ordered structure enhances the contrast of electron density with alkyl side chains, allowing the detection by TEM. The high ordering of poly(PCDA) in the nanocomposites is consistent with the sharpness of their absorption spectra in Fig. 5.

3.2. Reversible thermochromism in aqueous suspension

The absorption spectra of poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites change systematically upon increasing temperature as illustrated in Fig. 7a and b. In first stage, the increase of temperature causes a gradual blue-shift with slight drop of absorbance while the spectrum pattern is hardly affected. The decrease of λ_{\max} is attributed to the increase of side chain dynamics, which causes partial twisting of π -orbitals [1,32]. The less planarity of π -orbital arrangement reduces the extent of π electron delocalization along conjugated backbone of poly(PCDA) (i.e. decrease of conjugation length). It has been observed that the isolated chain of a well-known conjugated polymer, poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene), responds to the increase of temperature in a similar manner [40,43,44]. Rate of the blue-shift, corresponding to slope of the plot between λ_{\max} and temperature, was also found to depend on magnitude of local confinement of the chromophores. The restriction of side chains and chromophores under high confinement leads to the decrease of blue-shift rate upon increasing temperature [40,43]. In this study, it is clear that the λ_{\max} of poly(PCDA) absorption spectrum decreases at higher rate compared to the systems of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites (see Fig. 7c). This observation indicates the increase of local confinement of poly(PCDA) chromophores in the nanocomposites, consistent with the increase of chain ordering as revealed by TEM.

The absorption spectrum of poly(PCDA) vesicles changes abruptly when the temperature is increased above ~ 65 °C. The blue-shift of λ_{\max} from 620 nm to 543 nm corresponds to the color transition of poly(PCDA). A complete transition to a red phase takes place at ~ 74 °C. At this condition, high thermal energy causes the breaking of hydrogen bonds between the carboxylic head groups, allowing high mobility of alkyl side chains [1,27,32]. The delocalization of π electrons along conjugated backbone is interrupted due to the high extent of π -orbital twisting. The color transition of poly(PCDA) vesicles is irreversible. The color-transition behavior of the poly(PCDA)/ZnO nanocomposites is rather different. Increasing

the temperature to 74 °C does not induce the abrupt color transition. We also do not detect any additional peak at ~ 540 nm at this temperature, indicating that pure poly(PCDA) vesicles do not exist in our sample. The abrupt change of λ_{\max} from 620 nm to 588 nm is observed at ~ 85 °C (see Fig. 7c). Further increasing temperature to ~ 94 °C causes a blue-shift of λ_{\max} to ~ 582 nm, where aqueous suspension of the nanocomposites appears purple. The observation of an isosbestic point in Fig. 7b indicates a transition between two distinct electronic species in the system. The plots of colorimetric response (%CR) of poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites as a function of temperature are illustrated in Fig. 7d. A clear increase of color-transition temperature is observed in systems of the nanocomposites. In addition, the color transition of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites occurs in a reversible fashion. The reversible process takes place within a few seconds upon cooling to room temperature. The reversibility can be repeated for more than 10 heating and cooling cycles (see Fig. 7e), indicating high thermal stability of the nanocomposites. The complete color reversibility during multiple heating-cooling cycles also indicates that pure poly(PCDA) vesicles do not exist in aqueous suspensions of the nanocomposites. We note that the color reversibility of the nanocomposites still remains after the samples are kept in ambient conditions for more than 4 months.

The increase of ZnO ratio in the preparation of nanocomposites appears to cause slight increase of the transition temperature. Fig. 7d shows that the poly(PCDA)/ZnO17% nanocomposite exhibits highest transition temperature. We believe that the increase of ZnO ratio provides higher surface area for the assembling of PCDA monomers. This should affect the thickness of poly(PCDA) layers in the nanocomposites and the ordering of polymeric chains, which lead to the slight variation of their colorimetric response to temperature. However, more detailed investigation, which is currently being carried out in our laboratory, is required to explore this issue.

Previous studies have demonstrated that strong interaction between head groups of PDA is a key factor for achieving a reversible thermochromism. Large amount of works have dedicated to chemical modification of the head groups which have provided rather satisfactory results. Thermoreversible PDA assemblies with wide range of transition temperature have been synthesized [1,16,21,22,25,27,28,34]. However, this approach inevitably involves complicate synthetic routes and requires a time consuming purification process. Another approach, which receives much less attention, is the addition of foreign materials or molecules to strengthen the interactions between head groups of PDA. Gu et al demonstrated that the insertion of poly(vinylpyrrolidone) into bilayers of poly(PCDA) promoted additional hydrogen bonding

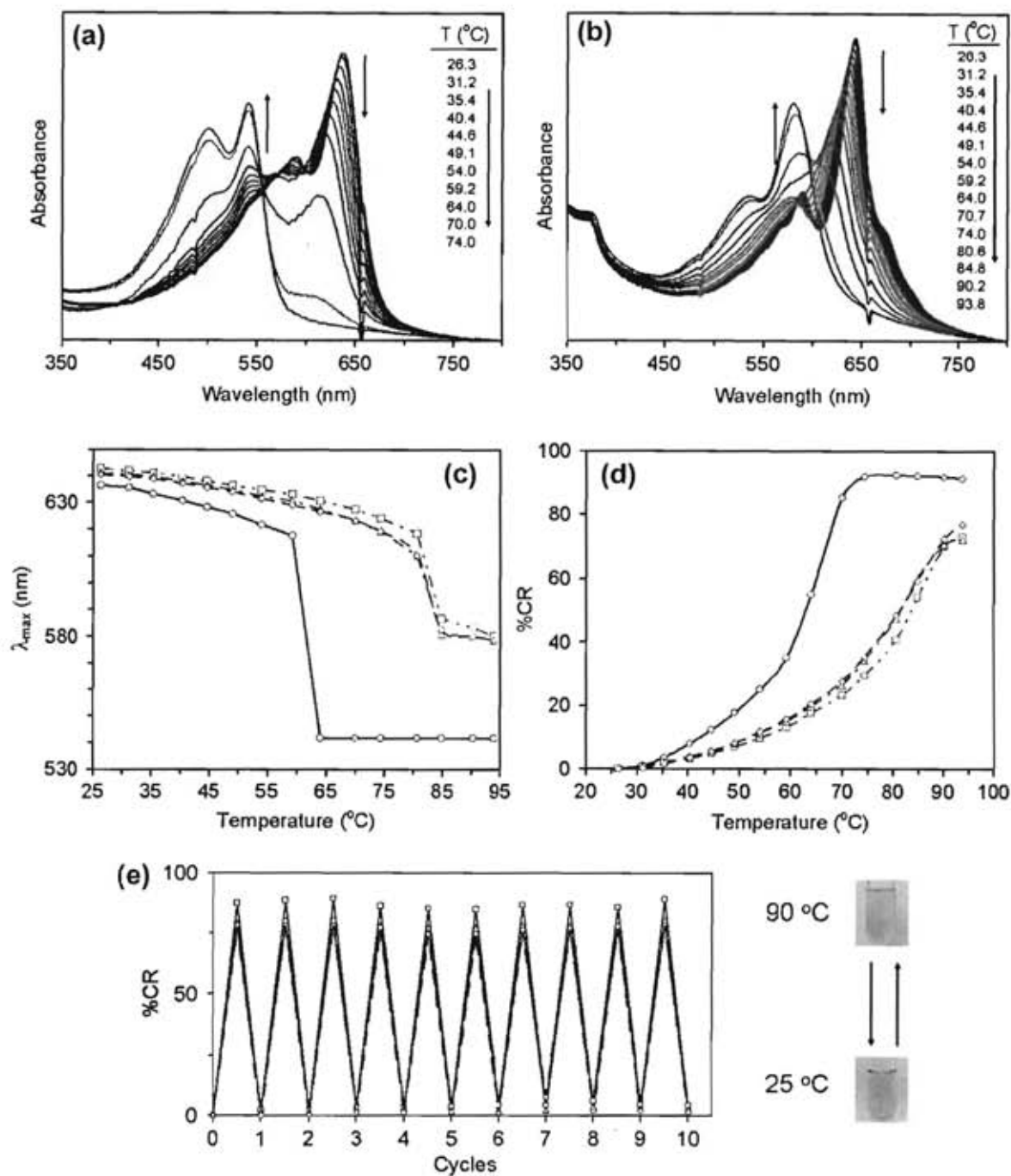


Fig. 7. Absorption spectra of (a) pure poly(PCDA) vesicle and (b) poly(PCDA)/ZnO17% nanocomposite in aqueous suspension. Arrows indicate the change of absorption spectra upon increasing temperature. The poly(PCDA) exhibits irreversible color transition while the color transition of the poly(PCDA)/ZnO nanocomposites occurs in a reversible fashion. (c) Plots of λ_{\max} of absorption spectra and (d) colorimetric response (%CR) as a function of temperature. (e) Change of %CR during heating-cooling cycles between 25 °C and 90 °C. Symbols are for (○) pure poly(PCDA), (◇) poly(PCDA)/ZnO5%, (Δ) poly(PCDA)/ZnO9% and (□) poly(PCDA)/ZnO17%.

with the polymeric side chain and resulted in a reversible thermochromism [42]. The transition temperature (~ 85 °C) and absorption pattern of the purple phase are similar to our system. The bridging of head groups by using metal ions provides similar result [39]. Itoh et al utilized layered double hydroxide (LDH) nanosheets as a substrate for the assembling of poly(PCDA) carboxylate head groups [45]. The poly(PCDA)/LDH hybrids exhibited a reversible color change, arising from strong ionic interaction at the interface. In our system, the reversible thermochromism of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites is attributed to the increase of interfacial interactions of polar head groups with ZnO surface as illustrated in Fig. 2.

In addition, the high ordering of poly(PCDA) chains in the system also restricts the side chain dynamics at elevated temperature and allows the backbone to relax back to original conformation upon cooling to room temperature. It is important to note that the approach similar to our study was previously utilized to prepare PDA/SiO₂ and PDA/Ag nanocomposites [46,47]. It was shown that the presence of SiO₂ nanoparticles promoted the assembling of monomers at the nanoparticle surface. However, the color-transition behaviors of PDA/SiO₂ nanocomposite were hardly affected compared to those of pure PDA vesicle while the PDA/Ag nanocomposite exhibited a red phase. Therefore, type of the metal oxide or

metal nanoparticles is a very important factor that affects the color-transition behavior of the nanocomposites.

3.3. Two-steps thermochromisms in poly(vinyl alcohol) matrix

It has been known that the utilization of poly(PCDA) vesicles in aqueous suspension often encounters several problems including color stability and the precipitation of particles. One way to overcome these obstacles is to immobilize poly(PCDA) vesicles into solid state matrices [2]. This also allows their utilization in a wider range of applications. The sol-gel method has been applied for introducing poly(PCDA) vesicles into silica networks [48–50]. The procedure known as polyelectrolyte multilayers has also been used to encapsulate poly(PCDA) vesicles in different kinds of polymer matrices [51–53]. Recently, a method involving simply blending with other polymers such as poly(vinylpyridine) [54], poly(vinylpyrrolidone) [42] and polyvinylalcohol(PVA) [55] is introduced. This approach is rather simple and provides a homogeneous film.

In this section, the poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites are fabricated into thin films by using PVA as a matrix. These blended films allow the investigation of thermochromic behavior at higher temperature range. The films were annealed at different temperatures for 5 min and then cooled down to room temperature where their absorption spectra were measured. Fig. 8a and b illustrates absorption spectra of poly(PCDA)

vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites in PVA matrix, annealed at temperatures ranging from 35 °C to 160 °C. The increase of annealing temperature causes irreversible change of poly(PCDA) color similar to the behavior in aqueous suspension. However, the absorption spectra indicate a complete color transition from blue to red phase at about 90 °C, which is about 15 °C higher than that of the aqueous suspension. This observation is attributed to the reduction of segmental dynamics in solid state matrix, consistent with the previous study [55].

The thermochromism of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites in PVA matrix is rather interesting. We observe that the nanocomposites undergo color transition at two distinct temperatures. The first transition takes place at about 100 °C, where the sample turns from blue to purple color. Similar to the behavior of their aqueous solutions, the purple color completely reverses to blue color upon cooling to room temperature (see Fig. 8d). The absorption spectrum at room temperature of the film annealed at 100 °C is almost identical to that of the pristine sample (see Fig. 8b). Further increasing temperature from 100 °C to 135 °C causes slight change of color but the degree of color reversibility appears to gradually diminish, indicated by an increase of absorbance in high-energy region ($\lambda < 550$ nm). At 140 °C, a new absorption band with λ_{\max} at ~ 540 nm grows significantly while the band at ~ 640 nm simultaneously drops. A complete irreversible transition occurs above 145 °C where the samples turn to red color. The thermochromic

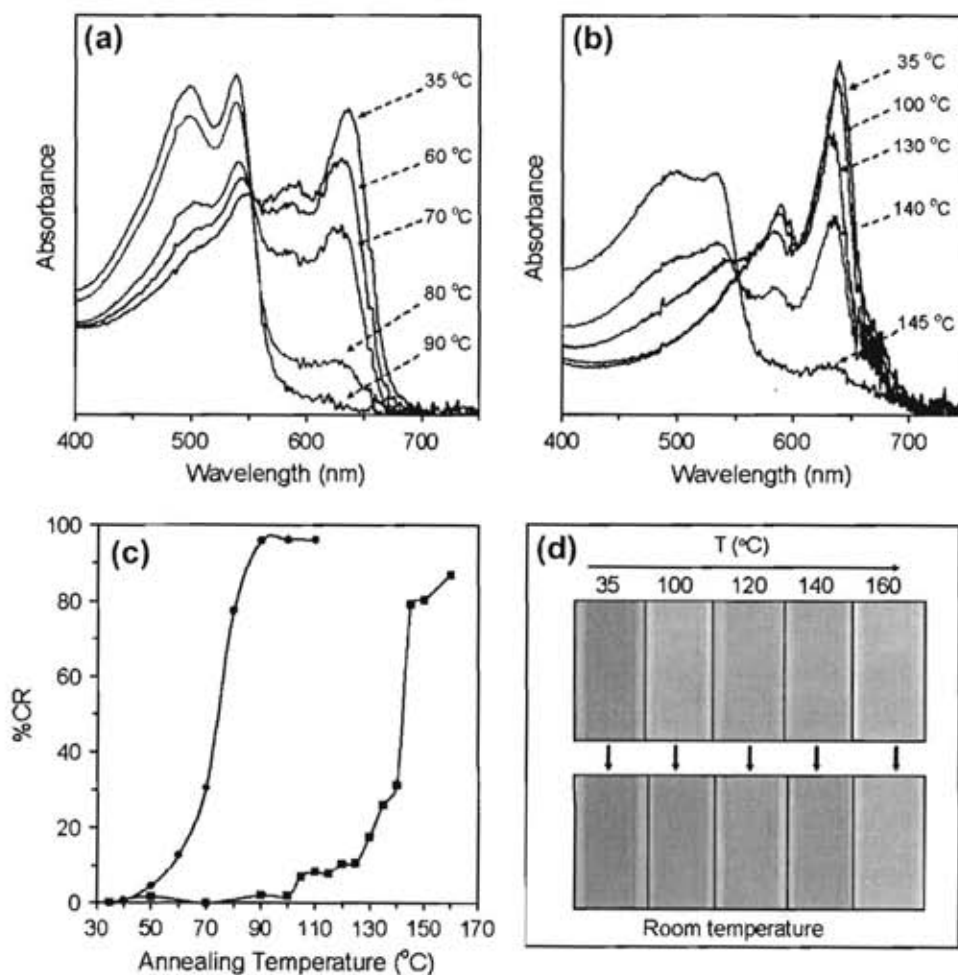


Fig. 8. Absorption spectra of (a) pure poly(PCDA) and (b) poly(PCDA)/ZnO17% nanocomposite embedded in polyvinyl alcohol (PVA) matrix. The spectra were measured at room temperature after the films were annealed at different temperatures indicated in the plots. (c) The irreversible colorimetric response (%CR) of (○) pure poly(PCDA) and (□) poly(PCDA)/ZnO17% nanocomposite as a function of annealing temperature. (d) Photographs of poly(PCDA)/ZnO17% nanocomposite in PVA film taken at different temperatures and also after cooled down to room temperature.

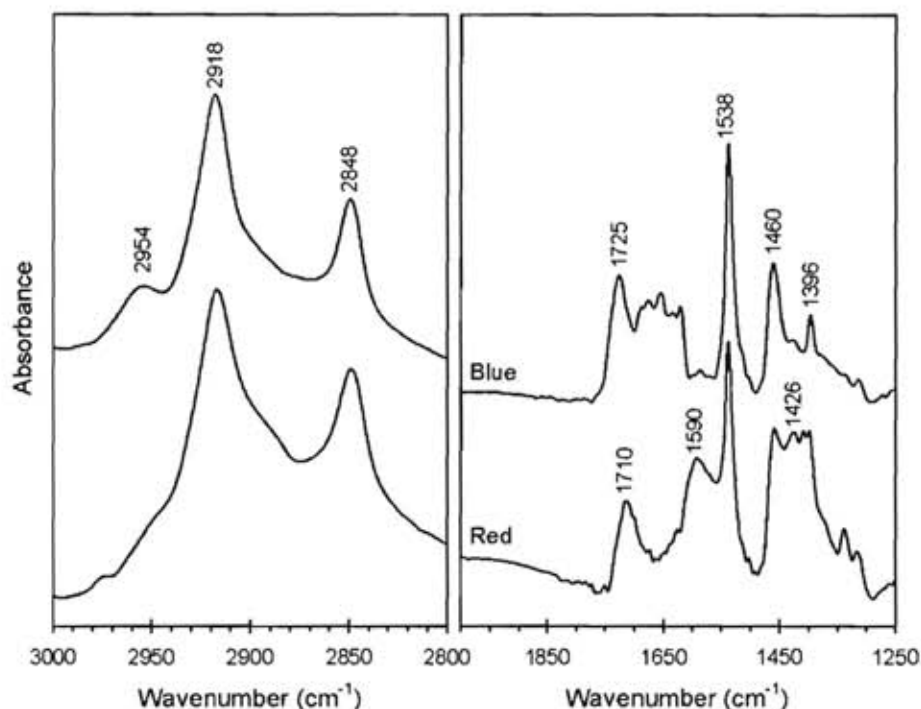


Fig. 9. FT-IR spectra of drop-cast film of poly(PCDA)/ZnO nanocomposite. The samples are in blue and red phase.

behaviors of poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites in PVA matrix are summarized in Fig. 8c. The %CR value of the nanocomposites is almost zero when the annealing temperature is below 100 °C, corresponding to complete color reversibility. The increase of %CR value at the annealing temperature above 100 °C indicates the decrease of degree of color reversibility. The gradual increase of %CR value from 100 °C to 140 °C is attributed to the large size distribution of the nanocomposites. It has been shown that the smaller poly(PCDA) vesicles exhibit faster colorimetric response to external stimuli [56]. In our system, the smaller poly(PCDA)/ZnO nanocomposites probably change color at lower temperature range. To further investigate the effects of particle size on color transition of the nanocomposites, one requires ZnO nanoparticles with narrow size distribution. This topic will be a subject of our future study. At 145 °C, the irreversible color transition of most nanocomposites occurs. We note that the absorption pattern of the red form of the nanocomposites is very similar to that of the pure poly(PCDA) vesicles. This implies the similarity of conjugated backbone conformation in the two systems.

The IR spectroscopy is utilized to explore the change of local interactions in poly(PCDA)/ZnO nanocomposite, responsible for the irreversible color transition. Fig. 9 illustrates IR spectra of drop-cast film of the nanocomposite in blue and red phases, measured from the same sample. The transition to red phase is achieved by annealing at 150 °C in vacuum oven for 5 min. The $\nu_s(\text{CH}_2)$ (2848 cm^{-1}), $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ (2918 cm^{-1}) and $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ (2954 cm^{-1}) of both phases are detected at the same location, indicating that the alkyl side chains keep all-trans conformation during the transition. If the gauche conformation forms, one would expect the $\nu_s(\text{CH}_2)$ and $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ to shift to the higher wavenumber [57]. However, the alkyl side chains may undergo phase transition, which in turn causes small reorganization of conjugated backbone as suggested by earlier study [39]. The band around 1690–1620 cm^{-1} shifts to 1710 cm^{-1} in the red phase, corresponding to the breaking of hydrogen bonds between carboxylic head groups [27]. The bands of asymmetric $\nu_{as}(\text{COO})$ and $\nu_s(\text{COO})$ stretching vibration of carboxylate anion are still detected at the same wave-

number. However, new bands at 1590 and 1426 cm^{-1} emerge in the spectrum of the red phase. It was reported that the IR peaks of carboxylate anion shift to different regions when the nature of interactions with metal ions is altered [39]. Therefore, the new peaks at 1590 and 1426 cm^{-1} are assigned to the $\nu_{as}(\text{COO})$ and $\nu_s(\text{COO})$ of carboxylate anion, which interacts with ZnO surface in different manner. This result indicates that partial rearrangement of carboxylate anion at the ZnO surface takes place during the irreversible transition.

At this point, we propose the mechanism for two-steps thermochromism as follows. The increase of temperature to 100 °C promotes the dynamics of alkyl side chains but strong interactions between head groups and surface of ZnO limit their movement. The partial twisting of π -orbitals occurs through out the entire chain but the ordering of poly(PCDA) backbone in the nanocomposite largely remains. Therefore, the complete relaxation back to the original conformation can take place upon cooling to room temperature. The increase of temperature to 145 °C breaks the hydrogen bonds between carboxylic heads and partially disrupts interfacial interactions at ZnO surface, causing more distorted structure of conjugated backbone. The increase of entropy is too great, prohibiting the color reversibility.

4. Conclusion

We demonstrate a simple method for preparation of new class of poly(PCDA)-based materials constituting of ZnO nanoparticle in the core. Strong interfacial interactions and the increase of molecular ordering in the poly(PCDA)/ZnO nanocomposites drastically alter their thermochromic behaviors. We have found that the nanocomposites exhibit two-steps reversible and irreversible color transition at two distinct temperatures. The reversible process takes place at about 90 °C and 100 °C in aqueous suspension and PVA matrix, respectively. The nanocomposites are very stable, allowing complete color reversibility after more than 10 heating-cooling cycles. The second transition, an irreversible one, is detected at higher temperature region. The change to red color of

the nanocomposites in PVA matrix occurs at about 145 °C. Our preparation method for the poly(PCDA)/ZnO nanocomposites is rather simple and cheap compared to the chemical modification of poly(PCDA) itself. This approach offers a new route for controlling colorimetric response of poly(PCDA) to external stimuli, which in turn expands their utilization in wider range of sensing applications. We are currently exploring other types of inorganic nanoparticles that could be used as nano-substrate for the assembling of poly(PCDA).

Acknowledgments

We thank The National Research University Project of CHE and the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University (Project code AM0021) for major financial support. This research is partially supported by Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture (PERFECTA), National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University and Center for Innovation in Chemistry.

References

- [1] D.J. Ahn, S. Lee, J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1483.
- [2] B. Yoon, S. Lee, J.-M. Kim, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1958.
- [3] R.W. Carpick, D.Y. Sasaki, M.S. Marcus, M.A. Eriksson, A.R. Burns, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R679.
- [4] M.A. Reppy, B.A. Pindzola, *Chem. Commun.* (2007) 4317.
- [5] S. Okada, S. Peng, W. Spevak, D. Charych, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 229.
- [6] R. Jelinek, S. Kolusheva, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5987.
- [7] S.J. Kew, E.A.H. Hall, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2231.
- [8] G. Ma, Q. Cheng, *Talanta* 67 (2005) 514.
- [9] S. Kolusheva, R. Zadnarić, T. Schrader, R. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13592.
- [10] S. Kolusheva, T. Shahal, R. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 776.
- [11] G. Ma, Q. Cheng, *Langmuir* 22 (2006) 6743.
- [12] X. Chen, J. Lee, M.J. Jou, J.-M. Kim, J. Yoon, *Chem. Commun.* (2009) 3434.
- [13] Y.-L. Su, J.-R. Li, L. Jiang, *Colloids Surf., B* 38 (2004) 29.
- [14] J. Deng, Z. Sheng, K. Zhou, M. Duan, C.-Y. Yu, L. Jiang, *Bioconjugate Chem.* 20 (2009) 533.
- [15] S. Ryu, I. Yoo, S. Song, B. Yoon, J.-M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3800.
- [16] X. Chen, S. Kang, M.J. Kim, J. Kim, Y.S. Kim, H. Kim, B. Chi, S.J. Kim, J.Y. Lee, J. Yoon, *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 1422.
- [17] M.L. Gou, G. Guo, J. Zhang, K. Men, J. Song, F. Luo, X. Zhao, Z.Y. Qian, Y.Q. Wei, *Sens. Actuators, B* 150 (2010) 406.
- [18] J. Lee, H.-J. Kim, J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5010.
- [19] J. Lee, H. Jun, J. Kim, *Adv. Mater.* 21 (2009) 3674.
- [20] D. Seo, J. Kim, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1397.
- [21] S. Wacharasindhu, S. Montha, J. Boonyiseng, A. Potisatityuenyong, C. Phollookin, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt, *Macromolecules* 43 (2010) 716.
- [22] S. Wu, L. Niu, J. Shen, Q. Zhang, C. Bubeck, *Macromolecules* 42 (2009) 362.
- [23] H. Park, J.-S. Lee, H. Choi, D.J. Ahn, J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 3447.
- [24] S. Lee, J.-M. Kim, *Macromolecules* 40 (2007) 9201.
- [25] S.B. Lee, R.R. Koepsel, A.J. Russell, *Nano Lett.* 5 (2005) 2202.
- [26] H. Peng, J. Tang, J. Pang, D. Chen, L. Yang, H.S. Ashbaugh, C.J. Brinker, Z. Yang, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12782.
- [27] J.-M. Kim, J.-S. Lee, H. Choi, D. Sohn, D. Ahn, *Macromolecules* 38 (2005) 9366.
- [28] Z. Yuan, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Polymer* 47 (2006) 2970.
- [29] C.G. Ferguson, R.D. James, C.S. Bigman, D.A. Shepard, Y. Abdiche, P.S. Katsamba, D.G. Myszkowski, G.D. Prestwich, *Bioconjugate Chem.* 16 (2005) 1475.
- [30] Y. Lifshitz, Y. Golan, O. Kononov, A. Berman, *Langmuir* 25 (2009) 4469.
- [31] A. Saito, Y. Urai, K. Itoh, *Langmuir* 12 (1996) 3938.
- [32] A. Potisatityuenyong, R. Rojanathanes, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt, *Langmuir* 24 (2008) 4461.
- [33] N. Mino, H. Tamura, K. Ogawa, *Langmuir* 7 (1991) 2336.
- [34] Z. Yuan, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 4197.
- [35] H. Peng, J. Tang, L. Yang, J. Pang, H.S. Ashbaugh, C.J. Brinker, Z. Yang, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5304.
- [36] M. Nagao, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 3822.
- [37] S.-C. Liufu, H.-N. Xiao, Y.-P. Li, *Mater. Chem. Phys.* 95 (2006) 177.
- [38] S.-C. Liufu, H.-N. Xiao, Y.-P. Li, *Powder Technol.* 145 (2004) 20.
- [39] X. Huang, S. Jiang, M. Liu, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 114.
- [40] R. Traiphol, P. Sanguansat, T. Sriksirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, *Macromolecules* 39 (2006) 1165.
- [41] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, first ed., Wiley-VCH Press, Weinheim, 2001, pp. 67–70.
- [42] Y. Gu, W. Cao, L. Zhu, D. Chen, M. Jiang, *Macromolecules* 41 (2008) 2299.
- [43] R. Traiphol, T. Sriksirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, N. Scharnagl, R. Willumeit, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 478.
- [44] R. Traiphol, N. Charoenthai, *Synth. Met.* 158 (2008) 135.
- [45] T. Itoh, T. Shichi, T. Yui, H. Takahashi, Y. Inui, K. Takagi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3199.
- [46] Y.-L. Su, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 967.
- [47] T. Yokoyama, A. Masuhara, T. Onodera, H. Kasai, H. Oikawa, *Synth. Met.* 159 (2009) 897.
- [48] S.A. Yamanaka, D.H. Charych, D.A. Loy, D.Y. Sasaki, *Langmuir* 13 (1997) 5049.
- [49] I. Gill, A. Ballesteros, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42 (2003) 3264.
- [50] J. Yoon, Y.-S. Jung, J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 209.
- [51] Y.-L. Su, *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005) 271.
- [52] A. Potisatityuenyong, G. Tumcharern, S.T. Dubas, M. Sukwattanasinitt, *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 45.
- [53] T. Champaiboon, G. Tumcharern, A. Potisatityuenyong, S. Wacharasindhu, M. Sukwattanasinitt, *Sens. Actuators, B* 139 (2009) 532.
- [54] S. Wu, F. Shi, Q. Zhang, C. Bubeck, *Macromolecules* 42 (2009) 4110.
- [55] J.-M. Kim, Y.B. Lee, S.K. Chae, D.J. Ahn, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2103.
- [56] C.X. Guo, P. Boullanger, T. Liu, L. Jiang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18765.
- [57] H.L. Casal, H.H. Mantsch, D.G. Cameron, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2825.

Versatile Route for Preparation of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites and Their Colorimetric Response to pH and Ethanol

Nopparat RUNGRUANGVIRIYA¹ and Nisanart TRAIIPHOL^{1,2*}

¹*Research Unit of Advanced Ceramics, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

²*Research Unit of Advanced Ceramic and Polymeric Materials, National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

Abstract

This contribution presents a simple method to prepare polydiacetylene(PDA)/ZnO nanocomposites, which can be utilized as active materials in sensing technology. The ZnO nanoparticles, which constitute of Zn-OH₂⁺, Zn-OH and Zn-O⁻ groups at their surfaces, function as nano-substrates for self-assembling of diacetylene monomers, 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), in aqueous medium. Photopolymerization of the assemblies yields poly(PCDA)/ZnO nanocomposites with core-shell structure. Strong interactions between the active groups at ZnO surface and carboxylic head groups of poly(PCDA) promote chain ordering and reduce segmental dynamics of poly(PCDA) in the nanocomposites. The existence of strong interfacial interaction drastically affects the colorimetric response behavior of the nanocomposites upon exposure to external stimuli. The poly(PCDA)/ZnO nanocomposites change color from blue to purple upon increasing pH to ~12.6 while the color transition from blue to red of pure poly(PCDA) vesicles takes place at pH~8. The addition of ethanol into aqueous suspension of pure poly(PCDA) vesicles causes color transition when the ethanol concentration is above ~45 %v/v. However, the addition of ethanol up to 90%v/v into aqueous suspension of the nanocomposites hardly affects their color.

Key words: Polydiacetylene, Nanocomposites, Color transition, Conformation transition, Interfacial effect, pH sensor

Introduction

In recent years, the development of conjugated polymers as sensing materials has gained much attention from scientific community, particularly the polydiacetylene (PDA).⁽¹⁻¹⁴⁾ PDA vesicles are spherical organic nanoparticles with cavity in the center. This class of material has been known to exhibit many interesting properties. The uniqueness of PDA vesicles is the color-transition behavior from blue to red when exposed to environmental perturbations such as the increasing of temperature or pH, addition of alcohols or surfactants, binding with ions or biomolecules.^(1-7,13-19) Therefore, PDA vesicles have a potential for being utilized as nano-sensors.

One of the well-known diacetylene monomers, frequently used to prepare PDA vesicles, is the 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA). Its structure

consists of hydrophilic head group and hydrophobic tail. The dispersion of PCDA in water, assisted by ultrasonication, leads to the formation of bilayer vesicles.^(1-2, 4-6) Poly(PCDA) vesicles can be easily prepared by UV light irradiation of the monomeric vesicles. The unperturbed poly(PCDA) vesicles possess relatively long conjugation length and exhibit a deep blue color. The perturbation of poly(PCDA) vesicles by external stimuli causes the rearrangement of alkyl side chains and hence induces conformational transition of conjugated backbone.^(1-5,20) The distortion of conjugated backbone results in the decrease of conjugation length (i.e. wider HOMO-LUMO energy gap). The perturbed poly(PCDA) can exist in different colors such as purple and red, depending on the magnitude of the perturbation.

To control the colorimetric response of PDA vesicles or assemblies upon exposure to external

stimuli, one can utilize different approaches. Some specific designed molecules can be inserted into layers of PDA assemblies and behave as receptors.^(1,4,6,15-16,21) The binding of receptor molecules to ions, biomolecules and other desired materials induces color transition of PDA assemblies. The colorimetric response of PDA assemblies can also be controlled by structural modification. It has been demonstrated by many research groups that the modification of head groups can have major impact on color-transition behaviors.^(1,13,17-19,22-29) The increase of interactions between head groups causes the increase of transition temperature. In some cases, where the interactions between head groups are sufficiently strong, the thermochromic transition occurs in a reversible fashion.^(1,13,19,24,26) The bonding of head groups by chemical linkers also provides PDA assemblies with reversible thermochromic behavior.^(18,27,29)

Although the aforementioned approaches are rather efficient, the chemical modification inevitably involves complicate synthetic methods and requires time-consuming processes. One of other attractive approaches utilizes foreign materials to strengthen the interactions between the head groups of PDA assemblies and hence alter their color-transition behaviors. Different materials have been used such as polymers (Gu et al., 2008 ; Wu et al., 2009), cations (Huang et al., 2005), layered double hydroxide nanosheets (Itoh et al., 2005) and SiO₂ nanoparticles.⁽³³⁾ In this research, we present a simple method to prepare new class of PDA/ZnO nanocomposites. The ZnO nanoparticles are used as nano-substrates for self-assembling of PCDA monomers on their surface (see Figure 1). We have found that the existence of strong interfacial interactions in the nanocomposites largely alters their colorimetric response upon exposure to external stimuli.

Materials and Experimental Procedures

PCDA monomer (Fluka) and ZnO nanoparticles (Nano Materials Technology, Thailand) are commercially available. The preparation of pure poly(PCDA) vesicles was as followed. The PCDA monomer was purified by dissolving in chloroform and then filtered through a 0.45 μm nylon membrane to remove polymerized materials. The chloroform was slowly evaporated by heating at ~50°C in water bath. Deionized (DI) water was added into the dried film of PCDA monomers to yield a concentration of 0.5 mM. The sample was sonicated at ~80°C for 30 minutes to disperse the monomers into aqueous medium and then kept in

refrigerator (~4°C) over night. The cloudy suspension of PCDA vesicles was irradiated by ordinary UV light (λ~254 nm, 10 watts) for 5 minutes. The samples were filtered through a 0.8 μm cellulose membrane to remove large aggregates. The obtained poly(PCDA) vesicles exhibited a deep blue color. Similar procedure was used to prepare poly(PCDA)/ZnO nanocomposites. However, the ZnO nanoparticles were pre-dispersed in DI water, assisted by probe ultrasonication for 5 minutes, before adding into the dried film of PCDA monomers. Weight ratios of the added ZnO nanoparticles were 5, 9 and 17wt%. We note that these numbers do not necessarily indicate the actual weight ratio of ZnO in the nanocomposites. The pH of nanocomposite suspensions ranges from about 6.5 to 6.8. Figure 1 summarizes the processes that occur during each step of the preparation of the nanocomposites.

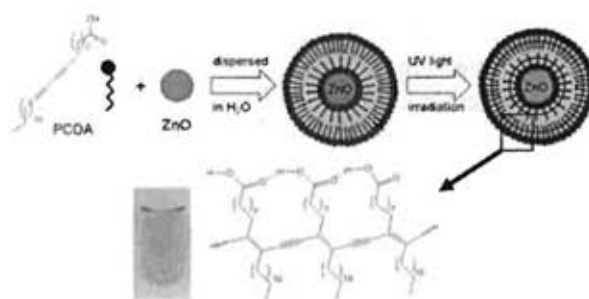


Figure 1. Schematic for the preparation of poly (PCDA)/ZnO nanocomposites dispersed in water.

The size distribution of ZnO nanoparticles was explored by using Transmission Electron Microscopy (TEM, Tecnai 12, D291). The morphology and dimension of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites were investigated by using intermittent contact Atomic Force Microscopy (AFM, SPI3800N Nanoscope II, Seiko Instrument Inc., Japan). The cantilever with pyramidal shape Si₃N₄ tip was used. Samples for TEM and AFM measurements were prepared by dropping the aqueous suspensions on Cu grid and polished silicon wafer, respectively. The samples were left to dry in clean atmosphere under ambient conditions.

The absorption spectra of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites were measured by using UV/Vis spectrophotometer (Specord S100B, Analytik Jena). The pH of suspensions was varied by adding NaOH aqueous solution. Ethanol was added into the systems by using a micropipette. The magnitude of colorimetric response (%CR) was calculated according to the equation; %CR = [(PB₀-PB)/PB₀] × 100, where PB₀ is the initial

Versatile Route for Preparation of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites and Their Colorimetric Response to pH and Ethanol

percent blue before exposure to external stimuli and PB is the final percent blue after exposure to external stimuli. The PB value was calculated from $A_{640}/(A_{540}+A_{640})$, where A_{540} , A_{640} were the absorbance at 540 nm and 640 nm, respectively. The PB_0 value was calculated at the initial condition.

Results and Discussion

Morphology and Size Distribution

It has been known that the surface of ZnO nanoparticles in aqueous suspension constitutes of Zn-OH, Zn-OH₂⁺ and Zn-O⁻ groups.⁽³⁴⁻³⁶⁾ At low pH region, the ZnO surface is mostly populated by Zn-OH and Zn-OH₂⁺ group. Therefore, the acidic PCDA monomers with carboxylic head groups are expected to anchor on the ZnO surface via ionic interaction and/or hydrogen bonding (see Figure 1). The irradiation of the assemblies by UV light results in poly(PCDA)/ZnO nanocomposites where polymeric layers coat on the ZnO nanoparticle. The outer surface of nanocomposites constitutes of hydrophilic layer of carboxylic groups, which favorably interact with aqueous medium. It is important to note that the number of poly(PCDA) layers in the nanocomposites can be higher than two layers.

The TEM image of ZnO nanoparticles is illustrated in Figure 2. The ZnO nanoparticles exhibit spherical shape with relatively large size distribution. The diameters of primary particles range from about 20 to 200 nm. The topography AFM images of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites are illustrated in Figure 3. It appears that the shape of pure poly(PCDA) vesicles is not spherical. Their height is also quite small, less than 12 nm. This observation is attributed to the interaction between AFM tip and soft vesicles, which may cause the deformation of shape and flatten the vesicles. The diameters of pure poly(PCDA) vesicles range from about 40 to 200 nm. The morphologies and size distribution of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites are similar to those of the pure poly(PCDA) vesicles. The variation of ZnO ratios in the preparation of the nanocomposites hardly affects their size. The TEM image of the nanocomposites reveals layers of poly(PCDA) coated on ZnO nanoparticles.⁽³⁷⁾ The thickness of polymeric layers is about 25 to 30 nm, corresponding to about 6 layers of the poly(PCDA) chains.

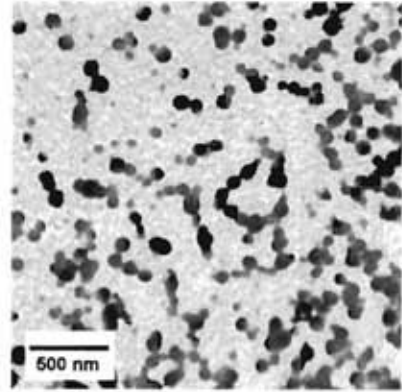


Figure 2. TEM image of ZnO nanoparticles.

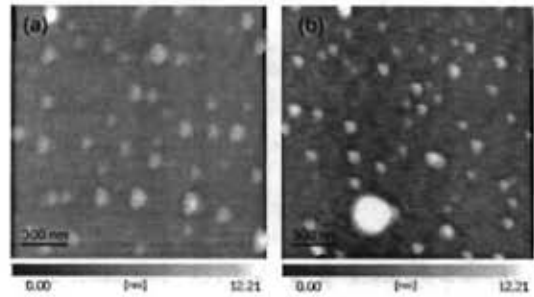


Figure 3. AFM topography images of (a) pure poly(PCDA) vesicles and (b) poly(PCDA)/ZnO nanocomposites on silicon wafer.

Colorimetric Response to pH

The UV/Vis absorption spectra of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposite aqueous suspensions measured upon increasing pH are shown in Figure 4. The unperturbed state of the vesicles and nanocomposites exhibits maximum absorption band (λ_{max}) at ~640 nm with vibronic shoulder at ~590 nm, corresponding to a deep blue color. We also observe that the full width at half-height maximum of absorption peak of the nanocomposite is much smaller than that of the pure poly(PCDA) vesicles. This indicates higher ordering of backbone and alkyl side chains of poly(PCDA) in the nanocomposites. Detailed discussion on this issue is given in our previous report.⁽³⁷⁾

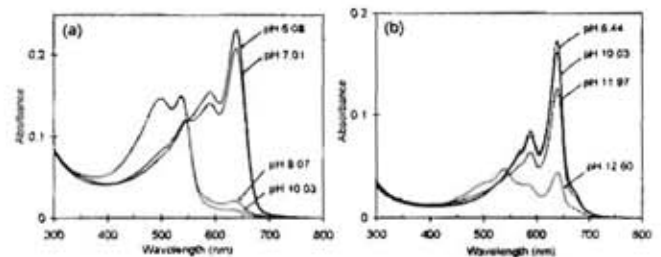


Figure 4. Absorption spectra of (a) pure poly(PCDA) vesicles and (b) poly(PCDA)/ZnO nanocomposites in aqueous suspensions measured at different pH.

The addition of NaOH into aqueous suspension of pure poly(PCDA) vesicles causes the growth of new peak at 540 nm while the peak at 640 nm simultaneously drops (see Figure 4(a)). At pH=8, new absorption bands at ~540 nm and ~500 nm are clearly observed. An isosbestic point is detected at ~550 nm, indicating the transition from two distinct electronic species. Further increasing pH hardly affects the pattern of absorption spectrum. The poly(PCDA) vesicles at this state exhibit a red color. The colorimetric response of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites to the increasing of pH is rather different. The color transition takes place at much higher pH. The increase of pH to ~12 hardly affects the pattern of absorption spectrum. The growth of new peak at ~540 nm is detected at pH ~12.6, corresponding to the formation of the red phase. However, large fraction of the blue phase ($\lambda \sim 640$ nm) still remains in the system at this condition. The nanocomposite at this state exhibits a purple color. The other nanocomposites prepared by using different ratios of ZnO nanoparticles shows color transition at similar pH range. The results are summarized in Figure 5 where the colorimetric response (%CR) is plotted as a function of pH. The sharp increase of the %CR indicates the color transition while the %CR value corresponds to magnitude of the color change. We also observe that the increase of ZnO ratio causes slight increase of pH required for inducing the color transition.

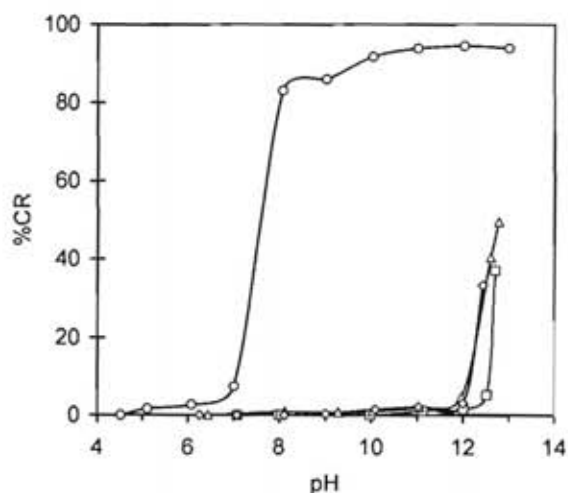


Figure 5. Plots of %CR upon increasing pH of aqueous suspensions of (○) pure poly(PCDA) vesicles, (◇) poly(PCDA)/ZnO5%, (Δ) poly(PCDA)/ZnO9% and (□) (poly)PCDA/ZnO17% nanocomposites.

The mechanism for the color transition of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposite is proposed in Figure 6. The carboxylic

head groups of unperturbed poly(PCDA) vesicles interact with their neighbors via hydrogen bonds. At this initial state (i.e. blue phase), the side chains arrange in an ordered fashion and the conjugated backbone possesses relatively long conjugation length. The increase of pH by adding NaOH into aqueous suspension of pure poly(PCDA) vesicles drastically alters the interactions between their head groups. The OH⁻ ions can abstract protons from the acidic heads and transform the carboxylic group into the carboxylate one. The strong ionic repulsion between the negatively charged head groups causes the rearrangement of side chains and hence induces the distortion of conjugated backbone. The planarity of π -orbital arrangement in the distorted backbone is reduced significantly, which in turn disrupts the conjugation of π electrons (i.e. decrease of conjugation length). The HOMO-LUMO energy gap of the perturbed poly(PCDA) vesicles becomes wider, resulting in the electronic absorption in higher energy region. The vesicles exhibit red color at this state.

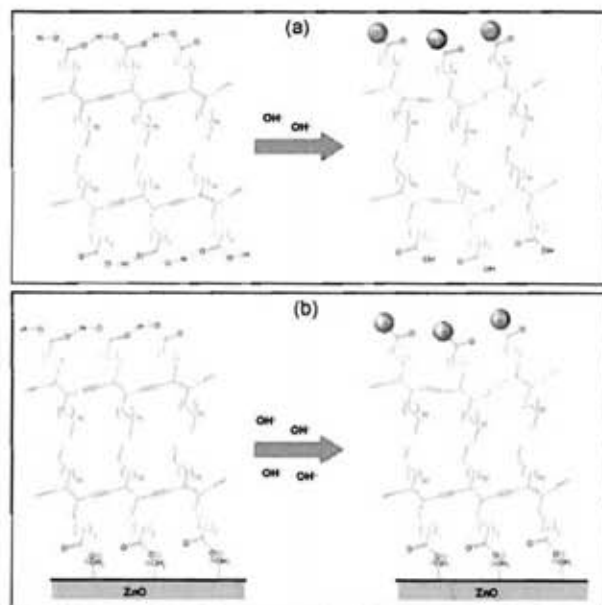


Figure 6. Proposed mechanism for color transition of (a) pure poly(PCDA) vesicles and (b) poly(PCDA)/ZnO nanocomposites upon addition of OH⁻ ions. The color transition of pure poly(PCDA) vesicles occurs at pH ~8 while the nanocomposites change color at pH ~12.6 (see text).

The mechanism for the color transition of poly(PCDA)/ZnO nanocomposite is similar to that of the poly(PCDA) vesicles. However, the inner layer of poly(PCDA) chain strongly anchors to the

Versatile Route for Preparation of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites and Their Colorimetric Response to pH and Ethanol

surface of ZnO via ionic interaction between carboxylate head and Zn-OH_2^+ group. The FT-IR measurements in our previous report confirm the existence of this type of interfacial interaction.⁽³⁷⁾ The addition of OH^- ion into aqueous suspension of the nanocomposites mostly affects the interaction between head group of poly(PCDA) chain at the outer layer (see Figure 6(b)). The van der Waals interaction between the alkyl side chains of the outer and inner layers of poly(PCDA) chains is an opposing force that maintains the planarity of conjugated backbone. The perturbation at the head group must be sufficiently strong to overcome the overall interactions between side chains and hence causes the distortion of conjugated backbone. Therefore, it requires higher concentration of OH^- ions (i.e. higher pH) to induce color transition of the nanocomposites. We also suggest that the inner layer of poly(PCDA) in the nanocomposites does not change color as indicated by the results from UV/vis absorption measurements. It is unlikely that the OH^- ions can penetrate through the hydrophobic layer of poly(PCDA) chain into their head groups at the surface of ZnO nanoparticles.

Colorimetric Response to Ethanol

The absorption spectra of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposite measured upon addition of ethanol are illustrated in Figure 7. At low concentration of ethanol, the absorption pattern of pure poly(PCDA) vesicles is hardly affected. The systematic decrease of absorbance is due to the dilution. A growth of new peak at ~ 540 nm is detected when the ethanol concentration is higher than 20%v/v. A drastic change occurs in the concentration range of 40 to 50%v/v where the suspension turns from blue to red color. The absorption spectrum of the red phase constitutes of peaks at ~ 540 nm and ~ 500 nm. The addition of ethanol into aqueous suspensions of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites hardly affects their absorption spectra. It is clear from Figure 7(b) that the increase of ethanol concentration up to 90%v/v does not induce color transition. The comparison of colorimetric response of pure poly(PCDA) vesicles and poly(PCDA)/ZnO nanocomposites are illustrated in Figure 8. The plots of %CR versus ethanol concentration detect a sharp increase at 40 to 50%v/v in the system of pure poly(PCDA) vesicles. The %CR values of the nanocomposites slightly increase at ethanol concentration of 90%v/v. This result shows that the incorporation of ZnO

nanoparticles into the core of poly(PCDA) vesicles causes the increase of color stability upon exposure to alcohol.

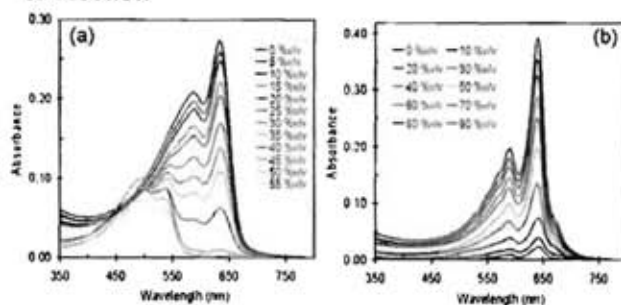


Figure 7. Absorption spectra of (a) pure poly(PCDA) vesicles and (b) poly(PCDA)/ZnO nanocomposites in aqueous suspensions measured upon addition of ethanol.

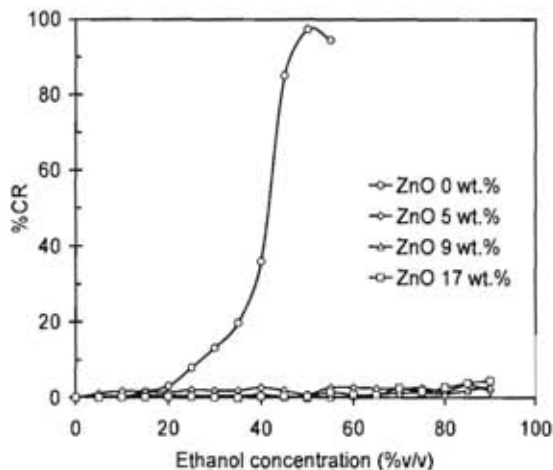


Figure 8. Plots of %CR upon addition of ethanol into suspensions of (○) pure poly(PCDA) vesicles, (◊) poly(PCDA)/ZnO5%, (Δ) poly(PCDA)/ZnO9% and (□) poly(PCDA)/ZnO17% nanocomposites.

The molecule of ethanol constitutes of hydrophilic head and hydrophobic tail similar to the structure of normal surfactants. The addition of ethanol into aqueous suspension of poly(PCDA) vesicles perturbs the organization of head group and alkyl side chain as illustrated in Figure 9(a). The ethanol molecules can swell the outer layer of poly(PCDA) vesicles, which in turn breaks the hydrogen bonds between carboxylic head groups. When magnitude of the swelling is sufficiently large, the rearrangement of side chains occurs, leading to the distortion of conjugated backbone. The strength of inter- and intrachain interactions within the layers of poly(PCDA) dictates the quantity of ethanol required for inducing the color transition. For pure poly(PCDA) vesicles, the

presence of ~50%v/v of ethanol in the system causes color transition from blue to red. In the systems of poly(PCDA)/ZnO nanocomposites, the swelling of ethanol at the outer layer is expected to occur in a similar fashion (see Figure 9(b)). However, strong ionic interaction between carboxylate heads and Zn-OH_2^+ groups at ZnO surface strengthens layered structure of the poly(PCDA). The van der Waals interaction between alkyl side chains of the inner and outer layers also resist the distortion of conjugated backbone in the outer layer. Therefore, the presence of ~90%v/v of ethanol in aqueous suspensions of the nanocomposites still does not induce color transition of poly(PCDA). However, the swelling of other solvents or surfactants may cause color transition of poly(PCDA) in the nanocomposites. This issue is currently being carried out in our laboratory.

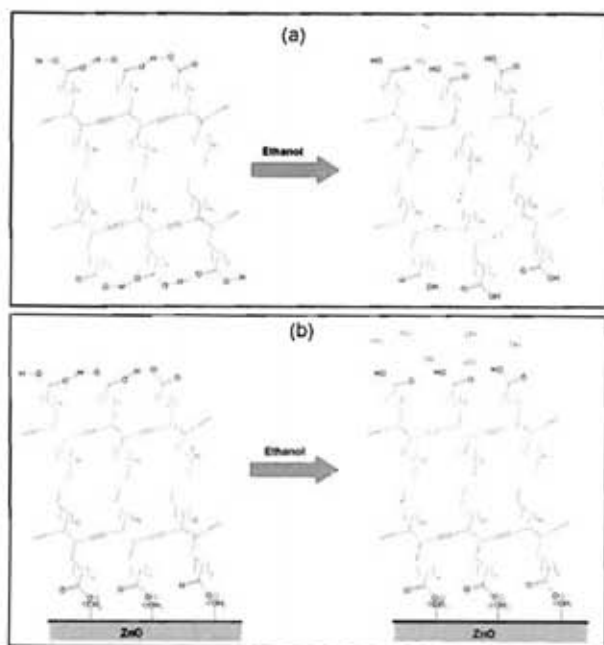


Figure 9. Proposed mechanism for color transition of (a) pure poly(PCDA) vesicles and (b) poly(PCDA)/ZnO nanocomposites upon addition ethanol. The color transition of the pure poly(PCDA) vesicles occurs at ethanol concentration of about 50%v/v while the nanocomposites do not change color upon addition of ethanol up to 90%v/v (see text).

Conclusions

In this research, we present a simple method to prepare poly(PCDA)/ZnO nanocomposites with core-shell structure. The incorporation of ZnO nanoparticles into the core of poly(PCDA) vesicles

strengthens their layered structure, which results in the increase of color stability upon exposure to OH^- ion and ethanol. The nanocomposites exhibit color transition at much higher pH compared to the system of pure poly(PCDA) vesicles. The addition of ethanol does not induce color transition. Our preparation method of the nanocomposites is very simple and inexpensive. In addition, it does not require a time-consuming purification process. This approach offers a new route for controlling the colorimetric response behavior of polydiacetylene-based materials to external stimuli, which is important for the development of nano-sensor technology.

Acknowledgements

We thank The National Research University Project of CHE and the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University (Project code AM0021) for major financial support. This research is partially supported by Project for Establishment of Comprehensive Center for Innovative Food, Health Products and Agriculture (PERFECTA), National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials.

References

1. Ahn, D.J., Lee, S. & Kim, J.M. (2009). Rational design of conjugated polymer supramolecules with tunable colorimetric responses. *Adv. Funct. Mater.* **19**(10) : 1483-1496.
2. Yoon, B., Lee, S. & Kim, J.M. (2009). Recent conceptual and technological advances in polydiacetylene-based supramolecular chemosensors. *Chem. Soc. Rev.* **38**(7) : 1958-1968.
3. Carpick, R.W., Sasaki, D.Y., Marcus, M.S., Eriksson, M.A. & Burns, A.R. (2004). Polydiacetylene films: a review of recent investigations into chromogenic transitions and nanomechanical properties. *J. Phys. Condens. Matter.* **16**(23) : R679-R697.
4. Reppy, M.A. & Pindzola, B.A. (2007). Biosensing with polydiacetylene materials : structures, optical properties and applications. *Chem. Commun.* (42) : 4317-4338.
5. Okada, S., Peng, S., Spevak, W. & Charych, D. (1998). Color and chromism of polydiacetylene vesicles. *Acc. Chem. Res.* **31**(5) : 229-239.

Versatile Route for Preparation of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites and Their Colorimetric Response to pH and Ethanol

6. Jelinek, R. & Kolusheva, S. (2004). Carbohydrate biosensors. *Chem. Rev.* **104**(12) : 5987-6016.
7. Kew, S.J. & Hall, E.A.H. (2006). pH response of carboxy-terminated colorimetric polydiacetylene vesicles. *Anal. Chem.* **78**(7) : 2231-2238.
8. Ma, G. & Cheng, Q. (2005). A nanoscale vesicular polydiacetylene sensor for organic amines by fluorescence recovery. *Talanta.* **67**(13) : 514-519.
9. Kolusheva, S., Zadnarič, R., Schrader, T. & Jelinek, R. (2006). Color fingerprinting of proteins by calixarenes embedded in lipid/polydiacetylene vesicles. *J. Am. Chem. Soc.* **128**(41) : 13592-13598.
10. Kolusheva, S., Shahal, T. & Jelinek, R. (2000). Cation-selective color sensors composed of ionophore-phospholipid-polydiacetylene mixed vesicles. *J. Am. Chem. Soc.* **122**(5) : 776-780.
11. Ma, G. & Cheng, Q. (2006). Manipulating FRET with polymeric vesicles : Development of a "mix-and-detect" type fluorescence sensor for bacterial toxin. *Langmuir.* **22**(16) : 6743-6745.
12. Chen, X., Lee, J., Jou, M.J. & Kim, J.M. & Yoon, J. (2009). Colorimetric and fluorometric detection of cationic surfactants based on conjugated polydiacetylene supramolecules. *Chem. Commun.* **23**: 3434-3436.
13. Chen, X., Kang, S., Kim, M.J., Kim, J., Kim, Y.S., Kim, H., Chi, B., Kim, S.J., Lee, J.Y. & Yoon, J. (2010). Thin-film formation of imidazolium-based conjugated polydiacetylenes and their application for sensing anionic surfactants. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**(8) : 1422-1425.
14. Gou, M.L., Guo, G., Zhang, J., Men, K., Song, J., Luo, F., Zhao, X., Qian, Z.Y. & Wei, Y.Q. (2010). Time-temperature chromatic sensor based on polydiacetylene (PDA) vesicle and amphiphilic copolymer. *Sensor. Actuat. B: Chem.* **150**(1) : 406-411.
15. Lee, J., Kim, H.J. & Kim, J. (2008). Polydiacetylene liposome arrays for selective potassium detection. *J. Am. Chem. Soc.* **130**(15) : 5010-5011.
16. Lee, J., Jun, H. & Kim, J. (2009). Polydiacetylene-liposome microarrays for selective and sensitive mercury(II) detection. *Adv. Mater.* **21**(36) : 3674-3677.
17. Seo, D. & Kim, J. (2010). Effect of the molecular size of analytes on polydiacetylene chromism. *Adv. Funct. Mater.* **20**(9) : 1397-1403.
18. Wacharasindhu, S., Montha, S., Boonyiseng, J., Potisatityuenyong, A., Phollookin, C., Tumcharern, G. & Sukwattanasinitt, M. (2010). Tuning of thermochromic properties of polydiacetylene toward universal temperature sensing materials through amido hydrogen bonding. *Macromolecules* **43**(2) : 716-724.
19. Wu, S., Niu, L., Shen, J., Zhang, Q. & Bubeck, C. (2009). Aggregation-induced reversible thermochromism of novel azo chromophore-functionalized polydiacetylene cylindrical micelles. *Macromolecules* **42**(1) : 362-367.
20. Huang, X., Jiang, S. & Liu, M. (2005). Metal ion modulated organization and function of the langmuir-blodgett films of amphiphilic diacetylene : photopolymerization, thermochromism, and supramolecular chirality. *J. Phys. Chem. B* **109**(1) : 114-119.
21. Ahn, D.J. & Kim, J.M. (2008). Fluorogenic polydiacetylene supramolecules : immobilization, micropatterning, and application to label-free chemosensors. *Acc. Chem. Res.* **41**(7) : 805-816.
22. Park, H., Lee, J.S., Choi, H., Anh, D.J. & Kim, J.M. (2007). Rational design of supramolecular conjugated polymers displaying unusual colorimetric stability upon thermal stress. *Adv. Funct. Mater.* **17** : 3447-3455.
23. Lee, S. & Kim, J.M. (2007). α -Cyclodextrin: a molecule for testing colorimetric reversibility of polydiacetylene supramolecules. *Macromolecules.* **40**(26) : 9201-9204.
24. Lee, S.B., Koepsel, R.R. & Russell, A.J. (2005). Surface dispersion and hardening of self-assembled deacetylene nanotubes. *Nano Lett.* **5**(11) : 2202-2206.

25. Peng, H., Tang, J., Pang, J., Chen, D., Yang, L., Ashbaugh, H.S., Brinker, C.J., Yang, Z. & Lu, Y. (2005). Polydiacetylene/silica nanocomposites with tunable mesostructure and thermochromism from diacetylenic assembling molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **127**(37) : 12782-12783.
26. Kim, J.M., Lee, J.S., Choi, H., Sohn, D. & Ahn, D. (2005) Rational design and in-situ FTIR analyses of colorimetrically reversible polydiacetylene supramolecules. *Macromolecules* **38**(22) : 9366-9376.
27. Yuan, Z., Lee, C.W. & Lee, S.H. (2006). Reversible thermochromism in self-layered hydrogen-bonded polydiacetylene assembly. *Polymer* **47**(9) : 2970-2975.
28. Ferguson, C.G., James, R.D., Bigman, C.S., Shepard, D.A., Abdiche, Y., Katsamba, P.S., Myszka, D.G. & Prestwich, G.D. (2005). Phosphoinositide-containing polymerized liposomes: stable membrane-mimetic vesicles for protein-lipid binding analysis. *Bioconjug. Chem.* **16**(6) : 1475-1483.
29. Yuan, Z., Lee, C.W. & Lee, S.H. (2004). Reversible thermochromism in hydrogen-bonded polymers containing polydiacetylenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(32) : 4197-4200.
30. Gu, Y., Cao, W., Zhu, L., Chen, D. & Jiang, M. (2008). Polymer mortar assisted self-assembly of nanocrystalline polydiacetylene bricks showing reversible thermochromism. *Macromolecules* **41**(7) : 2299-2303.
31. Wu, S., Shi, F., Zhang, Q. & Bubeck, C. (2009). Stable hydrogen-bonding complexes of poly(4-vinylpyridine) and polydiacetylenes for photolithography and sensing. *Macromolecules* **42**(12) : 4110-4117.
32. Itoh, T., Shlchi, T., Yui, T., Takahashi, H., Inui, Y. & Takagi, K. (2005). Reversible color changes in lamella hybrids of poly(diacetylenecarboxylates) incorporated in layered double hydroxide nanosheets. *J. Phys. Chem. B* **109**(8) : 3199-1302.
33. Su, Y.L. (2006). Preparation of polydiacetylene/silica nanocomposite for use as a chemosensor. *React. Funct. Polym.* **66**(9) : 967-973.
34. Nagao, M. (1971). Physisorption of water on zinc oxide surface. *J. Phys. Chem.* **75**(25) : 3822-3828.
35. Liufu, S.C., Xiao, H.N. & Li, Y.P. (2006). Adsorption of MA-Na copolymer at the ZnO-aqueous solution interface materials chemistry and physics. *Mater. Chem. Phys.* **95**(1) : 177-121.
36. Liufu, S.C., Xiao, H.N. & Li, Y.P. (2004). Investigation of PEG adsorption on the surface of zinc oxide nanoparticle. *Powder Technol.* **145**(1) : 20-24.
37. Traiphol, N., Rungruangviriyaya, N., Potai, R. and Traiphol, R. submitted for publication.

Preparation and Optical Properties of Polydiacetylene Vesicles with Metal Oxide Nanoparticle Core

Nopparat Rungruangviriya^{1,2}, Nisanart Traiphol^{1,2*}, Rakchart Traiphol^{3,4}

¹RU of Advanced Ceramics, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University,

²RU of Advanced Ceramic and Polymeric Materials, National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Material, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand

³Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand

⁴NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University, Bangkok, Thailand

*Corresponding author, e-mail: Nisanart.T@chula.ac.th

Abstract

Polydiacetylene vesicles are spherical organic nanoparticles with cavity in the center. This class of material has been known to exhibit many interesting properties [1]. For example, the polydiacetylene vesicles change color from blue to red upon increasing temperature or pH [2,3]. The addition of some molecules or ions also causes the color change [4]. Therefore, polydiacetylene vesicles have a potential for being utilized as nanosensors. In this contribution, we introduce a method to prepare new class of polydiacetylene vesicles, containing metal oxide nanoparticle in the core. The incorporation of the metal oxide nanoparticles is expected to affect the dynamics of functional group and side chain, which should influence the optical properties of the polydiacetylene vesicles. The diacetylene monomer 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) and ZnO nanoparticles were used to prepare the hybrid vesicles. The weight ratios of the PCDA and ZnO were varied from 1:0, 1:1, 2:1, 1:2. The uv/vis absorption spectra of blue form of the hybrid vesicles shown in Figure 1 constitute of peaks at about 370 nm, 580 nm and 640 nm. The absorbance at 370 nm, which increases with ratio of the ZnO, confirms the incorporation of the metal oxide nanoparticles into the vesicles. The morphology of polydiacetylene vesicle and hybrid vesicle was investigated by utilizing atomic force microscopy (AFM). The AFM topography images shown in Figure 2 reveal that the vesicles exhibit spherical shape with diameters ranging from 100-300 nm. In addition, the diameter of the hybrid vesicles appears to be larger than that of the pure vesicles. The structure and dimension of the vesicles were also characterized by transmission electron microscopy and laser light scattering techniques. The colorimetric response of the hybrid vesicles to external stimuli, including temperature, pH and the addition of alcohol, was examined. We have found that the hybrid vesicles exhibit rather different optical behaviors compared to that of the pure vesicles.

References

1. A. Potisatityuenyong, G. Tumcharern, S.T. Dubas and M. Sukwattanasinitt, Layer-by-layer assembly of intact polydiacetylene vesicles with retained chromic properties, *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 45–51 (2006).
2. S. Okada, S. Peng, W. Spevak and d. Charych, Color and Chromism of Polydiacetylene Vesicles, *Acc. Chem. Res.*, 31, 229-239 (1998).
3. S.J. Kew and E.A.H. Hall, pH Response of Carboxy-Terminated Colorimetric Polydiacetylene Vesicles *Anal. Chem.* 78, 2231-2238 (2006).
4. Y. Su, Preparation of polydiacetylene/silica nanocomposite for use as a chemosensor, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 967-973 (2006).

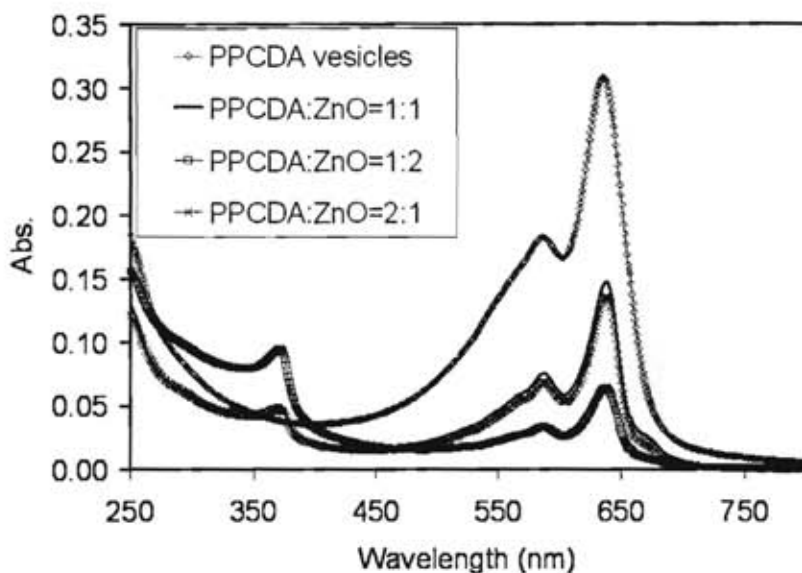


Figure 1 Absorbance spectra of blue form of PPCDA and PPCDA/ZnO hybrid vesicles

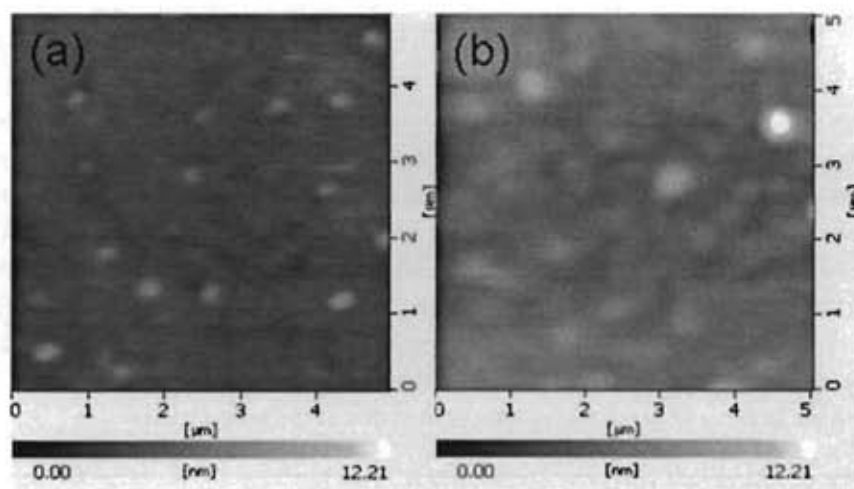


Figure 2 AFM topography images of (a) PPCDA vesicles and (b) PPCDA vesicles/ZnO nanohybrid (1:1)

Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites for Sensing Applications

Nopparat Rungruangviriva^{1,2}, Nisanart Traiphol^{1,2*}, Rutayapon Pota³ and Rakchart Traiphol^{3,4*}

¹RU of Advanced Ceramics, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

²RU of Advanced Ceramic and Polymeric Materials, National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

³Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

⁴NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

Corresponding Authors E-mails: Nisanart.T@chula.ac.th, Rakchart@nu.ac.th

Abstract

This contribution introduces a versatile method to prepare a new class of polydiacetylene(PDA) based material. ZnO nanoparticles are used as nano-substrates, which allow spontaneous assembling of diacetylene monomer, 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), on their surface. An irradiation of the organized assemblies by UV light results in PDA/ZnO nanocomposites, which exhibit a deep blue color. The colorimetric responses of the nanocomposites to external stimuli are rather different compared to those of the pure PDA vesicles. While the increase of temperature causes irreversible color transition of pure PDA vesicles at about 80 °C, the PDA/ZnO nanocomposites exhibit two-step reversible and irreversible thermochromisms. The first transition takes place reversibly at about 100 °C where the color changes from blue to purple. Further increasing temperature to 145 °C induces second color transition to red color, which occurs in an irreversible fashion. The colorimetric response of the nanocomposites to pH is also different from the behavior of pure PDA vesicles. While the increase of pH to about 8 causes color transition of pure PDA vesicles, the color transition of the nanocomposites occurs at much higher pH, about 12.6. The investigation by transmission electron microscopy detects highly organized PDA chains in the nanocomposites, which is probably responsible for the discrepancy of their colorimetric responses.

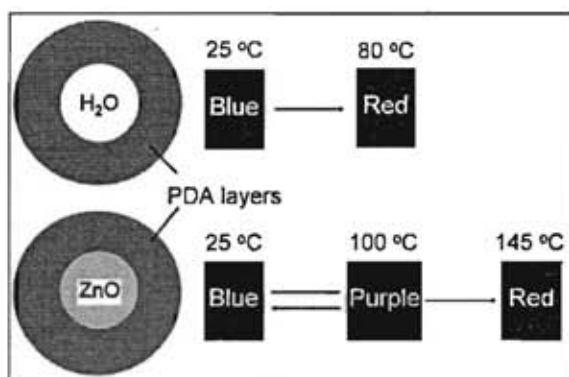


Figure 1 Schematic structure of (top) pure PDA vesicles and (bottom) PDA/ZnO nanocomposites and their colorimetric responses to temperature

Keywords: Polydiacetylene, Nanocomposites, Colorimetric sensors, Reversible thermochromism

ประวัตินักวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นิสานถ ไตรผล

Nisanart Traiphol, Ph.D.

Assistant Professor

Department of Materials Science

Faculty of Science, Chulalongkorn University

Bangkok 10330, Thailand

Tel: (662) 02 2185541 Fax: 02 2185561

E-mail: Nisanart.T@chula.ac.th, nisanartn@hotmail.com

Education:

B.S. Materials Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand, 1996

M.S. Ceramic Engineering, Clemson University, Clemson, SC, USA, 1999

Ph.D. Ceramic Engineering, Missouri University of Science and Technology (Formerly the University of Missouri-Rolla), Rolla, MO, USA, 2004

Research Interests:

- Aqueous processing
- Polymer-ceramic composites
- Polymeric dispersants
- Dispersion of colloids and nanoparticles
- Adsorption of polymers on inorganic surfaces

Publications:

1. Nisanart Traiphol*, Surachet Toommee, Metha Rutnakornpituk, Supatra Jinawath, "Improvement of dispersion and stability of fine titanium dioxides in silicone fluid using poly(ethylene oxide-b-dimethylsiloxane-b-ethylene oxide) triblock copolymer: Effects of dispersant structure and concentration," submitted to *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (impact factor 2.130)
2. Suntree Sangjan, Nisanart Traiphol*, Rakchart Traiphol*, "Influences of Poly[(styrene)_x-stat-(chloromethylstyrene)_y]_ns Additives on Dewetting Behaviors of Polystyrene Thin Films: Effects of Polar Group Ratio and Film Thickness," submitted to *Thin Solid Films* (impact factor 1.909)

3. Nisanart Traiphol*, Nopparat Rungruangviriyaya, Ruttayapon Potai, Rakchart Traiphol, "Stable polydiacetylene/ZnO nanocomposites with two-steps reversible and irreversible thermochromism: The influence of strong surface anchoring," *Journal of Colloids and Interface Science*, 356 (2011) 481-489. (impact factor 3.066)
4. Nopparat Rungruangviriyaya and Nisanart Traiphol* "Versatile Route for Preparation of Polydiacetylene/ZnO Nanocomposites and Their Colorimetric Response to pH and Ethanol," *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 20, no. 2, pp. 35-41, 2010.
5. Nisanart Traiphol*, Rudeerat Suntako and Kasama Chanthornthip "Roles of Polymeric Dispersant Charge Density on Lead Zirconate Titanate Aqueous Processing," *Ceramics International*, 36 (2010) 2011-2262. (impact factor 1.471)
6. Suntree Sangjan, Nisanart Traiphol*, Rakchart Traiphol "Improvement of ultrathin polystyrene film stability by addition of poly(styrene-*stat*-chloromethylstyrene) copolymer: An Atomic Force Microscopy study," *Thin Solid Films* 518 (2010) 4879-4883. (impact factor 1.909)
7. Rudeerat Suntako, Pitak Laoratanakul and Nisanart Traiphol*, "Effects of dispersant concentration and pH on properties of lead zirconate titanate aqueous suspension," *Ceramics International*, Vol. 35, pp. 1227-1233 (2009). (impact factor 1.471)
8. Takeshi Kondo, Tatsuya Aoki, Nisanart Traiphol, Yoshiyuki Seki, Hiroyuki Enta, Shigeyuki Seki, Meihan Wang, Takayuki Uchida, Riko Ozao and Yutaka Sawada, "Greener Spray CVD Process with Water Solution to Fabricate Transparent IR-Shielding Films on Glass Windows," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 33 (4) pp.1355-1357 (2008)
9. N. Pangpaiboon, W. Bunjongpru, O. Treetavesak, J. Nukaew and N. Traiphol, "Properties of aluminum oxynitride (AlON) thin film grown by reactive RF magnetron sputtering," *วารสารวิจัย มช.* Vol. 13 no. 6, pp. 755-758 (2008).
10. S. Toommee, N. Traiphol*, M. Rutnakornpituk and R. Traiphol, "Dispersion of titanium dioxide nanoparticles in silicone oils using poly(ethylene glycol-B-dimethylsiloxane-B- ethylene glycol) triblock copolymer as dispersants," *วารสารวิจัย มช.* Vol. 13 no. 6, pp. 750-754 (2008).
11. N. Traiphol*, "Effects of ball milling time and dispersant concentration on properties of a lead zirconate titanate aqueous suspension for tape casting," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 8, No. 2, pp. 137-141 (2007). (impact factor 0.481)