

การหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน
หลายชั้นโดยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตริก

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF pKa
OF POLYANILINE MULTILAYER THIN FILMS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

การหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน
หลายชั้นโดยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตริก

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF pKa
OF POLYANILINE MULTILAYER THIN FILMS



ณัฐวร ชุณหพันธ์
ปวรรัตน์ ไกรณรา
พิมพ์ชนก โสชัย
วิรตี ภั้งคานนท์

b. 12882665
l.

เลขที่.....
ทะเบียน 149438
เดือน ปี 8 ส.ค. 2561

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF pKa OF POLYANILINE MULTILAYER THIN FILMS



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน
หลายชั้นโดยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตริก
Spectrophotometric Determination of pKa of Polyaniline
Multilayer Thin Films

ชื่อนักศึกษา

นายณัฐวร ชุณหพันธ์ รหัสนักศึกษา 55050652
นางสาวปวรัตน์ ไกรณรา รหัสนักศึกษา 55050727
นางสาวพิมพ์ชนก โถชัย รหัสนักศึกษา 55050751
นางสาววิรตี ภั้งคานนท์ รหัสนักศึกษา 55050804

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2558

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.เอกรัฐ เดชศรี

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
(เคมีอุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.กิตติมนต์ จิระกิตติดุสย ประธานกรรมการ	
ดร.ณวสิทธิ์ โชติแสง กรรมการ	
ดร.เอกรัฐ เดชศรี กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีนหลายชั้นโดยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมตริก		
ชื่อนักศึกษา	นายณัฐวร	ชุมพพันธ์	รหัสนักศึกษา 55050652
	นางสาวปวรรัตน์	ไกรณรา	รหัสนักศึกษา 55050727
	นางสาวพิมพ์ชนก	ไถชัย	รหัสนักศึกษา 55050751
	นางสาววิรตี	กังคานนท์	รหัสนักศึกษา 55050804
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์		
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)		
ปีการศึกษา	2558		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.เอกรัฐ เดชศรี		

บทคัดย่อ

พอลิอะนิลีนที่มีคุณสมบัติละลายน้ำ สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค โดยใช้พอลิไซเตียมสไตรีนซัลโฟเนต ซึ่งความเข้มข้นของพอลิไซเตียมสไตรีนซัลโฟเนตที่แตกต่างกันนั้น มีผลต่อประสิทธิภาพการละลายของพอลิอะนิลีนอย่างมาก โดยอะนิลีนมอนอเมอร์สามารถที่จะเกิดการดูดซับอย่างสมบูรณ์ลงบนประจุลบของหมู่ฟังก์ชันซัลฟูนิคของพอลิไซเตียมสไตรีนซัลโฟเนตโดยผ่านปฏิกิริยาทางไฟฟ้าสถิตในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันจากการศึกษาพบว่า พอลิไซเตียมสไตรีนซัลโฟเนตที่มีความเข้มข้นสูงกว่า 3 มิลลิโมลาร์ สามารถทำให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัวได้ดี ภายใต้การใช้อะนิลีนมอนอเมอร์ที่มีความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ และแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตที่มีความเข้มข้น 5 มิลลิโมลาร์ ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีนหลายชั้นนั้นได้ใช้เทคนิคการขึ้นรูปแบบขั้นต่อขั้น โดยแผ่นฟิล์มที่สร้างได้จะเป็นแผ่นฟิล์มที่มีเสถียรภาพ อันเนื่องมาจากรูปแบบการตีโปรโตเนตของพอลิอะนิลีน ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการทำพีเอชเซ็นเซอร์ แผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีนสามารถแสดงการเปลี่ยนแปลงของสีได้อย่างชัดเจน ในช่วงพีเอช 1 ถึง 12 จากเขียวเป็นสีน้ำเงินและสีม่วง ตามลำดับ โดยการหาค่าการรับรู้พีเอชของแผ่นฟิล์มสามารถทำได้โดยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงค่าการดูดกลืนแสง เมื่อทำการกำหนดค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงสูงสุดของแผ่นฟิล์ม ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะใช้แผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีนหลายชั้นสำหรับตรวจวัดค่าพีเอช เนื่องจากแผ่นฟิล์มมีค่าคงที่การแตกตัวของกรดอยู่ในช่วง 5.59

คำสำคัญ : การขึ้นรูปแบบขั้นต่อขั้น การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค ค่าคงที่การแตกตัวของกรดพอลิอะนิลีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Spectrophotometric determination of pKa of polyaniline multilayer thin films
Students	Mr Nattawon chunhaphan student ID 55050652 Miss Pawonrat Krinara student ID 55050727 Miss Pimchanok Thochai student ID 55050751 Miss Viratee Pungkanon student ID 55050804
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)
Department	Chemistry
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2015
Advisor	Dr. Ekarat Detsri

Abstract

Water-soluble polyaniline was synthesized via the aqueous/organic interfacial polymerization method with PSS as a template. Using different concentration of PSS had a strong effect on the solubility efficiency of polyaniline. The aniline monomers can be absorbed completely through the electrostatic interaction onto the negatively charged sulfonic groups of PSS during the polymerization. The PSS with the concentration higher than 3 mM also displayed good dispersion when 10 mM of aniline monomer and 5 mM ammonium persulfate were used. The polyaniline multilayer films were successfully prepared via the Layer-by-Layer method and the obtained multilayer thin films were stable. They also showed a stable toward the deprotonated form of polyaniline, which make it a good candidate as the pH sensor. The polyaniline multilayer films show reversible color change in the pH region of 1 to 12, the strong color shift from green-blue-purple. The pH sensing can be monitored by observed the absorbance change when fixed wavelength or λ max of the sensing devices. It is possible to use the polyaniline multilayer films for pH sensing because the films have an apparent pKa around 5.59.

Keywords: Interfacial polymerization, Layer-by-Layer technique, pKa, Polyaniline

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความกรุณา ความช่วยเหลือและคำแนะนำจาก อาจารย์ ดร.เอกรัฐ เดชศรี อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ ซึ่งคอยให้คำปรึกษาดูแลอย่างใกล้ชิด ให้ความช่วยเหลือ และคำแนะนำที่ดีในการปรับปรุงข้อบกพร่องในการทำโครงการพิเศษจึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณ ดร.กิตติมนต์ จิระกิตติดุส และ ดร.ณวสิทธิ์ โชติแสง อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบโครงการพิเศษตลอดจนให้คำแนะนำและแนวทางแก้ไขในจุดบกพร่องของโครงการพิเศษให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือและแนะนำในการใช้อุปกรณ์เครื่องแก้วและสารเคมี รวมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการต่างๆ ซึ่งเป็นส่วนช่วยให้โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้

ขอขอบคุณ รุ่นพี่ และเพื่อนๆ สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยให้คำแนะนำและให้ความช่วยเหลือในการทำโครงการพิเศษนี้จนสำเร็จลุล่วงได้

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนในทุกๆด้านเสมอมา อีกทั้งยังเป็นกำลังใจและแรงผลักดันที่สำคัญ ส่งผลให้โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้อย่างสมบูรณ์

ณัฐวร ชุนหพันธ์

ปวรัตน์ ไกรณรา

พิมพ์ชนก โถชัย

วิรตี ภั้งคานนท์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
คำย่อ/สัญลักษณ์	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conductive polymer)	3
2.2 พอลิอะนิลีน (Polyaniline)	4
2.2.1 โครงสร้างพอลิอะนิลีน	4
2.2.2 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน	5
2.2.2.1 วิธีดีสเพอร์ชันพอลิเมอร์โรเซชัน (Dispersion polymerization).....	5
2.2.2.2 วิธีอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันแบบตรง (Direct emulsion polymerization).....	6
2.2.2.3 การพอลิเมอร์โรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization).....	8
2.3 เทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-Layer technique)	9
2.4 ค่าคงที่การแตกตัวของกรด (Acid dissociation constant)	11
2.4.1 วิธีการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa)	12
2.4.1.1 วิธีโพเทนชิโอเมทรี (Potentiometry)	12
2.4.1.2 วิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี (Spectrophotometry).....	14
2.4.1.3 วิธี Nuclear magnetic resonance	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	17
2.5.1 ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer)	17
2.5.2 ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer).....	19
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	19
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	24
3.1 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) ที่มีคุณสมบัติในการละลายน้ำ.....	24
3.1.1 สารเคมี	24
3.1.2 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิไซเตียม สไตรีนซัลโฟเนต (PSS).....	24
3.2 การศึกษาสภาวะต่างๆในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางด้วยเทคนิคการขึ้นรูป แบบชั้นต่อชั้น	27
3.2.1 สารเคมี	27
3.2.2 การเตรียมแผ่นกระจกให้มีคุณสมบัติชอบน้ำ.....	27
3.2.3 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิไซเตียม สไตรีนซัลโฟเนตที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง	28
3.2.4 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายไซเตียมคลอไรด์ ที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง	29
3.2.5 การศึกษาจำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS.....	30
3.3 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ด้วยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริก	31
3.3.1 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรด ของสารละลาย PANI-PSS	31
3.3.2 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรด ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS.....	32
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	34
4.1 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) โดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่าง วิภาค (Interfacial polymerization)	34

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต (PSS) เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการละลายน้ำของพอลิอะนิลีน.....	35
4.1.2 ผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบพอลิอะนิลีน (PANI-PSS).....	37
4.2 การศึกษาสภาวะต่างๆในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-Layer technique).....	38
4.2.1 ผลจากการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต (PSS) ที่ใช้ในการสร้างแผ่นฟิล์มบาง	39
4.2.2 ผลจากการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ที่ใช้ในการสร้างแผ่นฟิล์มบาง	40
4.2.3 ศึกษาผลของจำนวนชั้นที่ใช้ในการสร้างฟิล์ม.....	41
4.3 การศึกษาหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS	42
4.3.1 ผลของการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย PANI-PSS ที่ pH ต่างๆ ...	42
4.3.2 ผลของการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS	45
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	51
5.1 สรุปผลการวิจัย	51
5.2 ข้อเสนอแนะ	52
เอกสารอ้างอิง	53
ภาคผนวก.....	57
ภาคผนวก ก การเตรียมสารละลาย	58
ภาคผนวก ข ผลการทดลอง.....	61
ภาคผนวก ค ประวัติผู้วิจัย	75

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ชื่อ IUPAC ของอนุพันธ์ของ Isonipecotamide และค่า pKa	13
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน	24
3.2 อัตราส่วนสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน	25
3.3 เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของสารละลายพอลิอะนิลีน	27
3.4 สารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน	27
4.1 โครงสร้างของสารต่างๆ ในปฏิกิริยา Interfacial polymerization.....	35
4.2 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ PANI-PSS	37
4.3 แสดงหมู่ฟังก์ชันของ PSS และ PANI-PSS	38
4.4 สภาวะที่ดีที่สุดที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางของ PANI-PSS	42
4.5 ผลการหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบางที่จำนวนชั้น 3, 5, 7 และ 9	48
4.6 เปรียบเทียบค่าคงที่การแตกตัวของกรด ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้นต่างๆ	49
4.7 แสดงค่า pKa ของฟิล์ม PANI เมื่อเติมหมู่แทนที่ที่แตกต่างกัน ที่ 22 °C	49
5.1 สรุปผลการวิเคราะห์หาค่า pKa ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง และแผ่นฟิล์มบางของ PANI-PSS	52

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ผู้ค้นพบพอลิเมอร์นำไฟฟ้า	3
2.2 โครงสร้างเคมีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดต่างๆ	4
2.3 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบต่างๆ	5
2.4 การสร้างฟิล์มบางด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น	9
2.5 โครงสร้างของ Phenacyl	13
2.6 ส่วนประกอบของเครื่อง UV-Vis Spectrophotometer	17
3.1 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่มีคุณสมบัติในการละลายน้ำ.....	26
3.2 การเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาคของพอลิอะนิลีนกับ โพลีโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต ที่อุณหภูมิ 4 °c 24 ชั่วโมง.....	26
3.3 การเตรียมแผ่นกระจกให้มีคุณสมบัติชอบน้ำ.....	28
3.4 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลาย PSS ที่ใช้ในการขึ้นรูป แผ่นฟิล์มบาง PANI	29
3.5 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของเกลือ NaCl ที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์ม.....	30
3.6 การศึกษาจำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS	31
3.7 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลาย PANI-PSS	32
3.8 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS	33
4.1 การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาคในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน	34
4.2 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย PANI-PSS ที่ความเข้มข้นต่างๆ	36
4.3 สเปกตรัม FTIR ของ PSS และ PANI-PSS.....	37
4.4 ค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความเข้มข้นต่างๆ	39
4.5 ค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่โซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นต่างๆ.....	40
4.6 แสดงการเติมโซเดียมคลอไรด์ลงในสารละลาย PANI-PSS.....	41
4.7 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มที่มีจำนวนชั้นที่แตกต่างกัน	41
4.8 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย PANI-PSS ที่ pH แตกต่างกัน	43
4.9 การเกิดปฏิกิริยาของพอลิอะนิลีนในรูปของเกลือเอ็มเมอรัลดีนและเบสเอ็มเมอรัลดีน	43
4.10 การหาค่า pKa ของสารละลาย PANI-PSS ด้วยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ.....	44
4.11 การหาค่า pKa ของสารละลาย PANI-PSS ด้วยวิธีการหาความสัมพันธ์ จากสมการเส้นตรง.....	45
4.12 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม PANI-PSS ความหนา 1 ชั้น ที่ pH แตกต่างกัน	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูล (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 1 ชั้น ด้วยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ.....	47
4.14 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 1 ชั้น ด้วยวิธีการหาความสัมพันธ์ จากสมการเส้นตรง.....	47



คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
PANI	พอลิอะนิลีน
PANI-PSS	สารประกอบพอลิอะนิลีนและโพลีโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต
PSS	โพลีโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต
PDADMAC	พอลิไดแอลลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์
APS	แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต
DI water	น้ำปราศจากไอออน
pKa	ค่าคงที่การแตกตัวของกรด
M	โมลาร์
mM	มิลลิโมลาร์
ml	มิลลิลิตร
cm ⁻¹	ลูกบาศก์เซนติเมตร
nm	นาโนเมตร
°C	องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พอลิอะนิลีน (PANI) [1] เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษา และนำไปใช้ประโยชน์มากที่สุดชนิดหนึ่ง เนื่องจากมีคุณสมบัติเด่นคือสังเคราะห์ได้ง่ายทั้งวิธีทางเคมี และเคมีไฟฟ้า ราคาถูก ทนต่อสภาพแวดล้อมได้ดี มีลักษณะเฉพาะที่พิเศษคือมีโครงสร้างทางเคมี ที่หลากหลายถึง 6 โครงสร้างที่เกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ และปฏิกิริยากรด-เบส อีกทั้งแต่ละโครงสร้างยังแสดงสีที่แตกต่างกันอย่างชัดเจน ยกตัวอย่างเช่น โครงสร้างเกลือเอ็มเมอราติน (ES) มีสีเขียว, เอ็มเมอราตินเบส (EB) มีสีน้ำเงิน, เพอร์นิกรานิลีน (Pernigraniline) มีสีม่วง และลูโคเอ็มเมอราติน (LM) มีสีเหลือง เป็นต้น แต่ข้อจำกัดของการนำพอลิอะนิลีนไปใช้ก็คือ ความสามารถในการละลายที่ต่ำ งานวิจัยนี้จึงได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนให้มีคุณสมบัติในการละลายน้ำ ด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization) [2] ซึ่งเป็นการเกิดพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีนโดยอาศัยความแตกต่างระหว่างวัฏภาค 2 วัฏภาค คือ ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic phase) และ ชั้นน้ำ (Aqueous phase) ในการทดลองได้มีการเหนี่ยวนำให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัวในน้ำ โดยการใช้พอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต (PSS) เกิดเป็นสารประกอบ PANI-PSS ขึ้น และได้มีการนำไปขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-Layer technique) [3] ดังนั้นคุณสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งของพอลิอะนิลีนที่ควรทราบ คือ ค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pK_a)

ค่าคงที่การแตกตัวของกรด เป็นตัวบอกระดับของโมเลกุลที่แตกตัวเป็นไอออนในสารละลายที่ค่าพีเอชแตกต่างกัน และเป็นตัวแปรทางเคมีที่สำคัญตัวหนึ่ง ที่บอกคุณสมบัติทางเคมี, ทางกายภาพ และทางชีวภาพของสารต่างๆในธรรมชาติ [4] ซึ่งในปัจจุบันค่า pK_a เป็นที่ยอมรับและใช้กันอย่างแพร่หลายในการศึกษาพฤติกรรมของสารเคมีต่างๆ [5] วิธีการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดมีอยู่ 2 วิธี หลักๆ คือ วิธีโพเทนชิโอเมตริก (Potentiometric method) และวิธีทางสเปกโทรโฟโตเมตริก (Spectrophotometric method) [6] ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีทางสเปกโทรโฟโตเมตริกในการวิเคราะห์หาค่า pK_a

จากงานวิจัยของ Erika Pringsheim และคณะ [7] ได้ทำการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีนเพื่อประยุกต์ใช้ในการทำพีเอชเซนเซอร์ โดยนำอะนิลีนมอนอเมอร์ ที่ถูกแทนที่ด้วยหมู่ฟังก์ชันต่างๆ มาทำการพอลิเมอไรเซชันด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค และทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มบาง พบว่าค่าคงที่การแตกตัวของกรดของพอลิอะนิลีน ที่ถูกแทนที่ด้วยหมู่ฟังก์ชันต่างๆ มีค่าแตกต่างกัน ซึ่งเป็นผลมาจากหมู่ฟังก์ชันแทนที่นั้นๆ ดังนั้นในงานวิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาว่าสารประกอบ PANI-PSS ที่ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้นนั้น จะมีค่าคงที่การแตกตัวของกรด แตกต่างไปจากงานวิจัยดังกล่าวหรือไม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่มีคุณสมบัติในการละลายน้ำได้ โดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค
- 2) เพื่อขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางของพอลิอะนิลีน โดยใช้เทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น
- 3) เพื่อศึกษาหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายและฟิล์มบางบาง PANI-PSS ที่ค่าพีเอชต่างๆ โดยใช้เทคนิคสเปคโตรโฟโตเมตริก

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ศึกษาความเข้มข้นของพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนให้มีคุณสมบัติการละลายน้ำ
- 2) ศึกษาสภาวะที่เหมาะสม ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS
- 3) ศึกษาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ค่าพีเอชต่างๆ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

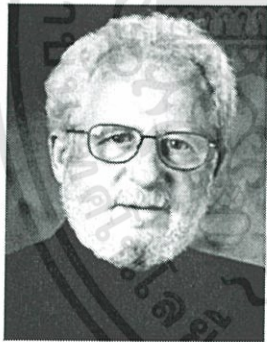
- 1) ทราบความเข้มข้นของพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนให้มีคุณสมบัติการละลายน้ำ
- 2) ทราบสภาวะที่เหมาะสม ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS
- 3) ทราบค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ค่าพีเอชต่างๆ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Conductive polymer)

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าถูกค้นพบเมื่อปี พ.ศ. 2519 โดย ศาสตราจารย์อลัน เจ ฮีเกอร์ (Alan J. Heeger), ศาสตราจารย์อลัน จี แมคไดอาร์มิด (Alan G. MacDiarmid) และศาสตราจารย์ฮิเดกิ ชิรากาวา (Hideki Shirakawa) จากการร่วมกันศึกษาและค้นพบการสังเคราะห์พอลิอะเซทิลีนผลึก (Crystalline polyacetylene) ที่มีค่าการนำไฟฟ้าเทียบเท่าโลหะ ซึ่งทำให้นักวิทยาศาสตร์ทั้งสามท่านนี้ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมีร่วมกัน ในปี พ.ศ. 2543 และทำให้เกิดการตื่นตัวขึ้นในกลุ่มของนักวิทยาศาสตร์จำนวนมาก ทำให้มีความพยายามที่จะสังเคราะห์พอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดใหม่ๆ ให้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าในศตวรรษที่ 21 โลกกำลังเปลี่ยนจากศตวรรษของฟิสิกส์ไปสู่ศตวรรษของเคมี และนำอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำที่มีอยู่ในโลกไปสู่ยุคอุตสาหกรรมใหม่ ซึ่งไม่มีใครเคยคิดมาก่อนเลยว่าอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าจะมาจากสารอินทรีย์ [1]



Alan J. Heeger



Alan G. MacDiarmid




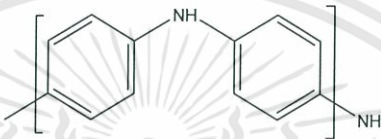
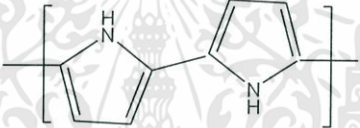
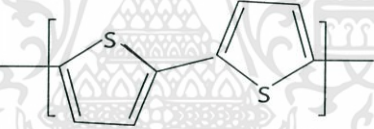
Hideki Shirakawa

รูปที่ 2.1 ผู้ค้นพบพอลิเมอร์นำไฟฟ้า [1]

ที่พอลิเมอร์สามารถนำไฟฟ้าได้นั้น เนื่องจากมีโครงสร้างทางเคมีแบบไพคอนจูเกต (π -conjugated polymer) ที่ในสายโซ่ ประกอบด้วยพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ซึ่งเป็นอะตอมของคาร์บอนต่อกัน อยู่ด้วยพันธะคู่สลับกับพันธะเดี่ยวหรือมีวงแหวนอะโรมาติก (Aromatic ring) หรือมีอะตอมของธาตุไนโตรเจนและกำมะถันอยู่ในวงแหวน ทำให้พอลิเมอร์กลุ่มนี้มีคุณสมบัติในการกระจายอิเล็กตรอนได้ดี การทำให้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าได้ เรียกว่า การโด๊ป (Doping process) จะอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction reaction) หรือปฏิกิริยาการเติมโปรตอน (Protonation) ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ ซึ่งพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีการศึกษากันมากได้แก่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พอลิอะเซทิลีน (Polyacetylene), พอลิอะนิลีน (Polyaniline), พอลิไพโรล (Polypyrrole) และ พอลิไทโอฟีน (Polythiophene) ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.2

ชื่อทางเคมี	สูตรโครงสร้าง	ค่าการนำไฟฟ้า (Siemens/cm)
Polyacetylene		10,000
Polyaniline		200
Polypyrrole		500 - 7,500
Polythiophene		1,000

รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดต่างๆ [8]

2.2 พอลิอะนิลีน (Polyaniline)

พอลิอะนิลีนเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่ง ถูกค้นพบเมื่อประมาณ ค.ศ.1862 โดย Alan MacDiarmid เป็นผู้ค้นพบคนแรก สามารถนำไฟฟ้าได้ดีเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ตัวอื่นๆ ซึ่งในการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากอะนิลีนมอนอเมอร์นั้น สามารถทำได้ง่ายและใช้ต้นทุนไม่สูง จึงทำให้พอลิอะนิลีนเป็นที่สนใจอย่างมากในบรรดานักวิทยาศาสตร์ [9]

2.2.1 โครงสร้างพอลิอะนิลีน

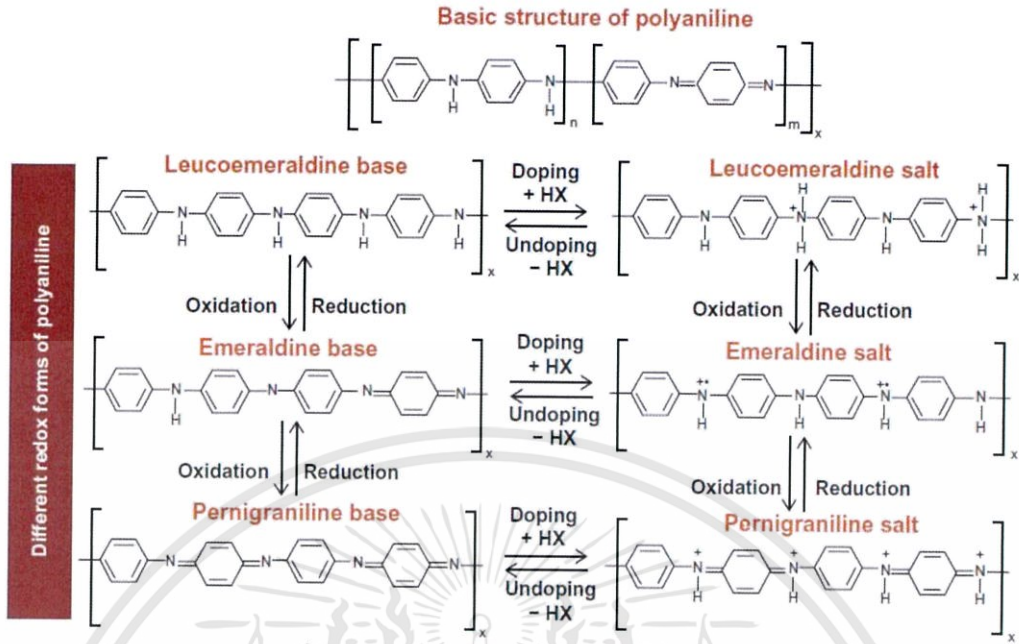
โครงสร้างของพอลิอะนิลีนนั้น มี 3 โครงสร้างหลักๆ [9] คือ

1. Leucoemeraldine มีสูตรโครงสร้าง คือ $(C_6H_4NH)_n$
2. Emeraldine มีสูตรโครงสร้าง คือ $[(C_6H_4NH)_2(C_6H_4N)]_n$
3. Pernigraniline มีสูตรโครงสร้าง คือ $(C_6H_3N)_n$

แต่ด้วยคุณสมบัติพิเศษของพอลิอะนิลีน เมื่อเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ โครงสร้างจะมีการ

เปลี่ยนแปลงได้ถึง 6 รูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอะนิลีนแบบต่างๆ

จากรูปที่ 2.3 เป็นการอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิอะนิลีน จะเห็นว่าโครงสร้างหลัก 3 รูปแบบของพอลิอะนิลีน คือ เอ็มเมอราดินเบส, ลิวโคเอ็มเมอราดินเบส และเพอร์นิกรานิลีนเบส ซึ่งทั้ง 3 รูปแบบนี้ไม่นำไฟฟ้า แต่เมื่อมีการโด๊ป (Dope) กรดเข้าไป พบว่า โครงสร้างทั้ง 3 เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นเอ็มเมอราดินซอลท์, ลิวโคเอ็มเมอราดินซอลท์และเพอร์นิกรานิลีนซอลท์ ซึ่งเฉพาะเอ็มเมอราดินซอลท์เท่านั้นที่มีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ ทั้งนี้พอลิอะนิลีนสามารถเปลี่ยนโครงสร้างกลับไปมาได้ ซึ่งในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไม่เพียงแต่การเกิดแลกเปลี่ยนไอออน (Ion) เท่านั้น แต่ยังเกิดการแลกเปลี่ยนโปรตอน เมื่ออยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ได้อีกด้วย [10]

2.2.2 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนสามารถทำได้ง่ายและใช้ต้นทุนต่ำ อีกทั้งยังมีความเสถียรต่อสภาวะแวดล้อม ทำให้เป็นที่สนใจในการพัฒนาวิธีสังเคราะห์ เพื่อให้เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้ ซึ่งวิธีที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนนั้น มีอยู่ 3 วิธีหลักๆ คือ

1. วิธีติสเปอร์ชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Dispersion polymerization)
2. วิธีอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันแบบตรง (Direct emulsion polymerization)
3. การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างภูมิภาค (Interfacial polymerization)

2.2.2.1 วิธีติสเปอร์ชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (Dispersion polymerization)

เป็นวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนแบบกระจาย โดยมีการเติมสารเพิ่มความเสถียร (Stabilizer) ลงไปในสารละลายที่ใช้สังเคราะห์ ซึ่งสารเพิ่มความเสถียรนี้มักเป็นพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่ละลายได้ในน้ำและเกิดการดูดซับทางกายภาพ (Physical adsorption) หรือทางเคมี (Chemical graft) บนพอลิอะนิลีนที่จะทำการสังเคราะห์และกำลังจะรวมตัวกันเป็นตะกอน โดยสารตัวนี้ไม่ทำปฏิกิริยาใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพิ่มความเสถียรนี้ จะดูดซับให้พอลิอะนิลีนกระจายอยู่ได้ในสารละลายแล้วเกิดเป็นคอลลอยด์ ซึ่งขนาดอนุภาคของพอลิอะนิลีนจะอยู่ในระดับไมครอน, ซับไมครอน หรือนาโนเมตร ก็จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารเพิ่มความเสถียรและสภาวะในการสังเคราะห์ โดยสารเพิ่มความเสถียรที่มีการใช้ในการเตรียมคอลลอยด์ของพอลิอะนิลีนนั้นมีหลากหลายชนิด [11] เช่น Poly(vinyl alcohol) (PVA) [12], [13], Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) [14] และมีการใช้ Poly(styrenesulfonic acid) (PSSA) [15], [16] และ Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) (PMAS) [17], [18] ที่เป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิกซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งสารเพิ่มความเสถียรและสารโด้บในตัวเดียวกัน

จากงานวิจัยของ J. Bhadra และ D. Sarkar [19] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนในระดับนาโนรูปร่างแบบแท่ง (Polyanilinenanorod) ด้วยวิธีดีสเพอร์ชันพอลิเมอร์โรเซชัน โดยทำให้พอลิอะนิลีนกระจายตัวอยู่ในพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ในการทดลองเริ่มด้วยการเติมอะนิลีนมอนอเมอร์และสารละลายพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ลงในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปละลายด้วยน้ำกลั่นแล้วทำการปั่นกวนภายใต้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แล้วค่อยๆหยดแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตลงไป เก็บสารไว้ที่อุณหภูมิ -5 องศาเซลเซียส เมื่อเวลาผ่านไปไม่กี่ชั่วโมง จะเห็นการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลายเป็นสีฟ้าเขียวและทำการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มโดยใช้เทคนิค Spin coating ลงบนแผ่นกระจกทั้งให้แห้งแล้วล้างแผ่นฟิล์มด้วยเมทานอลและน้ำกลั่น ทั้งให้แห้งอีกครั้ง จะได้แท่งขนาดนาโนที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 100-500 นาโนเมตร และมีความยาวเพียงไม่กี่นาโนเมตร

จากงานวิจัยของ Zuzana Rozlívková และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและเสถียรภาพของแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีนที่เตรียมบนซิลิกอนและทอง ในการทดลองจะทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีดีสเพอร์ชันพอลิเมอร์โรเซชัน โดยอะนิลีนไฮโดรคลอไรด์จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ซึ่งเอเจนต์ จากนั้นเติม Poly(N-vinylpyrrolidone) ลงไปในสารละลาย พอลิอะนิลีนจะกระจายตัวเป็นคอลลอยด์และไม่ตกตะกอน แล้วนำสารละลายที่ได้ไปสร้างเป็นแผ่นฟิล์มบาง โดยแช่แผ่นกระจกลงในคอลลอยด์ของพอลิอะนิลีน จากนั้นนำแผ่นฟิล์มบางไปทดสอบลักษณะ พบว่าฟิล์มดังกล่าวมีความหนา 34 นาโนเมตร ซึ่งบางกว่าฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น และยังทนความร้อนได้สูง ส่วนความแตกต่างระหว่างแผ่นฟิล์มบางที่เตรียมบนซิลิกอนและทองนั้น พบว่า ฟิล์มบางที่เตรียมบนซิลิกอนจะมีเสถียรภาพดีกว่าและมีการต้านทานการเสื่อมสภาพดีกว่าฟิล์มบางที่เตรียมบนทอง

2.2.2.2 วิธีอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชัน (Direct emulsion polymerization)

เป็นวิธีการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่ต้องมีตัวกลาง โดยมอนอเมอร์อะนิลีนจะกระจายตัวอยู่ในสารละลายผสมของน้ำกับตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วน้อย (เช่น Xylene, Chloroform และ Toluene) ที่ประกอบไปด้วยกรดและสารออกซิเดนต์ เกิดเป็นอิมัลชันที่เสถียร เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากเกิดโครงสร้างแบบไมเซลล์ขึ้น (Micellar solution) ซึ่งโครงสร้างแบบนี้เกิดจากการเติม สารลดแรงตึงผิวลงไป โดยสารลดแรงตึงผิวที่ใช้นั้นมีทั้งชนิดไอออนลบ ไอออนบวก และไม่มีประจุ การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนแบบอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันจะเกิดภายในไมเซลล์ ดังนั้น ขนาดของอนุภาคจึงถูกควบคุมด้วยขนาดของไมเซลล์ในอิมัลชัน ซึ่งขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ชนิดของระบบ ตัวกลางและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว [11]

จากงานวิจัยของ Salma Bilal และคณะ [21] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่มีความสามารถในการละลายสูงและมีคุณสมบัติในการนำไฟฟ้าที่ดี โดยการทดลองจะใช้ Dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) เป็นตัวออกซิเดนต์ โดยเติม DBSA ลงในคลอโรฟอร์ม ภายใต้สภาวะการปั่นกววน จากนั้นทำการเติมอะนิลีนมอนอเมอร์ กรดซัลฟูริก และแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ลงไปในสารละลาย สังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงของสารละลายจะเห็นอิมัลชันสีขาวเริ่มก่อตัวขึ้น ทำการปั่นกววนต่อไปที่อุณหภูมิห้อง สารละลายที่อยู่ในขวดจะเปลี่ยนเป็นสีเขียวหลังจาก 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการแยกสารละลายผลสมออกจากกันโดยใช้กรวยแยก แล้วทำการล้างชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ด้วยน้ำกลั่นและเติมอะซิโตนลงไปเพื่อให้พอลิอะนิลีนตกตะกอนออกมา จากนั้นนำตะกอนไปกรองแบบลดความดันแล้วล้างตะกอนด้วยอะซิโตนและนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ผลที่ได้ปรากฏว่า พอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้นั้น มีความสามารถในการละลายสูง ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่ดีและมีเสถียรภาพทางความร้อน

จากงานวิจัยของ Yanmin Wang และคณะ [22] ได้ทำการสังเคราะห์เส้นใยพอลิอะนิลีนในระดับนาโนด้วยวิธีอิมัลชันพอลิเมอร์โรเซชันโดยปราศจากสารลดแรงตึงผิว ซึ่งในงานวิจัยนี้จะแบ่งการสังเคราะห์เป็น 2 แบบ แบบแรกคือ การเตรียมพอลิอะนิลีนที่มีการโด๊ปด้วยกรดฟลูมาริก ในการทดลองจะเติมกรดฟอร์มิกลงไปในน้ำกลั่นภายใต้การปั่นกววน เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมอะนิลีนมอนอเมอร์ลงไป ปั่นกววนอีก 30 นาที แล้วค่อยๆหยดสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตลงไป ปฏิกริยาพอลิเมอร์โรเซชันจะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะการปั่นกววนที่อุณหภูมิห้อง ทำการกรองด้วยกรวยกรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนตะกอนไม่มีสี และในขั้นตอนสุดท้าย นำตะกอนไปอบให้แห้งในเตาอบแบบลดความดันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แบบที่สองคือ การเตรียมพอลิอะนิลีนโดยไม่มีโด๊ปสารเข้าไป พอลิอะนิลีนที่เตรียมภายใต้สภาวะที่เหมาะสมจะถูกนำไปเติมลงในสารละลายแอมโมเนียแล้วทำการ Sonicate เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปกรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งตะกอนไม่มีสี แล้วนำไปอบให้แห้งด้วยเตาอบแบบลดความดันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการทดลองการสังเคราะห์เส้นใยพอลิอะนิลีนในระดับนาโนทั้ง 2 แบบนั้น จะเห็นว่า ลักษณะของเส้นใยนาโนพอลิอะนิลีนที่มีการโด๊ปด้วยกรดฟลูมาริก จะมีความหนาแน่นมาก จึงทำให้มีความสามารถในการละลายที่ดี มีความเป็นผลึกสูง มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี แต่พอลิอะนิลีนที่ไม่มีกรดฟลูมาริกเข้าไปนั้น จะเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค ทำให้ความสามารถในการละลายไม่ดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2.3 การพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization)

เป็นการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่มีข้อดี คือ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไม่สูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง ทำให้พอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูงและไม่เกิดการสลายตัว โดยหลักการของวิธีนี้คือ มอนอเมอร์จะแยกอยู่คนละชั้นในสารละลายและจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นที่ระหว่างชั้นน้ำและชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ ขณะที่เกิดปฏิกิริยาควบแน่นพอลิเมอไรเซชันที่สร้างขึ้นระหว่างชั้นของสารละลายจะถูกดึงออกมาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างต่อเนื่อง [23]

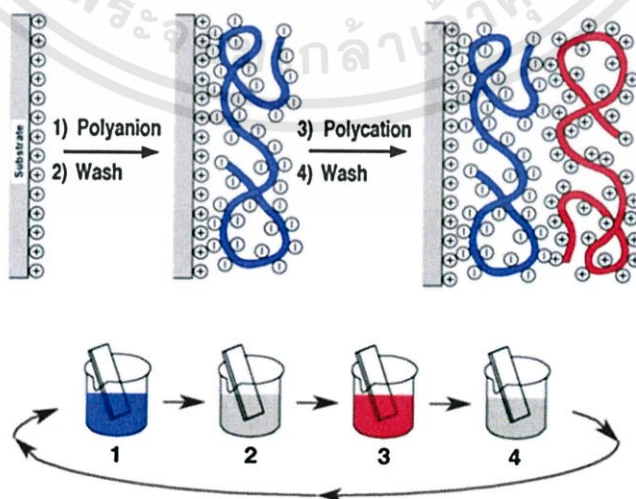
จากงานวิจัยของ Ekarat Detsri และ Stephan Thierry Dubas [2] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค โดยใช้พอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต (PSS) เป็นตัวเหนี่ยวนำให้พอลิอะนิลีนสามารถกระจายตัวในน้ำได้ ในการทดลองจะทำการเตรียมสาร 2 ส่วน คือ ส่วนของชั้นน้ำและส่วนของชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ ในส่วนของชั้นน้ำจะประกอบด้วย แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตในตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริก สารละลายพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต และน้ำกลั่น ส่วนของชั้นตัวทำละลายอินทรีย์คือ อะนิลีนมอนอเมอร์ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำสารทั้ง 2 ส่วนมารวมกัน แล้วเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ จากการทดลองเมื่อนำพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ไปสร้างเป็นแผ่นฟิล์มบางพบว่า อัตราส่วนความเข้มข้นของพอลิอะนิลีนกับพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนตเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งชี้ให้เห็นว่าความเข้มข้นของพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนตที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาคนั้น ต้องเลือกใช้ความเข้มข้นให้เหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้

จากงานวิจัยของ Fanxin Zeng และคณะ [24] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่มีโครงสร้างในระดับนาโนด้วยสารออกซิเดนต์ โดยใช้วิธีการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค ในการทดลองเริ่มจากการเตรียมสารละลายในชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ด้วยการละลายอะนิลีนมอนอเมอร์ในคลอโรฟอร์ม จากนั้นทำการเตรียมสารละลายในชั้นน้ำ โดยการละลาย APS, APS/FeCl₃ (อัตราส่วน 2:1) และใน APS/K₂CrO₇ (อัตราส่วน 1:1) ในกรดไฮโดรคลอริก จากนั้นนำสารละลายชั้นตัวทำละลายอินทรีย์และชั้นน้ำมาผสมกันในอัตราส่วน 4:1, 1:3 และ 2:1 (Aniline : APS, Aniline : APS/FeCl₃ และ Aniline : APS/K₂CrO₇) ตามลำดับ ทั้งไว้ 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จะเห็นตะกอนเกิดขึ้น ทำการกรองแล้วล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะสุญญากาศ จากผลการสังเคราะห์ เมื่อนำพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ทุกแบบไปศึกษาโครงสร้างด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) พบว่า PANI-APS/K₂CrO₇ มีลักษณะโครงสร้างคล้ายกลีบดอกไม้ ให้ค่าผลผลิตร้อยละ 57.35 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิอะนิลีนที่ใช้สารออกซิเดนต์ตัวอื่นในการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์จะเห็นว่า จะมีโครงสร้างขนาดใหญ่กว่าและมีค่าผลผลิตร้อยละต่ำกว่า ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า สารออกซิเดนต์ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนโดยใช้เทคนิคการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาคจะส่งผลต่อรูปร่างโครงสร้าง ขนาด และค่าผลผลิตร้อยละของพอลิอะนิลีน

2.3 เทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-Layer technique)

เทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น เป็นเทคนิคที่ใช้ในการสร้างฟิล์มบาง โดยเทคนิคนี้จะขึ้นอยู่กับแรงทางไฟฟ้าสถิตระหว่างโมเลกุลที่เรียงตรงข้ามกันในการสร้างชั้นฟิล์มและเพิ่มความหนาของสารเคลือบผิวโดยรวม ข้อได้เปรียบหลักของการใช้เทคนิคนี้ คือ สามารถสร้างฟิล์มที่มีความเสถียรสูง เพราะมีการจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบและสามารถควบคุมความหนา ขนาด และรูปร่างของอนุภาคให้อยู่ในระดับนาโนได้ เนื่องจากฟิล์มบางที่สร้างได้จากเทคนิคนี้มีความเสถียรสูง จึงยากที่จะกำจัดหรือทำให้หลุดจากซับสเตรท แต่มีสองวิธีที่สามารถกำจัดได้ คือ การนำฟิล์มไปจุ่มในสารละลายที่มีค่าพีเอชสูง เพราะจะทำให้ชั้นพอลิแคตไอออนและพอลิอะนิลีนถูกทำลาย ซึ่งเป็นตัวรักษาเสถียรภาพของฟิล์ม และการนำฟิล์มที่สร้างได้ไปสัมผัสกับสารละลายที่มีค่าความแรงของไอออนสูง เช่น สารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ภายใต้กระบวนการ Sonicate เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง [3] เทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้นมีข้อได้เปรียบกว่าวิธีการผลิตฟิล์มบางด้วยเทคนิคอื่นๆ คือ เป็นเทคนิคที่ทำได้ง่ายและมีราคาไม่แพง วัสดุที่สามารถนำมาใช้กับเทคนิคนี้มีความหลากหลาย เช่น อนุภาคนาโน พอลิเมอร์ที่มีประจุ โลหะ โมเลกุลทางชีววิทยา กลุ่มวัสดุดังกล่าวนี้มีคุณสมบัติว่องไวทางไฟฟ้า (Electro active) ทำให้นักวิจัยนำฟิล์มมาประยุกต์ใช้งานต่างๆ รวมถึงการเปลี่ยนสีของชั้นฟิล์ม (Electrochromism) การทำปฏิกิริยา การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า และการตรวจวัดทางชีวภาพ (Bio sensing) เป็นต้น ซึ่งสามารถแสดงวิธีการสร้างฟิล์มบางด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้นได้ ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การสร้างฟิล์มบางด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.4 เป็นการสร้างแผ่นฟิล์มบางชั้นแรกโดยนำแผ่นกระจกจุ่มในสารละลายโพลีแอนไอออนแล้วนำไปล้างน้ำกลั่น จากนั้นสลับไปจุ่มในสารละลายโพลีแคตไอออนแล้วนำไปล้างน้ำกลั่นนับเป็น 1 ชั้น ทำเช่นนี้จนครบจำนวนชั้นที่ต้องการศึกษา

โดยที่ ปีกเกอร์ 1 คือ สารละลายโพลีแอนไอออน (ประจุลบ)

ปีกเกอร์ 2 และ 4 คือ น้ำกลั่น

ปีกเกอร์ 3 คือ สารละลายโพลีแคตไอออน (ประจุบวก)

จากงานวิจัยของ Ekarat Detsri และ Stephan Thierry Dubas [2] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนให้มีความสามารถในการละลายน้ำ ด้วยเทคนิคการพอลิเมอร์โรเซชันแบบระหว่างภูมิภาคในการทดลองได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน และนำพอลิอะนิลีนที่ได้ไปใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางในชั้นต่อไป ในส่วนของการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ได้ใช้เทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น ซึ่งเป็นเทคนิคที่ขึ้นอยู่กับปฏิสัมพันธ์ทางไฟฟ้าสถิตระหว่างประจุบวก (Cationic) และประจุลบ (Anionic) โดยชั้นประจุลบคือ PANI-PSS และชั้นประจุบวกคือ Poly(diallyl methyl ammonium chloride) (PDADMAC) ในขั้นตอนการสร้างแผ่นฟิล์มบาง เริ่มจากนำแผ่นกระจกจุ่มในสารละลาย PANI-PSS 5 นาที แล้วยกออกไปล้างน้ำ 3 นาที จากนั้นสลับไปจุ่มในสารละลาย PDADMAC 5 นาที ทำซ้ำเช่นนี้จนครบจำนวนชั้นที่ต้องการศึกษา จากนั้นนำไปทำการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer, วัดสเปกตรัมด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrophotometer, ศึกษาพื้นผิวของพอลิอะนิลีนด้วยเครื่อง Transmission Electron Microscope (TEM), ศึกษาค่าศักย์ซีต้า (Zeta potentials) ด้วยเครื่อง Zetasizer โดยทำการวัดพื้นผิวของฟิล์มด้วย Atomic force microscope (AFM) ผลการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสร้างแผ่นฟิล์มบางและค่าการนำไฟฟ้าที่ดีที่สุดที่ได้รับมีเงื่อนไขที่แตกต่างกัน โดยความเข้มข้น PSS ที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์และการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางคือ 50 มิลลิโมลาร์ และ 10 มิลลิโมลาร์ ส่วนผลจากการวัดความหนา และรูปภาพจาก TEM พบว่าที่ความเข้มข้น PSS 5 มิลลิโมลาร์ มีขนาดของอนุภาคค่อนข้างใหญ่ แต่ให้การนำไฟฟ้าดีที่สุด

จากงานวิจัยของ Cesar Elosua และคณะ [26] ได้ทำการสร้างแผ่นฟิล์มขนาดนาโนด้วยพอลิเมอร์สายสั้นของสารอินทรีย์โดยใช้เทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น ซึ่งทำการเพิ่มประสิทธิภาพของแผ่นฟิล์มด้วย Poly(sodium phosphate), (PSP) และ Poly(allylamine hydrochloride), (PAH) ในการทดลองขั้นแรกทำการเตรียมแผ่นกระจกโดยนำไปแช่ในสารละลายน้ำผงซักฟอก แล้วทำการ Sonicate เป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นนำแผ่นกระจกมา Sonicate อีก 10 นาที ในน้ำกลั่นเพื่อกำจัดสิ่งสกปรกและสารอินทรีย์ต่างๆที่อยู่บนแผ่นกระจก และเพื่อเพิ่มความหนาแน่นของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) ลงบนพื้นผิวของแผ่นกระจก หลังจากนั้นนำกระจกจุ่มลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 10 นาที และ Sonicate อีกครั้งในน้ำกลั่น ในแต่ละขั้นตอนของการเตรียมแผ่นกระจกจะต้องถูกทำให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน เพื่อช่วยในการขึ้นรูปในระยะเริ่มต้นของฟิล์มในระดับนาโน (Nanofilms) จากนั้นจุ่มแผ่นกระจกลงใน

สารละลาย Poly(ethylenimine) เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำไปล้างน้ำกลั่น 10 นาที อบให้แห้งภายใต้สภาวะไนโตรเจน และทำการเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มโดยการจุ่มแผ่นกระจกในสารละลาย PSP ความเข้มข้น 10^{-4} โมลาร์ เป็นเวลา 2 นาที แล้วล้างน้ำกลั่น จากนั้นสลับไปจุ่มในสารละลาย PAH ความเข้มข้น 10^{-3} โมลาร์ เป็นเวลา 2 นาที แล้วล้างน้ำกลั่นอีกครั้ง ทำซ้ำจนครบจำนวนชั้นที่ต้องการศึกษา จากสมมติฐานดั้งเดิมของเทคนิคที่ใช้สำหรับการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น คือ เมื่อความหนาของแผ่นฟิล์มเพิ่มขึ้นจำนวนของชั้น Bilayers ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย ในขณะที่ค่าความหยาบผิวเฉลี่ยจะลดลง จากการทดลองพบว่า สารละลาย PSP และ PAH ที่ความเข้มข้น 10^{-4} และ 10^{-3} โมลาร์ ความหนาของแผ่นฟิล์มและค่าความหยาบผิวเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้น เมื่อจำนวนของชั้น Bilayers เพิ่มขึ้น

2.4 ค่าคงที่การแตกตัวของกรด (Acid dissociation constant)

ค่าคงที่การแตกตัวของกรด (K_a) เป็นค่าที่บอกให้ทราบว่ากรดอ่อนหรือเบสอ่อนนั้นแตกตัวเป็นไอออนได้มากน้อยเพียงใดกรดที่มีค่า K_a สูงจะแตกตัวเป็นไอออนได้มากกว่ากรดที่มีค่า K_a ต่ำเมื่อกรดอ่อน HA แตกตัวจะให้ไอออนลบและ H_3O^+ ดังสมการ [27]



โดยที่ HA คือ กรดอ่อน

H^+ คือ ไฮโดรเจนไอออนหรือโปรตรอน

A^- คือ คอนจูเกตเบสของกรดหรือ Anion

และค่าคงที่การแตกตัวของกรด (K_a) สามารถคำนวณได้จากสมการนี้ คือ

$$K_a = [H_3O^+]_{eq} [A^-]_{eq} / [HA]_{eq}$$

นิยามของ pK_a คือค่า pH ที่มีหมู่ที่สามารถแตกตัวให้โปรตรอน (Deprotonated) ได้ครึ่งหนึ่ง ส่วนอีกครึ่งหนึ่งจะอยู่ในสภาวะรับโปรตรอนเอาไว้ ถ้าค่า pK_a น้อย ค่า K_a (Acid dissociation constant) จะยิ่งมาก กล่าวคือหมู่นั้นแตกตัวให้โปรตรอนได้ดี (จากสมการข้างต้นถ้า K_a มากแสดงว่ามีความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์มาก สำหรับกรดแก่ค่า K_a จะมากกว่า 1 มาก แต่สำหรับกรดอ่อนนั้นค่า K_a จะไม่ถึง 1) แต่ถ้าค่า pK_a มาก ค่า K_a จะยิ่งน้อย กล่าวคือหมู่นั้นแตกตัวให้โปรตรอนได้ไม่ดีและหากสารสามารถแตกตัวให้โปรตรอนได้หลายครั้ง สารนั้นจะมีค่า K_a และ pK_a ได้หลายค่าเท่ากับจำนวนการแตกตัวให้โปรตรอน ซึ่งค่า pK_a สามารถคำนวณได้จากสมการนี้ คือ [28]

$$pK_a = -\log_{10}(K_a)$$

2.4.1 วิธีการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa)

วิธีที่ใช้ในการหาค่า pKa ในปัจจุบันมีมากมายหลายวิธี ยกตัวอย่างเช่น วิธีโพเทนซิโอเมทรี (Potentiometry), วิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี (Spectrophotometry), วิธีการวัดค่าการละลาย (Solubility), วิธีจลนศาสตร์ (Kinetic), วิธีฟลูออโรเมทรี (Fluorometry), วิธี Nuclear magnetic resonance และวิธีการคำนวณ (Computational)

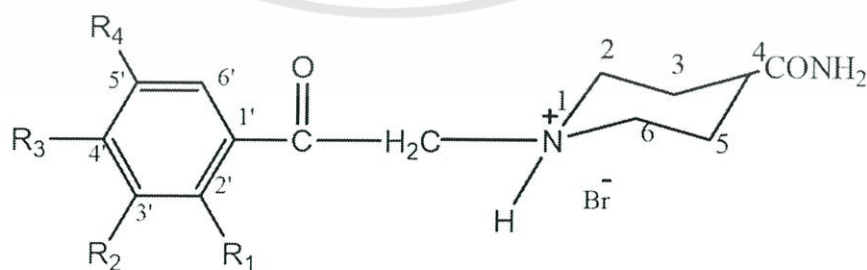
2.4.1.1 วิธีโพเทนซิโอเมทรี (Potentiometry)

วิธีโพเทนซิโอเมทรีเป็นวิธีวิเคราะห์เชิงไฟฟ้าที่ประยุกต์เซลล์กัลวานิกมาใช้ให้เกิดประโยชน์ เนื่องจากศักย์ไฟฟ้าของเซลล์กัลวานิกขึ้นกับแอกติวิตีของไอออนที่ไวต่อขั้วไฟฟ้าในสารละลาย ในการวิเคราะห์หาค่า pKa โดยใช้วิธีโพเทนซิโอเมทริกไทเทรชันนั้น จะต้องทราบปริมาณของไทแทรนต์ (Titrant) ที่มีการเติมลงไปในการละลาย การเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยาทำการตรวจวัดได้โดยการใช้ขั้วไฟฟ้าทำการวัดค่าศักย์ที่เปลี่ยนแปลงไป แล้วนำข้อมูลที่ได้มาทำการพลอตกราฟโดยพลอตค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับปริมาตรของไทแทรนต์ จะทำให้ได้กราฟ Sigmoid curve การหาจุดยุติโดยการวัดศักย์ไฟฟ้าเป็นวิธีที่สามารถหาจุดยุติได้ถูกต้องที่สุด จุดยุติที่ได้จะตรงกับจุดสมมูลที่สารทำปฏิกิริยากันพอดี แต่ในการใช้สารละลายมาตรฐานที่ทราบค่า pH ที่แน่นอน เมื่อทำการลากเส้นตรงลงมาตัดที่แกน x จะทำให้ทราบถึงค่า pKa ของสารตัวอย่างได้ ข้อดีคือเป็นวิธีที่มีความเรียบง่ายและต้นทุนต่ำ [29]

จากงานวิจัยของ Shaista Zafar และคณะ [31] ได้ทำการวิเคราะห์หาค่า pKa ของอนุพันธ์ตัวใหม่ของ Phenacyl-piperidine ด้วยวิธีการวิธีโพเทนซิโอเมทริกไทเทรชันในตัวกลางที่เป็นน้ำ ซึ่งสามารถทำได้โดยการเตรียมและสารละลายตัวอย่างในน้ำปราศจากไอออนที่มีความแรงของไอออนิก (ionic strength) 0.01 โมลาร์ และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 โมลาร์ เป็นไทแทรนต์ การไทเทรตจะเริ่มต้นด้วยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปในตัวอย่าง ปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร และเพิ่มเป็น 0.5 มิลลิลิตร เมื่อใกล้ถึงจุดยุติและทำการวัดค่า pH ของสารละลายหลังจากทำการไทเทรตเสร็จสิ้น จากนั้นค่า pKa จะถูกคำนวณที่ค่าครึ่งหนึ่งของค่า pH โดยการไทเทรตที่จะทำซ้ำจำนวน 3 ครั้ง แล้วนำค่าเฉลี่ยมาใช้ในการคำนวณหาค่า pKa จากผลการศึกษาพบว่า ค่า pKa ที่ได้จะอยู่ในช่วง 5.8-8.2 ซึ่งค่า pKa ที่เปลี่ยนแปลงไปนั้นขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันที่นำมาแทนที่บนวงฟีนิลของสารตัวอย่างดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ชื่อ IUPAC ของอนุพันธ์ของ Isonipecotamide และค่า pKa

Compound	R ₁	R ₂	R ₃	IUPAC Names	pKa
I	H	-NO ₂	H	4-Carbamoyl-1-[2-(3'-nitrophenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	7.7
II	H	H	-NO ₂	4-Carbamoyl-1-[2-(4'-nitrophenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	7.75
III	H	H	-Br	4-Carbamoyl-1-[2-(4'-bromophenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	7.9
IV	H	H	-Cl	4-Carbamoyl-1-[2-(4'-chlorophenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	7.8
V	-CH ₃	H	-F	4-Carbamoyl-1-[2-(4'-fluorophenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	7.9
VI	H	H	-OH	4-Carbamoyl-1-[2-(4'-hydroxy-2-methylphenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	5.9
VII	H	H	-C ₆ H ₅	4-Carbamoyl-1-[2-(4'-phenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	8.2
VIII	H	-OCH ₃	H	4-Carbamoyl-1-[2-(3'-methoxyphenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	7.0
IX	H	H	-OCH ₃	4-Carbamoyl-1-[2-(4'-methoxyphenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	7.2
X	-OCH ₃	H	-OCH ₃	4-Carbamoyl-1-[2-(4'-dimethoxyphenyl)-2-oxoethyl]-piperidinium bromide	7.0



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของ Phenacyl

จากตารางพบว่าสารประกอบที่ VII ที่มีหมู่แทนที่เป็นวงเบนซีนตรงตำแหน่งที่ 4 ของ Phenacyl (ดังรูปที่ 2.5) จะทำให้ได้ค่า pKa ที่สูงที่สุดคือ 8.2 ซึ่งค่า pKa ที่สูงนี้บ่งบอกถึงเอกสารเป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์เพื่อการศึกษานี้ ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปยังผู้อื่นโดยไม่ได้รับอนุญาตไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิด Ionization ได้น้อย และเมื่อมีหมู่ไฮดรอกซิลเข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง Para และหมู่เมทิลเข้าไปแทนที่ในตำแหน่ง Ortho ของวงฟีนิลดังเช่นสารประกอบที่ VI จะทำให้ค่า pKa ต่ำลงคือ 5.9 ซึ่งค่าไอออนไนซ์ที่ต่ำลงอาจจะเป็นเพราะการปรากฏตัวของหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งทำให้สารเกิดการแตกตัวได้มากขึ้น และในขณะที่เมื่อมีหมู่ Nitro เข้าไปแทนที่ดังสารประกอบที่ I และ II ก็จะทำให้ค่า pKa เพิ่มขึ้นเป็น 7.70-7.75 ซึ่งจะเห็นว่าสารประกอบทั้ง 2 มีค่า pKa ที่ใกล้เคียงกันโดยที่สารประกอบ I จะมีหมู่ไนโตรเข้าไปแทนที่บนวงฟีนิลในตำแหน่ง Meta สารประกอบ II มีหมู่ไนโตรเข้าไปแทนที่บนตำแหน่ง Para จึงทำให้สารประกอบ II มีค่า pKa สูงกว่าสารประกอบ I เล็กน้อย ดังนั้น กลุ่มไนโตรที่แทนที่อยู่ที่บนวงฟีนิลจึงไม่มีผลต่อค่า pKa ส่วนสารในบรรดาอนุพันธ์ของฮาโลเจน สารประกอบที่ III และ V จะแสดงค่า pKa เดียวกันคือ 7.9 ซึ่งแสดงความเป็นกรดมากขึ้น เนื่องจากสารเหล่านี้มีฟลูออไรด์เข้าไปแทนที่อยู่ที่บนวงฟีนิล คือ ฟลูออรีนและโบรมีน ผลกระทบนี้จะอธิบายเกี่ยวกับขนาดและค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี (EN) ของตัวที่เข้ามาแทนที่ ซึ่งฟลูออรีนมีค่า EN สูงกว่าโบรมีน แต่โบรมีนมีขนาดที่ใหญ่กว่าฟลูออรีนจึงส่งผลให้ค่า pKa เท่ากัน สารประกอบ IV มีค่า pKa ต่ำกว่าสารประกอบ III และ V เล็กน้อยเพราะสารประกอบ IV มีคลอรีนเป็นหมู่แทนที่บนวงฟีนิล ซึ่งมีค่า EN น้อยกว่าฟลูออรีน ความแตกต่างเล็กน้อยก็อาจจะเป็นเพราะค่า EN, ขนาดหรือตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ ส่วนสารประกอบ VII และ IX มีค่า pKa เท่ากันคือ 7.0 โดยสารประกอบทั้ง 2 มีหมู่ Methoxy บนวงฟีนิลอยู่อย่างละ 1 กลุ่ม แต่มีความแตกต่างกันที่ตำแหน่ง Para และ Meta ดังนั้น หมู่ Methoxy ที่อยู่บนวงฟีนิลจึงไม่มีผลต่อค่า pKa และสารประกอบ X มีหมู่ฟังก์ชันของ Methoxy 2 กลุ่ม ที่ตำแหน่ง Ortho และ Meta บนวงฟีนิล ทำให้มีค่า pKa มากกว่า (pKa เท่ากับ 7.2) สารประกอบ VIII และ IX ดังนั้นการเพิ่มกลุ่ม Methoxy ลงไปในสารประกอบจะส่งผลให้ค่า pKa สูงขึ้น ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของขนาดโมเลกุล ซึ่งสรุปได้ว่ามีความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอะตอมและความเป็นกรด โดยเมื่อทำการเพิ่มขนาดของอะตอมและความกรดที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่า pKa ลดลง ในทำนองเดียวกันก็ยังมีความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตีและ pKa โดยเมื่อเพิ่มค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี ความเป็นกรดเพิ่มขึ้นก็จะส่งผลให้ค่า pKa ลดลง

ผลที่ได้รับในการวิจัยนี้จะช่วยในการทำนายการดูดซึมที่ดีของสารประกอบที่ทำการศึกษาและสามารถเลือกเป็นโมเลกุลที่ใช้ในการสังเคราะห์ CNS active agents เพราะธรรมชาติของสารประกอบกลุ่มนี้เป็นสารที่ไม่ชอบน้ำ (lipophilic) โดยเฉพาะอย่างยิ่ง สารประกอบที่ VII จะพบว่ามีค่า pKa ที่สูงที่สุดคือ 8.2 เนื่องจากมีพฤติกรรมเป็น lipophilic สูงมาก ดังนั้น เทคนิคโพเทนซิโอเมตริกไทเทรชันสามารถนำมาใช้อย่างมีประสิทธิภาพในการหาค่า pKa ซึ่งเป็นหนึ่งในปัจจัยทางเคมีกายภาพที่สำคัญในการพัฒนายาตัวใหม่

2.4.1.2 วิธีสเปกโทรโฟโตเมทรี (Spectrophotometry)

เป็นวิธีที่อาศัยประโยชน์จากความสัมพันธ์ระหว่างความแตกต่างกันในโครงสร้างอะตอมและโมเลกุลของสารกับความสามารถในการดูดกลืน (Absorb) รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Electromagnetic radiation) สำหรับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่นิยมนำมาใช้กับเทคนิคนี้มากที่สุดคือ ช่วงอัลตราไวโอเล็ต (Ultraviolet light) (ความยาวคลื่นประมาณ 190-350 nm) และ Visible light (ความยาวคลื่นประมาณ 360-750 nm) ซึ่งสามารถหาค่า pKa ได้โดยอาศัยความสามารถในการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นสูงสุด (λ_{max}) ของสารนั้นๆตามกฎการดูดกลืน (Absorption laws) ของ Beer และ Lambert ซึ่งวิธีสเปกโทรโฟโตเมตริก สามารถแบ่งวิธีการวิเคราะห์ออกเป็น 2 วิธีย่อยคือ วิธีการวิเคราะห์กราฟและวิธีการทางคณิตศาสตร์ [4], [29]

วิธีวิเคราะห์กราฟ

- การหาค่า pKa จากการเลือกระดับ pH สูงสุดและต่ำสุดของค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุดจากกราฟ Sigmoid curve
- การหาค่า pKa จากกราฟ จากสมการ

$$\text{Log} [(A_{HA} - A_i) / (A_i - A_{A^-})]$$

โดยที่ A_{HA} คือ ค่าการดูดกลืนแสงของคู่กรด

A_{A^-} คือ ค่าการดูดกลืนแสงของคอนจูเกตเบส

วิธีการทางคณิตศาสตร์

- การหาค่า pKa จากสมการ

$$pKa = pH_i - \log[(A_{HA} - A_i) / [(A_i - A_{A^-})]$$

- การหาค่า pKa จากสมการ

$$pKa = pH_i - \frac{\log(10^b - 10^a)A1 + (1 - 10^b)A2 + (10^a - 1)A3}{(10^a - 10^b)A1 + (10^{a+b} - 10^a)A2 + (10^b - 10^{a+b})A3}$$

โดยที่ i คือ ค่า pH ที่ต่ำที่สุดที่ใช้

a คือ ความแตกต่างระหว่างค่า pH ของอินเทอร์มีเดียท (Intermediate)

b คือ ความแตกต่างระหว่างค่า pH ที่มีความเป็นเบสสูงที่สุดกับค่า pH ที่มีความเป็นกรดสูงสุด

A คือ ค่าการดูดกลืนแสง

จากงานวิจัยของ Saranjit Singh และคณะ [31] ได้ทำการหาค่า pKa โดยวิธีสเปกโทรโฟโตเมตริก (Spectrophotometry) ในกลุ่มยาแก้อักเสบ ซึ่งทำได้โดยเตรียมบัฟเฟอร์ผสมจาก NaH_2PO_4 0.2 โมลาร์, K_2HPO_4 0.1 โมลาร์, NaCl 0.2 โมลาร์ และน้ำ จนได้สารละลายบัฟเฟอร์ที่มีความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ และมีความแข็งแรงของพันธะไอออนิก (Ionic strength) เท่ากับ 0.02 จากนั้นแบ่งสารละลายบัฟเฟอร์ที่ได้ออกเป็น 5 หลอด หลอดละ 5 มิลลิลิตร ต่อมานำยาแก้อักเสบ ปริมาตร 50 ไมโครลิตร ละลายกับเมทานอล (2 mg.ml⁻¹) ในแต่ละหลอด เพื่อเพิ่มความแรงของตัวยา จากนั้นนำทั้ง 5 หลอด มาตั้งไว้ที่ Thermostatic bath ตั้งอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ในการกำหนดค่าความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงจะถูกกำหนด เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อยู่ในช่วง 210 - 490 นาโนเมตร แล้วนำค่ามาคำนวณด้วยสมการ $pK_a = pH + \log (d_i - d / d - d_m)$ เมื่อ d_i คือ ค่าการดูดกลืนแสงของการไอออนไนซ์, d คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่าง และ d_m คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสารที่เหมือนกัน ซึ่งค่า pK_a ที่ได้ เท่ากับ 5.90, 6.46, 6.50 และ 6.80 เมื่อนำมาคำนวณหาค่าเฉลี่ยจะได้เท่ากับ 6.56 ± 0.01 ซึ่งมีค่าแตกต่างกันกับวิธีโพเทนซิโอเมตริกประมาณ 0.1 ซึ่งผลที่ได้จากทั้งสองวิธีพบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน

2.4.1.3 วิธี Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

ก่อนที่เทคนิค NMR จะถูกนำมาใช้ในการหาค่า pK_a ได้ถูกนำไปใช้เพื่อตรวจสอบตำแหน่งของการเกิดการแตกตัวให้โปรตอน (Deprotonation) ของกรดและตำแหน่งของการเกิดการรับโปรตอน (Protonation) ของเบส เมื่อค่า pH ขึ้นอยู่กับปริมาณของกรด-เบส ที่สภาวะสมดุล ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของ HA และ A^- สามารถทำการตรวจวัดได้เนื่องจากสมดุลค่า pH ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงทางเคมี สำหรับกรณีนี้ค่า pK_a สามารถหาได้จากสมการ

$$pK_a = pH + \log [(\delta_A - \delta_{obs}) / (\delta_A - \delta_{HA})]$$

โดยการพล็อต δ -component เทียบกับค่า pH ซึ่งจะได้กราฟที่คล้ายกับกราฟซิกมอยด์ (Sigmoid curve) และตำแหน่งของจุดเปลี่ยนเว้า (Inflection point) คือ ค่า pK_a ข้อได้เปรียบของเทคนิค NMR คือ สามารถตรวจวัดสารละลายผสมหรือสารที่มีการปนเปื้อนสิ่งสกปรก (Impurities) ที่ติดมากับสารตัวอย่างได้

จากงานวิจัยของ Jacqueline Bezenc และคณะ [32] ได้ทำการศึกษาหาค่า pK_a ของสารโดยใช้เทคนิค 1H NMR spectroscopy ในการทดลองทำการเตรียมสารละลายความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ D_2O และเติม Dioxane 50 ไมโครโมลาร์ เพื่อใช้เป็น Internal standard (ที่ 3.75 ppm) และเติม DMSO เพื่อใช้เป็น Internal standard (ที่ 2.71 ppm) สารละลายความเข้มข้น 100 ไมโครโมลาร์ จะถูกแบ่งเป็น 9-15 ตัวอย่าง ในส่วนของค่า pH ของตัวอย่าง ปรับด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 โมลาร์ หรือ 8 โมลาร์ และกรดไฮโดรคลอริก 0.5 โมลาร์ หรือ 4 โมลาร์ โดยค่า pH จะเลือกให้ใกล้เคียงกับค่า pK_a ที่คาดการณ์ไว้ ที่ตัว pK_a เอง และที่ค่า pH สูงสุด-ต่ำสุด โดยแบ่งสารละลายตัวอย่างให้เท่าๆ กัน ในแต่ละค่า pH จากนั้นนำไปตรวจวัด NMR แล้วทำการบันทึกสเปกตรัม เมื่อโปรตรอนใกล้กับจุดกึ่งกลาง Ionizable จะรายงานเป็นค่า Chemical shift (δ) ออกมา จากนั้นนำมาพล็อตเทียบกับค่า pH ของสารละลาย ซึ่งจะได้ผลลัพธ์เป็น Sigmoid curve การตรวจวัดหาค่า pK_a ด้วยวิธี 1H NMR มีข้อสรุปดังนี้ คือ

1. ในกรณีที่มีการประมาณค่า pK_a คร่าวๆ (± 1.00) ให้มีความแม่นยำของข้อมูลสูง ก็จะต้องมีค่าใช้จ่ายสูง เนื่องจากสารประกอบที่ทำการตรวจวัดใช้ปริมาณอยู่ในช่วงไมโครลิตรและมีเวลาเพียงไม่กี่นาทีต่อค่า pH ที่จะต้องบันทึก

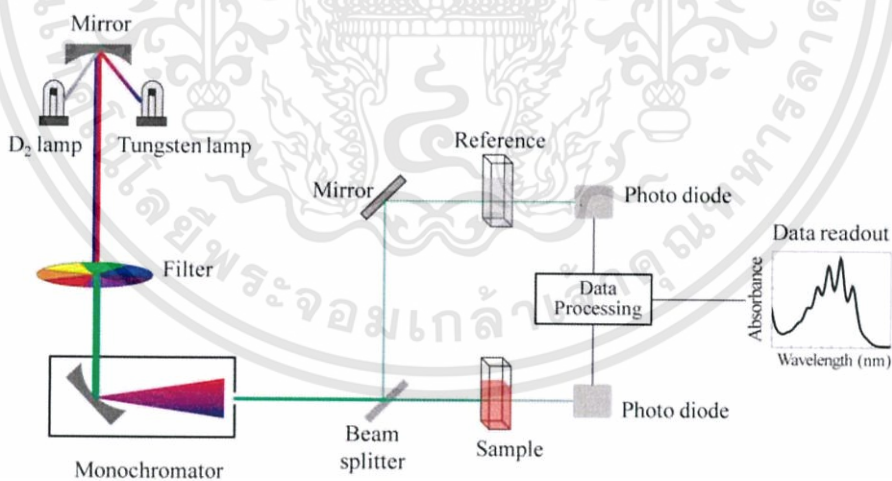
2. สารตัวอย่างที่นำมาใช้สามารถใช้ซ้ำได้เนื่องจากสารตัวอย่างไม่เกิดการสูญเสีย เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การหาค่า pKa ใน D_2O สามารถทำได้เมื่อมีการใช้ปัจจัยที่ถูกต้อง
4. การเพิ่มกำลังของวิธีนี้จะช่วยให้ความสัมพันธ์ของค่า pKa กับ Protonation sites ต่าง ๆ

2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

2.5.1 เครื่องมือวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-visible spectrophotometer)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่า Intensity ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสม จะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสงของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆที่มีอยู่ในตัวอย่างได้



รูปที่ 2.6 ส่วนประกอบของเครื่อง UV-visible spectrophotometer [32]

จากรูปที่ 2.6 เป็นการแสดงส่วนประกอบของเครื่อง UV-visible spectrophotometer โดยจะเริ่มจากแหล่งกำเนิดแสงเป็นตัวปล่อยลำแสง เมื่อผ่านเลนส์ที่ทำหน้าที่รวมแสงจะส่งลำแสงไปกระทบกับโมโนโครเมเตอร์แล้วผ่านไปที่ยานตัวอย่าง และเข้าสู่ตัวตรวจวัด แสดงผลทางจอคอมพิวเตอร์ ซึ่งสามารถอธิบายแต่ละส่วนได้ดังนี้ [34]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. แหล่งกำเนิดแสง (Light source) จะต้องให้รังสีที่ต่อเนื่องและความเข้มแสงต้องสม่ำเสมอตลอดเวลา รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอด้วย หลอดกำเนิดแสง มีหลายชนิดตามความยาวคลื่นแสงที่เปล่งออกมา ซึ่งต้องเลือกใช้ให้ถูกต้องเหมาะสมกับของเหลวที่นำมาวัดค่าดูดกลืนแสง

2. Monochromator เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสงโดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสงซึ่งเป็นพอลิโครเมติกให้เป็นแสงโมโนโครเมติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียว ใช้ฟิลเตอร์ (กระจกสี) ปริซึม (Prism) หรือเกรตติง (Grating)

3. ภาชนะใส่สารตัวอย่าง (Cell หรือ Cuvette) เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง (Cell sample) บางครั้งอาจเรียกว่า คิวเวท (Cuvettes) รูปแบบที่ใช้กันทั่วไปได้แก่เซลล์ที่ทำด้วยแก้วธรรมดา จะใช้ได้เฉพาะช่วงวิสิเบิลเพราะเนื้อแก้วธรรมดาถูกดูดกลืนแสงในช่วงยูวีได้ และเซลล์ที่ทำด้วยซิลิกาและควอร์ต (Quartz) ใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล

4. ตัวตรวจวัด (Detector) ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีสภาพไวสูงคือ แม้ปริมาณแสงจะเปลี่ยนไปเล็กน้อยก็สามารถตรวจจับสัญญาณความแตกต่างได้ เครื่องวัดแสงที่ยังนิยมกันอยู่ในปัจจุบันคือหลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier tube, PMT) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (Silicon diode detector)

5. ส่วนบันทึกและแปรผลสัญญาณ (Recorder and processor) ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีสภาพไวสูงคือ แม้ปริมาณแสงจะเปลี่ยนไปเล็กน้อย ก็สามารถตรวจจับสัญญาณความแตกต่างได้

ประเภทของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่ใช้โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท [35] ได้แก่

1. Single-beam spectrophotometer เมื่อลำรังสีออกจากแหล่งกำเนิดรังสีจะผ่านเลนส์โมโนโครเมเตอร์ที่เป็น Grating ผ่านสารตัวอย่าง แล้วจึงเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจรับสัญญาณ เนื่องจากสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ประเภทนี้ใช้ลำรังสีเพียงลำเดียวผ่านจากโมโนโครเมเตอร์ไปสู่สารละลายที่ต้องการวัด ลำรังสีนี้จะเข้าสู่อุปกรณ์ตรวจรับสัญญาณเลย การวัดจะต้องวัด 2 ครั้ง ครั้งแรกต้องวัด blank ซึ่งเป็นตัวทำละลายของตัวอย่างที่เราจะทำการวัด เมื่อลำแสงผ่านเซลล์จะปรับให้ตำแหน่งนั้นอยู่ที่ค่า ศูนย์ (Zero) ครั้งที่สอง บรรจุสารตัวอย่างที่ต้องการวัดใส่เซลล์และยิงลำแสงผ่านเซลล์ ความแตกต่างของการวัดทั้งสองครั้งจะแสดงในหน้าจอมอนิเตอร์ และสามารถวัดสารตัวอย่างเดิมที่ความเข้มข้นอื่นได้เลย โดยที่ไม่ต้องวัด Blank ใหม่ แต่ถ้าเปลี่ยนความยาวคลื่นต้องวัด Blank ใหม่ทุกครั้ง

2. Double-beam spectrophotometer ลำรังสีจะผ่านโมโนโครเมเตอร์ 2 ครั้งด้วยกัน ทำให้ได้ลำแสงความยาวคลื่นเดียวอย่างมีประสิทธิภาพและความละเอียดมากขึ้น เมื่อออกจาก Exit slit แล้ว ลำรังสีจะไปสู่อุปกรณ์ตัดลำแสง (Beam chopper) จะสะท้อนแสงไปผ่านสารตัวอย่าง ในขณะที่เดียวกันลำแสงจะผ่านไปผ่านสารอ้างอิง (Blank) ซึ่งลำแสงเดียวที่ผ่านเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมโนโครเมเตอร์จะถูกอุปกรณ์ตัดลำแสงแยกออกเป็นลำแสงสองลำ แสงที่มีความเข้มเท่ากันตลอดเวลาที่ผ่านตัวอย่างและสารอ้างอิง และเมื่อลำแสงทั้งสองนี้ไปผ่านสารตัวอย่างและสารอ้างอิงความแตกต่างของความเข้มแสงจะกลายเป็นสัญญาณส่งต่อไปยังอุปกรณ์บันทึกสัญญาณเป็นค่าการดูดกลืนแสงของตัวอย่าง

2.5.2 FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตรวจสอบ พิสูจน์โครงสร้างของสารโดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ $12,800-10\text{ cm}^{-1}$ โดยส่วนประกอบของเครื่อง FT-IR จะประกอบด้วย 3 ส่วนหลักๆ คือ [36]

1. แหล่งกำเนิดรังสีของ Infrared spectrometer คือ สารเฉื่อยที่ทำให้ร้อนจนมีอุณหภูมิ $1,000 - 1,800$ องศาเซลเซียส

2. ตัวแยกรังสีแบบ Interferometer มีหน้าที่ในการแยกลำรังสีออก ทำให้เกิด Path difference ระหว่างลำแสง แล้วทำการรวบรวมสัญญาณแทรกสอดซึ่งเป็นฟังก์ชันกับ Path difference โดยเครื่องตรวจวัด

3. เครื่องตรวจวัด ทำหน้าที่ประมวลผลจากสัญญาณแทรกสอดที่ส่งผ่านมาจากตัวแยกรังสี โดยรังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้และกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกันและตัวแยกแสงที่เป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสง ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่ และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมาวมกันที่ตัวแยกแสง ทำให้เกิดการแทรกสอดขึ้นหลังจากนั้นลำรังสีจะผ่านไปยังตัวอย่าง และในที่สุดก็จะไปตกกระทบที่เครื่องตรวจวัดการแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Wave number กับ Transmittance ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum [37]

ในการใช้เครื่อง FT-IR spectrometer วิเคราะห์ตัวอย่าง ใช้เวลาน้อยและไม่สิ้นเปลืองสารเคมี จึงนิยมนำมาใช้เพื่อการตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพหรือเพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างของตัวอย่าง เช่น วิเคราะห์ชนิดของสารเคลือบผิวภาชนะบรรจุอาหาร, ตัวอย่างสารสกัดจากพืชและตัวอย่างพอลิเมอร์ เป็นต้น

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 การทำพีเอชเซนเซอร์โดยใช้ฟิล์มบางพอลิอะนิลีน

(Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines)

จากงานวิจัยของ Ekira Pringsheim และคณะ [7] ได้สังเคราะห์พอลิอะนิลีนด้วยเทคนิค Interfacial Polymerization แล้วนำไปสร้างเป็นฟิล์มบางเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดค่าพีเอช เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยศึกษาผลของหมู่ที่แทนที่ที่เข้าทำปฏิกิริยากับอะนิลีนซึ่งเป็นการปรับปรุงค่า pKa ของฟิล์ม PANI โดยแอนนิลีนจะทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกับกรดไฮโดรคลอริกแล้วไปแทนที่พอลีสไตรีน ในส่วนของการทดลองการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ต่างๆเตรียมได้จาก 0.1 M Citric acid, 0.1 M Potassium dihydrogenphosphate, 0.1 M Sodium tetraborate, 0.1 M Tris(hydroxymethyl) aminomethane และ 0.1 M Potassium chloride โดย 50 ml ของสารละลายนี้จะถูกเจือจางเป็น 200 ml ด้วยน้ำกลั่น และใช้ 0.4 M Hydrochloric acid หรือ 0.4 M Sodium hydroxide เป็นตัวปรับค่าพีเอชให้ได้พีเอชที่ 1-12 ในการเตรียมฟิล์ม PANI จะมีการเกิดปฏิกิริยาที่บริเวณภายในผนังของ Polystyrene cuvettes โดยนำ Aniline 0.1 M/HCl 1 M ปริมาตร 1.5 ml เติมลงใน Polystyrene cuvettes ขนาด 1*1 cm² ที่อุณหภูมิห้อง แล้วเติม APS/HCl 1.5 ml ลงไป PANI จะเกิดการพอร์มตัวภายในผนังคิวเวตต์ ปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชันของแอนนิลีนถูกดำเนินไปได้โดย Polystyrene cuvettes โดยมี APS/HCl เป็นตัวออกซิไดซ์และจะหยุดเมื่อนำฟิล์มไปล้างน้ำกลั่นหลายๆครั้ง

จากผลการนำไปตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometry และทำการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด พบว่าหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันจะแสดงค่าคงที่การแตกตัวของกรดที่แตกต่างกัน อย่างเช่น ค่า pKa ของ Aniline และ Diphenylamine คือ 7.38 และ 10.50 แต่เนื่องด้วยฟิล์ม PANI มีข้อดีในด้านต่างๆ คือ เข้ากันได้กับ LED, แหล่งกำเนิดไดโอดเลเซอร์และทำได้ง่าย ฟิล์ม PANI จึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นพีเอชเซนเซอร์

2.6.2 การพัฒนาเซนเซอร์วัดค่าพีเอชจากโพลีแอนนิลีน

(An improved optical pH sensor based on polyaniline)

จากงานวิจัยของ Zhe Jin และคณะ [39] การพัฒนา PANI ให้มีเสถียรภาพสำหรับใช้เป็นตัววัดค่าพีเอช โดยเปรียบเทียบระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาบนแผ่นฟิล์ม ที่ 30 นาที กับ 12 ชั่วโมง เพื่อเป็นการพัฒนาให้ฟิล์มมีการคงตัวที่ดี และเป็นการปรับปรุงเซนเซอร์ให้ดีขึ้น ในการทดลองการเตรียม PANI เซนเซอร์ จะนำแผ่นกระจกจุ่มใน 0.1 M HCl ที่มี 0.1 M Aniline และ 0.1 M APS ละลายอยู่ แข็งทิ้งไว้ให้เกิด Oxidative polymerization ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ฟิล์มบาง PANI จะเกิดการพอร์มตัวบนพื้นผิวของกระจก จากนั้นนำกระจกไปล้างด้วยน้ำกลั่นให้สะอาดเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ส่วนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกไป แล้วนำกระจกไปจุ่มในบัฟเฟอร์ที่รู้ค่าพีเอชเพื่อนำไปวัดวิเคราะห์สเปกตรัมต่อไป สำหรับการเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์ จะเตรียมตั้งแต่พีเอชที่ 2-12 เตรียมได้จาก Phosphate, Borate, และ Hydrion และใช้ 0.1 M Hydrochloric acid และ 0.1 M Sodium hydroxide เป็นตัวปรับค่าพีเอชให้ได้พีเอชที่ 1-12

จากการทดลอง เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาบนแผ่นฟิล์มจาก 30 นาที เป็น 12 ชั่วโมง นั้น พบว่า ฟิล์มมีเสถียรภาพมากขึ้น เนื่องจากฟิล์มที่เตรียมในเวลา 30 นาที เมื่อต้องสัมผัสเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สแกนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับอากาศจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสีจากสีน้ำเงินไปเป็นสีเหลือง โดยจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงสีกลับไปดังเดิมได้อีก แต่ฟิล์มที่เตรียมในเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากที่ต้องสัมผัสกับอากาศนานกว่า 1 เดือน ก็ยังสามารถเปลี่ยนสีกลับไปดังเดิมได้โดยไม่มี การเสื่อมสภาพใดๆ สามารถนำไปตรวจวัดค่าพีเอชได้โดยตรง ในการทำงานฟิล์มจะแสดงการเปลี่ยนแปลงสีไปตามค่าพีเอชที่เปลี่ยนไปในช่วง 2-12 โดยการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด ค่าการแตกตัวของกรดจะอยู่ที่ประมาณ 6.7 สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ เนื่องด้วยฟิล์ม PANI ไม่มีพิษและเป็นวัสดุชีวภาพ ที่เข้ากันได้ทางชีวภาพ จึงสามารถนำมาใช้กับร่างกายคนได้ ยกตัวอย่างเช่นการนำไปใช้เป็นตัวตรวจวัดค่าพีเอชในเลือด

2.6.3 การสร้างเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจวัดค่า pH โดยใช้เทคนิคเลเยอร์บายเลเยอร์ดิสเพอร์ชันโดยเน้นความมีเสถียรภาพที่เพิ่มขึ้นและการนำกลับมาใช้ใหม่ (Optical sensor for pH monitoring using a layer-by-layer deposition technique emphasizing enhanced stability and reusability)

จากงานวิจัยของ Nahid Raoufi [3] ทำการสร้างเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดค่า pH โดยใช้เทคนิคเลเยอร์บายเลเยอร์ดิสเพอร์ชัน ทำได้โดยนำกระจกสไลด์มาจุ่มลงในสารละลาย Poly(allylamine)hydrochloride (PAH) เพื่อทำให้เกิดชั้นของพอลิแคตไอออน (Polycation) จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อล้างโมเลกุลที่ไม่ได้เกิดพันธะออก แล้วนำมาจุ่มด้วยสารละลาย Brilliant yellow เป็นเพื่อทำให้เกิดชั้นของพอลิแอนไอออน (Polyanion) เหนือชั้นของ PAH แล้วนำมาล้างน้ำกลั่นอีกครั้ง จากนั้นทำซ้ำอีก 6 ครั้งเพื่อสร้าง Six bilayers ของ PAH/BY เพื่อเพิ่มความหนาของชั้นฟิล์มแล้วนำไปใช้ทดสอบในการวัดค่า pH ของสารละลายบัฟเฟอร์ ในการตรวจวัดประสิทธิภาพการทำงานของเซ็นเซอร์ที่เตรียม ถูกตรวจสอบผ่านการวัดและการประเมินผลของการเปลี่ยนแปลงความยาวคลื่นในการดูดกลืนแสง เมื่อทำการจุ่มเซ็นเซอร์ลงในสารละลายบัฟเฟอร์ที่แตกต่างกันและค่า pH ที่แตกต่างกัน กระบวนการนี้จะดำเนินการโดยการจุ่มกระจกเซ็นเซอร์ลงในสารละลายบัฟเฟอร์แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงเทียบกับความยาวคลื่น จากนั้นนำกระจกเซ็นเซอร์ออกมาจากสารละลายและจะแช่ในอีกสารละลายบัฟเฟอร์หนึ่งโดยต้องมีค่า pH ที่แตกต่างกันและต้องรู้ค่า pH แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงอีกครั้ง ซึ่งในการตรวจสอบจะดำเนินการตรวจวัดหลายครั้งโดยใช้สารละลายบัฟเฟอร์ที่การเพิ่มค่า pH จาก 6-9 และลดค่า pH จาก 9-6 การตรวจสอบนั้นจะมีการทำซ้ำ 2-3 ครั้งในแต่ละตัวอย่าง เพื่อตรวจสอบวิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดในการรักษาเสถียรภาพของชั้นฟิล์ม จึงได้ทำการทดลองที่แตกต่างกันทั้ง 3 แบบคือ (a) การให้ความร้อน (b) ใช้ PAH และอนุภาคนาโนซิลิกาในการเคลือบฟิล์ม และ (c) ใช้ 3-Aminopropyl-trimetoxy silane (APTMS) และอนุภาคนาโนซิลิกาในการเคลือบฟิล์ม

ผลที่ได้จากการทดลองพบว่า เมื่อทำการเคลือบชั้นฟิล์มด้วย (APTMS/silica) Nanoparticles ทำให้มีความเสถียรและความแข็งแรงของฟิล์มเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันของ

แอมมีนและหมู่ของไฮดรอกซิลที่อยู่ในโครงสร้างของ APTMS เกิดพันธะกับซิลิกอนจึงเพิ่มความแข็งแรงของชั้นฟิล์มได้ และสามารถใช้ซ้ำได้ 3 รอบ โดยที่ตัวเซนเซอร์ไม่ได้รับความเสียหาย

2.6.4 การทำออปติคอลพีเอชเซนเซอร์โดยใช้พอลิอะนิลีน

(Polyaniline based optical pH sensor)

จากงานวิจัยของ Ulrich-W. Grummt และคณะ [40] ต้องการพัฒนาพีเอชเซนเซอร์จากพอลิอะนิลีนให้มีคุณภาพมากขึ้น โดยเห็นว่าในขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน ตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์และ Protonating agent ที่เหมาะสม จะส่งผลต่อความสามารถในการนำไฟฟ้าของพอลิอะนิลีนได้ และในส่วนของ การสร้างแผ่นฟิล์มพอลิอะนิลีนจะใช้ Camphorsulphonic acid (CSA) เป็นตัวเหนี่ยวนำช่วยให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัวได้ในน้ำและสามารถละลายน้ำได้ โดยใช้เทคนิคในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มแบบ Spin coating ซึ่งเทคนิคนี้จะเป็นการเพิ่มจำนวนชั้นของฟิล์มเพื่อให้ฟิล์มมีการคงตัวที่แข็งแรง งานวิจัยนี้ต้องการทดสอบฟิล์มพอลิอะนิลีน 2 ชนิด ในตัวทำละลายที่ต่างกัน คือ ฟิล์ม PANI (CSA) ในตัวทำละลาย Hexafluoro-2-propanol (HFIP) และฟิล์ม PANI (CSA) ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม (CHCl_3) ในส่วนของการทดลอง จะเตรียมสารละลายพอลิอะนิลีน โดยการเกิดปฏิกิริยาจะทำที่อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส ใน 2 M HCl โดยใช้ Ammoniumper-sulphate (APS) เป็นตัวออกซิไดซ์เชิงเอเจนท์ ส่งผลให้ PANI เปลี่ยนรูปแบบไปเป็น Deprotonated form

จากการทดลองพบว่า เมื่อฟิล์มพอลิอะนิลีนสัมผัสกับแสงก็จะมีไอระเหยของตัวทำละลายสามารถแทรกซึมไปยังชั้นของพอลิเมอร์ได้ จึงส่งผลให้โครงสร้างของพอลิอะนิลีนเกิดการเปลี่ยนแปลง พฤติกรรมดังกล่าวจะเกิดขึ้นจากฟิล์ม PANI (CSA) ที่ใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย เนื่องจากด้วยสารเหล่านี้จะมีไอระเหยที่เรียกว่า M-cresol แต่ผลจากการวัดค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มพอลิอะนิลีน ที่ได้จากการสังเคราะห์ในตัวทำละลายที่แตกต่างกันนั้น ยังไม่สามารถรายงานผลได้ เนื่องจากข้อมูลไม่เพียงพอ คุณลักษณะที่สำคัญของเซนเซอร์อีกอย่างหนึ่งคือ เวลาในการตอบสนอง แต่เนื่องจากความบางของฟิล์มพอลิอะนิลีนทำให้ระยะเวลาในการตอบสนองสั้นมากเพียงแค่ 1 วินาที พอลิอะนิลีนเลเยอร์จึงมีประโยชน์ในการนำไปใช้เป็นพีเอชเซนเซอร์ เหมาะที่จะตรวจวัดพีเอชในช่วง 1-12 ในย่านใกล้อินฟราเรด เนื่องด้วยขั้นตอนการเตรียมที่สามารถทำได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการเตรียมโดยใช้สีย้อมพอลิเมอร์ผสม

2.6.5 เส้นใยระดับนาโนของพอลิอะนิลีนสังเคราะห์โดยเทคนิคการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค

(Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization)

จากงานวิจัยของ Xinyu Zhang และคณะ [38] ได้ศึกษาเกี่ยวกับเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของเส้นใยนาโนของพอลิอะนิลีนที่ได้จากเทคนิคการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization) โดยทำการละลายอะนิลีนในโทลูอีน เป็นเฟสของสารอินทรีย์ราคาไม่แพง ใต้อ่างน้ำ อีกฝั่งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Organic phase) ซึ่งจะอยู่ด้านบนและด้านล่างจะเป็นเฟสของน้ำ (Aqueous phase) ที่ประกอบด้วยแอมโมเนียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต (Ammonium peroxydisulfate) และทำการเติมสารลดแรงตึงผิวประเภท C_5H_{11} -twin-tailed และ C_7H_{13} -twin-tailed ลงไปในเฟสของน้ำโดยใช้ Syring ฉีดลงไป และวางทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมากรองแบบลดความดันแล้วทำการล้างตะกอนสีเขียวเข้มด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตนจนกระทั่งตะกอนมีสีเขียวสดและนำตะกอน ของเส้นใยพอลิอะนิลีนในระดับนาโนที่ได้ไปทำการปั่นกวนในสารละลายของสารเจือ (AMPSA, CSA) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาทำการกรองและล้างด้วยอะซิโตนเพื่อล้างสารเจือที่เหลือ จากการทำปฏิกิริยาออก แล้วนำมาอบแห้งภายใต้สภาวะสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการอัดเม็ดแล้วนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้าในช่วง $\sigma_{DC} \sim 1-5 \text{ S/cm}$ และนำไปทดสอบลักษณะโดยใช้ SEM

การศึกษานี้พบว่าพื้นผิวของสารเจือและสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ช่วยให้สามารถควบคุมเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยพอลิอะนิลีนในขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ใช้เทคนิคการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาคได้ และอิทธิพลของ Cis-1,2-ethenesulfonate ซึ่งเป็นพวกสารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีโครงสร้างแบบ Twin-tailed จะส่งผลต่อคุณสมบัติของเส้นใยในระดับนาโนที่แตกต่างกัน ในขณะที่ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยเฉลี่ยสามารถเพิ่มหรือลดลงขึ้นอยู่กับแอนไอออนที่นำมาใช้เป็นสารเจือในขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน นอกจากนั้นการเพิ่มขึ้นของสารลดแรงตึงผิวประเภท Twin-tailed จะมักจะลดเปอร์เซ็นต์การเจือสารเฉลี่ยของเส้นใยพอลิอะนิลีนในระดับนาโนและยังพบอีกว่าเมื่อพื้นที่ผิวของเส้นใยพอลิอะนิลีนในระดับนาโนเพิ่มขึ้น จะส่งผลต่อค่าการเก็บประจุให้เพิ่มขึ้นตามไปด้วย

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ ได้แบ่งขั้นตอนการดำเนินงานออกเป็น 3 ส่วนหลักๆ ดังนี้ ส่วนที่หนึ่ง การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) ที่มีคุณสมบัติในการละลายน้ำ ด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization) โดยศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิไซเตียมสไตรีนซัลโฟเนต (PSS) ส่วนที่สอง การศึกษาสภาวะต่างๆในการสร้างแผ่นฟิล์มบางด้วยเทคนิคการขึ้นรูบบางชั้นต่อชั้น (Layer-by-Layer technique) ได้แก่ การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิไซเตียมสไตรีนซัลโฟเนตและสารละลายไซเตียมคลอไรด์ ในการขึ้นรูบบางชั้นฟิล์มบาง และการศึกษาจำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง และในที่สุดท้ายเป็นการวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน ด้วยวิธีสเปกโทรโฟโตเมตริก (Spectrophotometric) โดยการสร้างกราฟ 2 วิธี คือ วิธีการหาจุดตัดและวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง

3.1 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) ที่มีคุณสมบัติในการละลายน้ำ

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI)

สารเคมี	สูตรโมเลกุล/ชื่อย่อ	บริษัทที่ผลิต/ประเทศ
อะนิลีน, Aniline	PANI	Sigma – Aldrich/USA
พอลิไซเตียมสไตรีนซัลโฟเนต, Poly(4-styrene sulfonic acid) sodium salt	PSS	Sigma – Aldrich/USA
แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต, Ammonium persulfate	APS	Carlo Erba/Italia
คลอโรฟอร์ม, Chloroform	CHCl ₃	Carlo Erba/Italia
น้ำปราศจากไอออน, Deionized water	DI water	RHK Group/Thailand

3.1.2 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิไซเตียมสไตรีนซัลโฟเนต

การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนโดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization) ในการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิไซเตียมสไตรีนซัลโฟเนต ทำการเตรียมสารละลายสองส่วน คือ ส่วนของชั้นน้ำและชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติเห็นาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในส่วนของชั้นน้ำ เริ่มจากเตรียมสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ความเข้มข้น 50 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่ใช้กรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ เป็นตัวทำละลาย จากนั้นแบ่งใส่ขวดรูปชมพู่ 9 ขวด ขวดละ 10 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลายพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต ความเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ ลงในขวดรูปชมพู่แต่ละขวด ขวดละ 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 และ 25 มิลลิลิตร ตามลำดับ จะได้ความเข้มข้นของสารละลายพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต ที่ 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 และ 25 มิลลิโมลาร์ แล้วทำการเติมน้ำกลั่นในแต่ละขวดให้ปริมาตรครบ 100 มิลลิลิตร ต่อไปในส่วนของชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ เตรียมสารละลายอะนิลีนมอนอเมอร์ ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 300 มิลลิลิตร โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย แล้วนำไปเติมใส่ขวดรูปชมพู่ทั้ง 9 ขวด ที่มีแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต และพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนตละลายอยู่ในชั้นน้ำ โดยเติมอะนิลีนมอนอเมอร์ที่ใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย ขวดละ 30 มิลลิลิตร ทุกขวด และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันอย่างสมบูรณ์ อัตราส่วนสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนแสดงดังตารางที่ 3.2

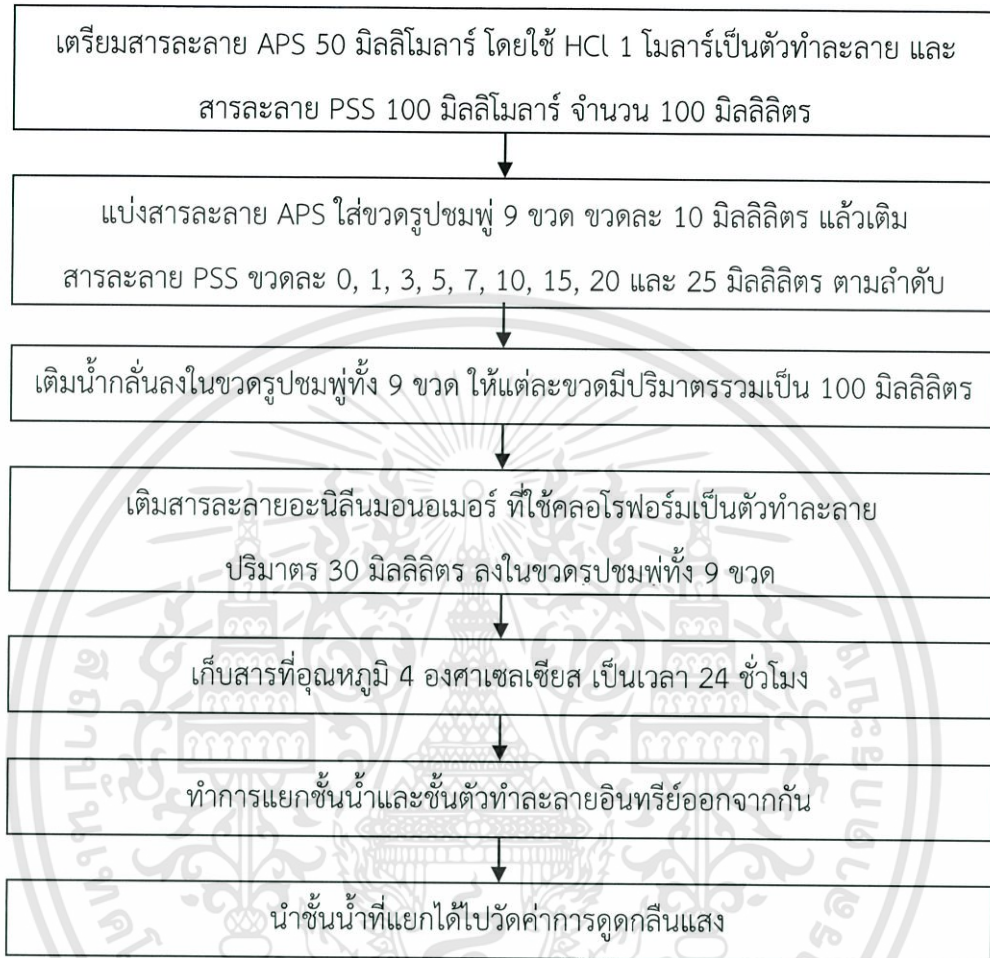
ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ PANI ที่ความเข้มข้น PSS ต่างๆ

ขวดที่	อัตราส่วนความเข้มข้น Aniline : PSS : APS (mM)	ปริมาตรองค์ประกอบต่างๆ (ml)			
		PSS	APS/HCl	Aniline/CHCl ₃	DI water
1	10 : 0 : 5	0	10	30	90
2	10 : 1 : 5	1	10	30	89
3	10 : 3 : 5	3	10	30	87
4	10 : 5 : 5	5	10	30	85
5	10 : 7 : 5	7	10	30	83
6	10 : 10 : 5	10	10	30	80
7	10 : 15 : 5	15	10	30	75
8	10 : 20 : 5	20	10	30	70
9	10 : 25 : 5	25	10	30	65

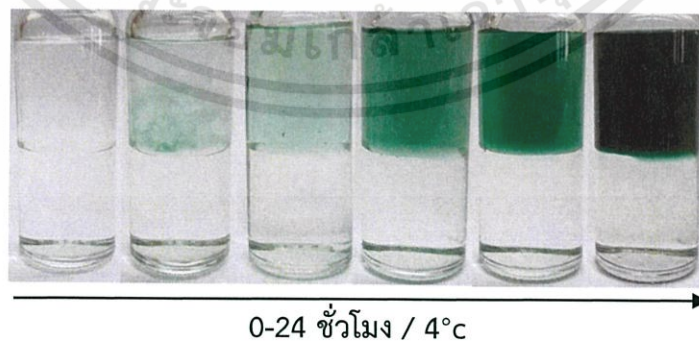
จากนั้นทำการแยกสารละลายชั้นน้ำและชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ออกจากกัน โดยนำสารละลายชั้นน้ำไปทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer ทำการสแกนสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 1000-200 นาโนเมตร ซึ่งสามารถแสดงแผนผังการทดลองการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน ดังรูปที่ 3.1 และแสดงการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาคของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารละลายพอลิอะนิลีนกับพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.1 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีนที่มีคุณสมบัติในการละลายน้ำ



รูปที่ 3.2 การเกิดพอลิเมอร์ไฮดรอกซัลเฟตระหว่างวัฏภาคของพอลิอะนิลีนกับพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง

การศึกษาลักษณะเฉพาะของสารละลายพอลิอะนิลีนที่ปรับปรุงคุณสมบัติการละลายด้วยสารละลายพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต

ตารางที่ 3.3 เทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของสารละลายพอลิอะนิลีน

ตัวแปรที่จะศึกษา	เทคนิควิเคราะห์
ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารละลาย PANI ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลาย PSS	FTIR
ศึกษาสีของสารละลาย PANI ที่ PSS ความเข้มข้นต่างๆ	UV-visible spectrophotometry

3.2 การศึกษาสภาวะต่างๆในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น

3.2.1 สารเคมี

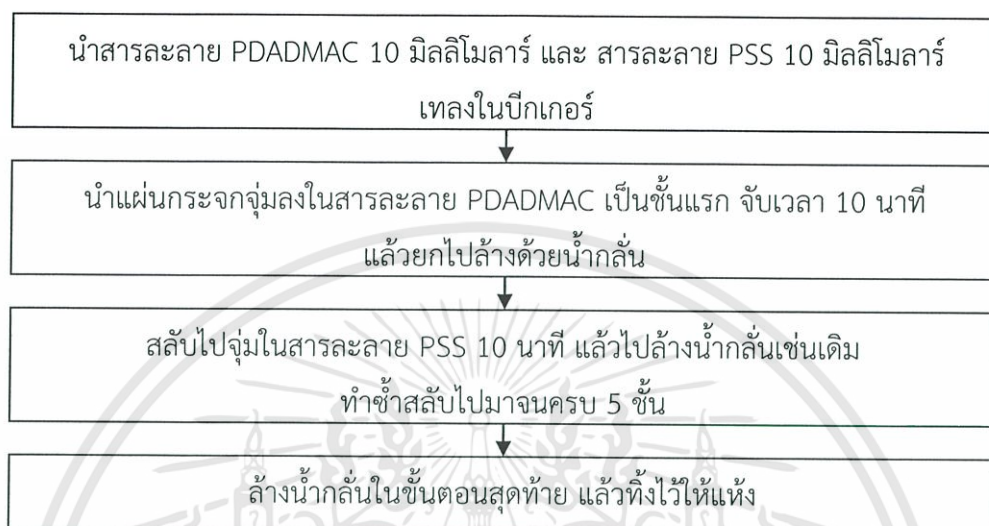
ตารางที่ 3.4 สารเคมีที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน (PANI)

สารเคมี	สูตรโมเลกุล/ชื่อย่อ	บริษัทที่ผลิต/ประเทศ
พอลิไดแอลลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์, Poly (diallyldimethylammonium chloride)	PDADMAC	Sigma - Aldrich, USA
พอลิสไตรีนซัลโฟนิคแอซิด, Poly (4-styrene sulfonic acid) sodium salt	PSS	Sigma - Aldrich, USA
สารละลาย PANI ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลาย PSS (จากตอน 3.1.2)	PANI-PSS	-
โซเดียมคลอไรด์, Sodium chloride	NaCl	Sigma - Aldrich, USA
น้ำปราศจากไอออน, Deionized water	DI water	RHK Group, Thailand

3.2.2 การเตรียมแผ่นกระจกให้มีคุณสมบัติชอบน้ำ

เตรียมสารละลายพอลิไดแอลลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ และสารละลายพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ลงในบีกเกอร์แต่ละบีกเกอร์ จากนั้นนำแผ่นกระจกจุ่มลงในสารละลายพอลิไดแอลลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์เป็นขั้นแรก จับเวลาประมาณ 10 นาที แล้วยกนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นสลับไปจุ่มในสารละลายเอกซอร์เป็นเอกซอร์ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

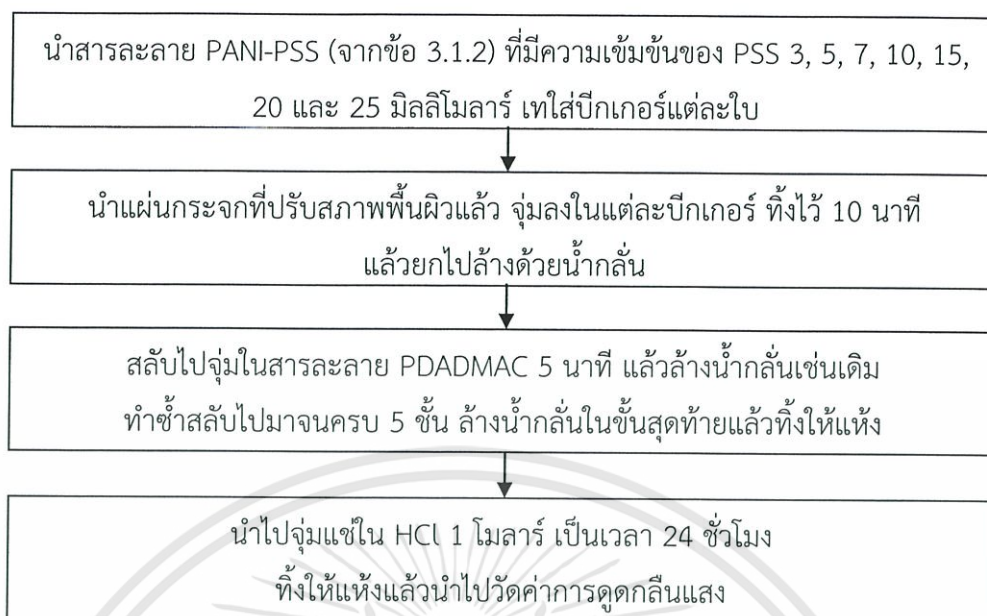
พอลิไซเดียมสไตรีนซัลโฟเนตประมาณ 10 นาที่ แล้วไปล้างน้ำกลั่นเช่นเดิม ทำซ้ำสลับไปมาจนครบ 5 ชั้น ล้างน้ำกลั่นในขั้นตอนสุดท้ายแล้วทิ้งไว้ให้แห้ง ซึ่งสามารถแสดงแผนผังการทดลองการเตรียมแผ่นกระจกได้ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 การเตรียมแผ่นกระจกให้มีคุณสมบัติขบน้ำ

3.2.3 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิไซเดียมสไตรีนซัลโฟเนตที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง

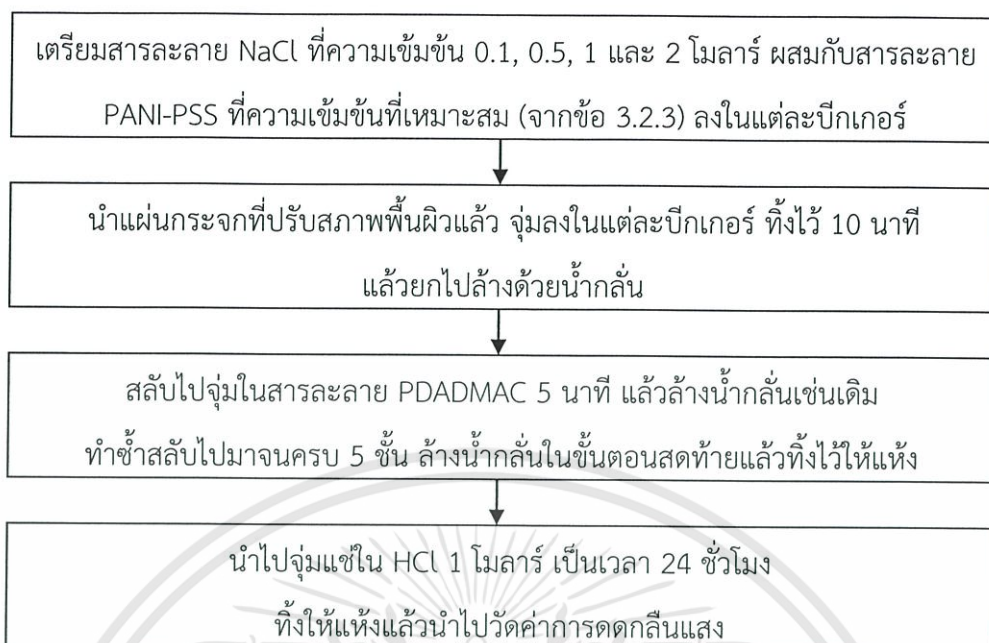
นำสารละลาย PANI ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลาย PSS (จากข้อ 3.1.2) ที่มีความเข้มข้นของพอลิไซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต 3, 5, 7, 10, 15, 20 และ 25 มิลลิโมลาร์ เทใส่บีกเกอร์แต่ละใบ จากนั้นนำแผ่นกระจกที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวแล้วซึ่งมีประจุเป็นบวก (จากข้อ 3.2.2) มาจุ่มลงในแต่ละบีกเกอร์ ทิ้งไว้ประมาณ 10 นาที แล้วยกไปล้างด้วยน้ำกลั่น และสลับไปจุ่มในสารละลายพอลิไธแอลลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ประมาณ 5 นาที แล้วไปล้างน้ำกลั่นเช่นเดิม ทำซ้ำสลับไปมาจนครบ 5 ชั้น แล้วนำไปล้างน้ำกลั่นในขั้นตอนสุดท้ายและทิ้งไว้ให้แห้ง จากนั้นนำไปจุ่มแช่ในกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทิ้งให้แห้งแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer โดยทำการสแกนสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 1000-200 นาโนเมตร ซึ่งสามารถแสดงแผนผังการทดลองได้ดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลาย PSS ที่ใช้ในการสร้างแผ่นฟิล์มบาง PANI

3.2.4 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง

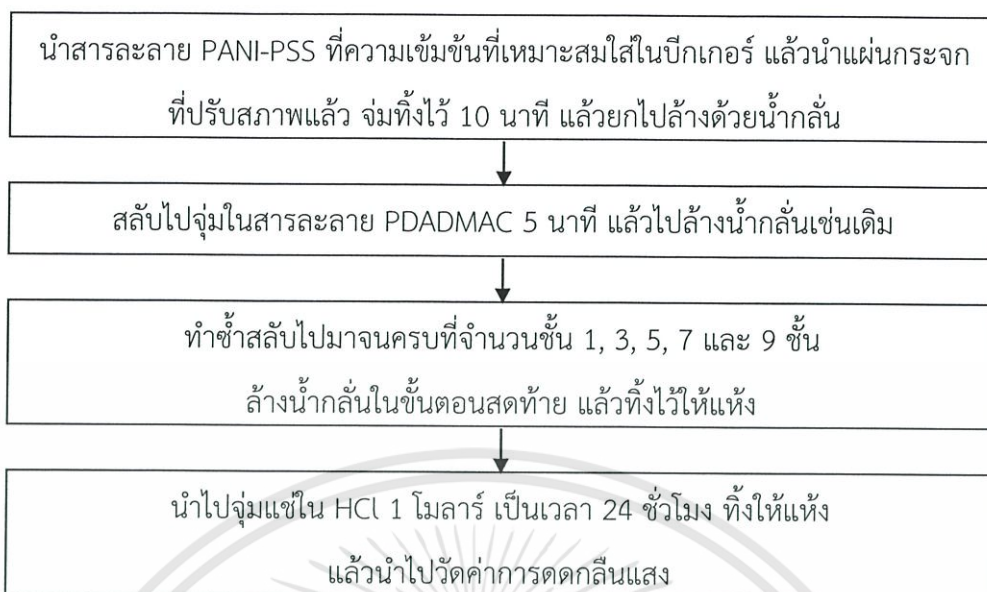
เตรียมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1 และ 2 โมลาร์ จากนั้นผสมกับสารละลาย PANI-PSS ที่ความเข้มข้นที่เหมาะสม (จากข้อ 3.2.3) ลงในบีกเกอร์ นำแผ่นกระจกที่ผ่านการปรับสภาพพื้นผิวแล้ว ที่มีประจุเป็นบวก (จากข้อ 3.2.2) มาจุ่มลงในบีกเกอร์ ทิ้งไว้ประมาณ 10 นาที แล้วยกไปล้างด้วยน้ำกลั่น และสลั้บไปจุ่มในสารละลาย PDADMAC ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ประมาณ 5 นาที แล้วไปล้างน้ำกลั่นเช่นเดิม ทำซ้ำสลั้บไปมาจนครบ 5 ชั้น นำไปล้างน้ำกลั่นในชั้นตอนสุดท้ายแล้วทิ้งไว้ให้แห้ง จากนั้นนำไปจุ่มแช่ในกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้แห้งแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer โดยทำการสแกนสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 1000-200 นาโนเมตร ซึ่งสามารถแสดงแผนผังการทดลองได้ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 การศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของเกลือ NaCl ที่ใช้ในการสร้างฟิล์ม

3.2.5 การศึกษาจำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS

นำสารละลาย PANI-PSS ที่ความเข้มข้นที่เหมาะสม (จากข้อ 3.2.3) ใส่ในบีกเกอร์ นำแผ่นกระจกที่ปรับสภาพพื้นผิวแล้ว ที่มีประจุเป็นบวก (จากข้อ 3.2.2) มาจุ่มลงในแต่ละบีกเกอร์ ทิ้งไว้ประมาณ 10 นาที แล้วยกไปล้างด้วยน้ำกลั่น และสลัดไปจุ่มในสารละลาย PDADMAC ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ประมาณ 5 นาที แล้วไปล้างน้ำกลั่นเช่นเดิม ทำซ้ำสลัดไปมาจนครบที่จำนวนชั้น 1, 3, 5, 7 และ 9 ชั้น แล้วนำไปล้างน้ำกลั่นในขั้นตอนสุดท้าย ทิ้งไว้ให้แห้ง จากนั้นนำไปจุ่มแช่ในกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลาร์ ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำให้แห้งแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer โดยทำการสแกนสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 1000-200 นาโนเมตร ซึ่งสามารถแสดงแผนผังการทดลองได้ดังรูปที่ 3.6



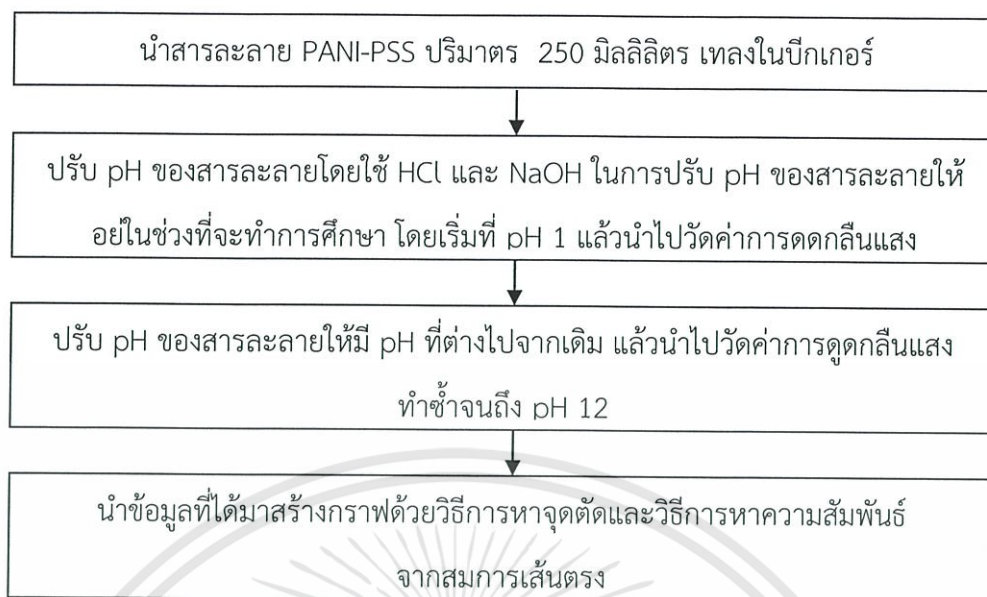
รูปที่ 3.6 การศึกษาจำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS

3.3 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ด้วยวิธีสเปกโทรโฟโตเมตริก

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ในช่วง pH 1-12 ด้วยวิธีสเปกโทรโฟโตเมตริก (Spectrophotometric method) โดยการสร้างกราฟ 2 วิธี คือ วิธีการหาจุดตัดและวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ซึ่งการทดลองสามารถแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

3.3.1 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลาย PANI-PSS

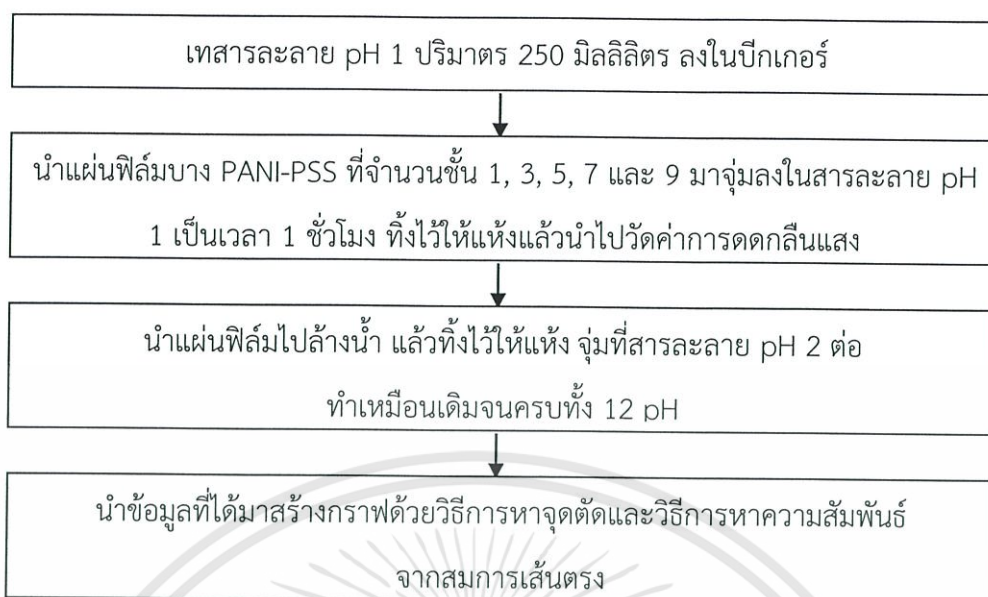
นำสารละลาย PANI-PSS (จากข้อ 3.2.3) มา 250 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ แล้วทำการปรับพีเอชของสารละลายด้วยกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ กับโซเดียมไฮดรอกไซด์แบบเม็ด ค่อยๆปรับโดยเริ่มที่พีเอช 1 จนถึง 12 และวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer โดยทำการสแกนสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 1000-200 นาโนเมตร ที่ละพีเอชจนครบ 12 พีเอช ในการปรับพีเอช ปริมาตรของสารละลายต้องคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง หลังจากนั้นนำผลที่ได้จากการวัดค่าการดูดกลืนแสงมาสร้างกราฟแบบการหาจุดตัดและการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ซึ่งสามารถแสดงแผนผังการทดลองได้ดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลาย PANI-PSS

3.3.2 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS

เตรียมสารละลายพีเอช 1 ถึง 12 ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ใส่บีกเกอร์แต่ละบีกเกอร์ โดยเตรียมสารละลายพีเอช 1 ถึง 3 จากกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ สารละลายพีเอช 4 ถึง 6 จากสารละลายบัฟเฟอร์ผสมระหว่างกรดอะซิติก (CH_3COOH) และโซเดียมอะซิเตท (CH_3COONa) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ สารละลายพีเอช 7 ถึง 10 จากสารละลายบัฟเฟอร์ผสมระหว่างไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) และไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และสารละลาย พีเอช 11 และ 12 จากโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เก็บสารละลายแต่ละพีเอชในขวดแก้วสีชา จากนั้นนำแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้น 1, 3, 5, 7 และ 9 (จากข้อ 3.2.5) มาจุ่มในสารละลายพีเอช 1 ประมาณ 1 ชั่วโมง ยกออกทิ้งไว้ให้แผ่นฟิล์มแห้งแล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer โดยทำการสแกนสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่น 1000-200 นาโนเมตร จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วจุ่มในสารละลายพีเอช 2 ต่อไป ทำเหมือนเดิมจนครบ 12 พีเอช แล้วนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ของฟิล์มแต่ละชั้นมาสร้างกราฟแบบการหาจุดตัดและการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ซึ่งสามารถแสดงแผนผังการทดลองได้ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS



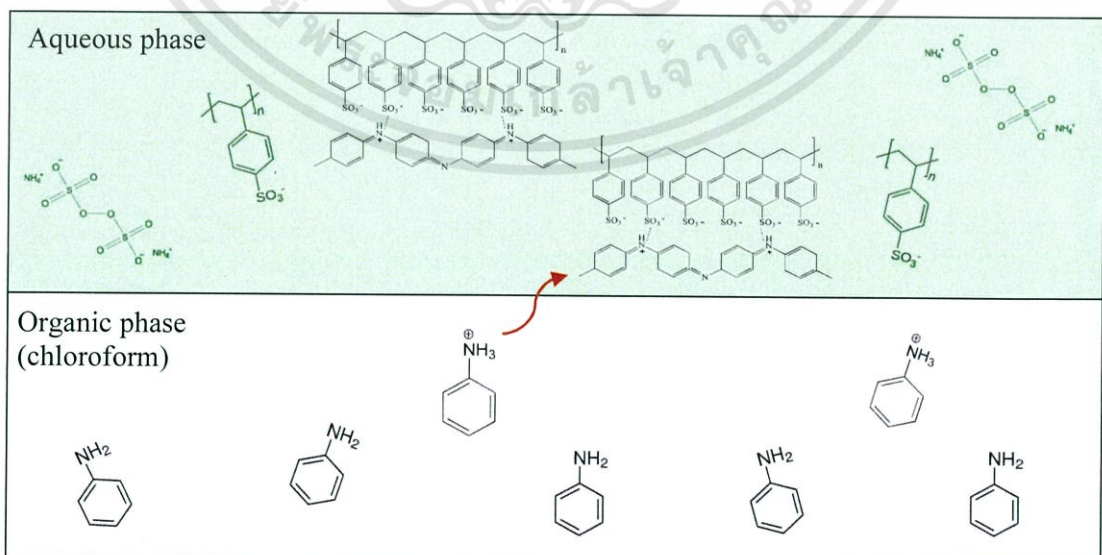
บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

จากผลการศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) ด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization) เพื่อนำไปศึกษาหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน ด้วยวิธีการทางสเปกโทรโฟโตเมตริก (Spectrophotometric) สามารถแบ่งผลการวิจัยและอภิปรายผลออกเป็น 3 ส่วนหลักๆ ดังต่อไปนี้ ส่วนที่หนึ่งคือ การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) โดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization) ส่วนที่สอง คือ การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน และในส่วนสุดท้าย คือ การหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS

4.1 การสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) โดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization)

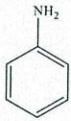
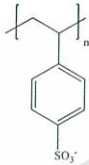
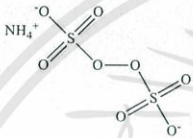
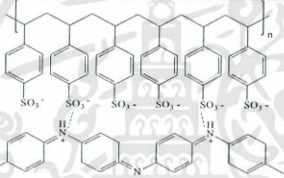
ในงานวิจัยนี้ต้องการที่จะสังเคราะห์พอลิอะนิลีน (PANI) เพื่อศึกษาค่าคงที่การแตกตัวของกรด ด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization) ซึ่งในการทดลองจะมีเฟส 2 เฟส คือ ชั้นน้ำ (Aqueous phase) ที่ประกอบด้วย PSS, APS/HCl และน้ำกลั่น และ ชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic phase) ประกอบด้วย อะนิลีนมอนอเมอร์ และคลอโรฟอร์ม โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะเกิดขึ้นระหว่างเฟส 2 เฟส ซึ่งสามารถแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization)

ในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะณใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงโครงสร้างของสารต่างๆ ในปฏิกิริยา Interfacial polymerization จากรูปที่ 4.1

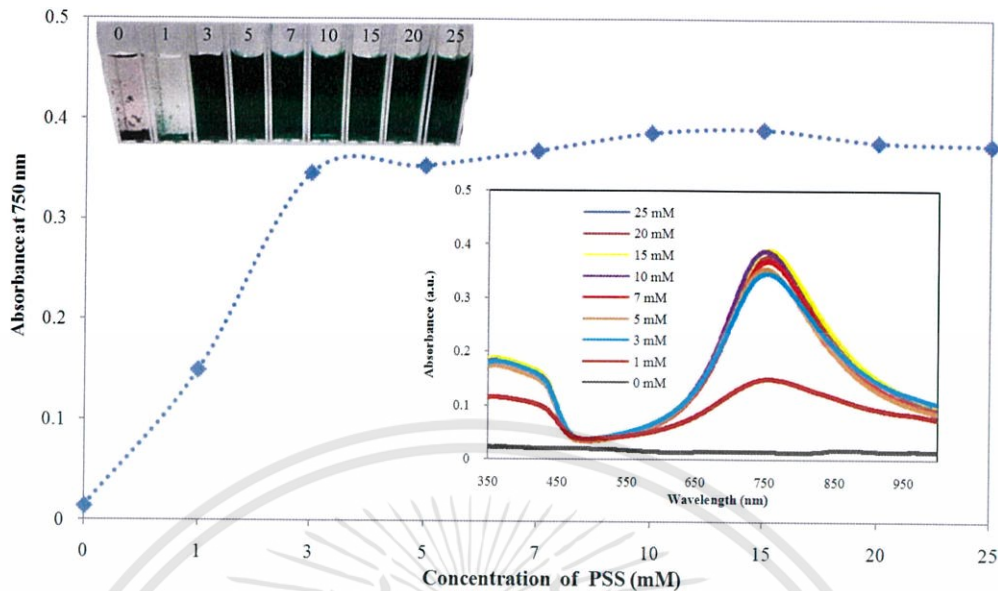
โครงสร้าง	ชื่อ
	Aniline monomer
	Poly(sodium 4-styrenesulfonate)
	Ammonium persulfate
	PANI-PSS

จากรูปที่ 4.1 แสดงการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของอะนิลีน ที่มีแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (APS) ทำหน้าที่เป็น oxidizing agent ทำให้อะนิลีนมอนอเมอร์เกิดพอลิเมอไรเซชันขึ้นที่ระหว่างชั้นของทั้งสองวัสดุ จากนั้นจะถูกโปรโตเนตด้วยกรดไฮโดรคลอริก ได้เป็น $-NH_3^+$ แล้วเข้าทำปฏิกิริยากับพอลิซไอดีมสไตรีนซัลโฟเนต ที่เป็นสารพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีความแรง โดยจะจับกันด้วยแรงทางไฟฟ้า (Electrostatic force) ซึ่ง PSS จะเป็นตัวเหนี่ยวนำให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัวได้ในน้ำ เกิดเป็นสารประกอบ PANI-PSS ขึ้น

4.1.1 ผลการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิซไอดีมสไตรีนซัลโฟเนต (PSS) เพื่อเพิ่มคุณสมบัติการละลายน้ำของพอลิอะนิลีน

ในการทดลองนี้ทำการทดลองโดยทำการสังเคราะห์ PANI โดยนำอะนิลีนมอนอเมอร์ 0.0274 มิลลิกรัม ละลายในคลอโรฟอร์ม 30 มิลลิกรัม (ขั้นตัวทำละลายอินทรีย์) มาผสมกับ APS/HCl 1 โมลาร์ จำนวน 10 มิลลิกรัม และ สารละลาย PSS ที่ความเข้มข้น 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 และ 25 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ แล้วเติมน้ำกลั่นให้มีปริมาตรครบ 100 มิลลิกรัม (ขั้นน้ำ) จากนั้นนำสารละลายผสมที่ได้ไปเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย PANI-PSS ที่ความเข้มข้นต่างๆ

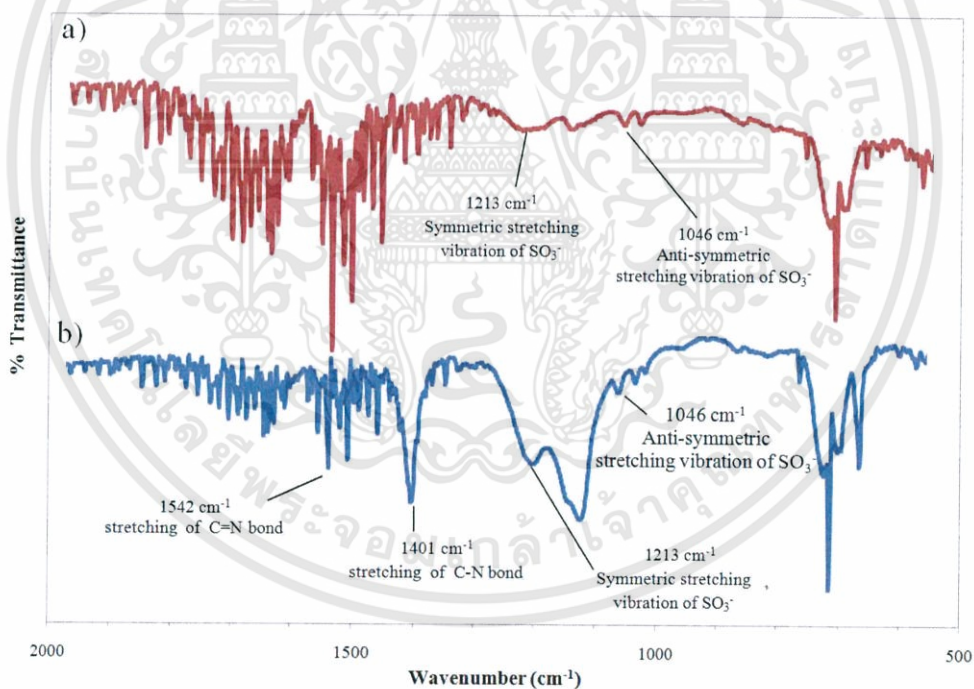
จากรูปที่ 4.2 อธิบายได้ว่า ความเข้มข้นของ PSS มีผลต่อการเกิดพอลิเมอร์ไรต์เซชันของพอลิอะนิลีน เนื่องจาก PSS เป็นสารละลายพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่แรง จะไปเหนี่ยวนำให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัว โดยที่หมู่ซัลโฟนิก ($-SO_3^-$) ของ PSS ที่มีประจุลบ จะไปจับกับ หมู่อิมมิม ($-NH_3^+$) ที่มีประจุบวกของพอลิอะนิลีน ด้วยแรงทางไฟฟ้า (Electrostatic force) ทำให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัวและสามารถละลายน้ำได้ ซึ่งเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย PSS จะทำให้ PSS มีการเหนี่ยวนำให้พอลิอะนิลีนมีการกระจายตัวได้ดีขึ้น จากกราฟจะพบว่าที่ความเข้มข้นของ PSS 3 มิลลิโมลาร์ สามารถทำให้พอลิอะนิลีนกระจายตัวได้ดีที่สุดทำให้ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายเพิ่มขึ้น แต่ในขณะเดียวกันเมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของ PSS ที่ 5 – 25 มิลลิโมลาร์ จะเห็นว่าค่าการดูดกลืนแสงเริ่มคงที่ เพราะเมื่อความเข้มข้นของ PSS เพิ่มขึ้นจะไม่เกิดการเหนี่ยวนำให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัวได้ดีขึ้น ดังนั้นที่ความเข้มข้นของ PSS ที่ 3 มิลลิโมลาร์ จึงเป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการทำให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัวได้ดีที่สุด และทำให้พอลิอะนิลีนไม่เกิดการตกตะกอน ซึ่งสามารถแสดงสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิอะนิลีนได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ PANI-PSS

ตัวแปร	สภาวะที่เหมาะสม
ความเข้มข้นของอะนิลีนมอนอเมอร์	10 มิลลิโมลาร์
ความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต	3 มิลลิโมลาร์
ความแรงของกรดไฮโดรคลอริก	1 โมลาร์
อุณหภูมิ	4 องศาเซลเซียส
เวลาในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน	24 ชั่วโมง

4.1.2 ผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบพอลิอะนิลีน (PANI-PSS)

ในการทดลองนี้เป็นการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน ของ PANI-PSS ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)



รูปที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของ a) PSS และ b) PANI-PSS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงหมู่ฟังก์ชันของ PSS และ PANI-PSS

PSS		PANI-PSS	
Bond	Wavenumber (cm ⁻¹)	Bond	Wavenumber (cm ⁻¹)
S-O stretching	1,213	S-O stretching	1,213
S-O bending	1,046	S-O bending	1,046
		C=N stretching	1,542
		C-N stretching	1,401

จากการตรวจวัดสเปกตรัม FTIR เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบ PANI-PSS หลังจากปรับปรุงคุณสมบัติการละลายด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวิภาค (Interfacial polymerization) โดยทำการวัด PSS (a) และ PANI-PSS (b) จากสเปกตรัมของ PSS ที่เลขคลื่น 1,213 cm⁻¹ แสดงถึงการสั่นในรูปแบบการยืดหดของหมู่ซัลฟูนิค (SO₃⁻) และที่เลขคลื่น 1,046 cm⁻¹ แสดงถึงการสั่นแบบงอของหมู่ซัลฟูนิค (SO₃⁻) และจากสเปกตรัมของ PANI-PSS ที่เลขคลื่น 1,542 cm⁻¹, 1,401 cm⁻¹, 1,213 cm⁻¹ และ 1,046 cm⁻¹ แสดงถึงการสั่นในรูปแบบการยืดหดของพันธะ C=N ในโครงสร้างของ Quinonoid, การสั่นในรูปแบบการยืดหดของพันธะ C-N ในวงเบนซีนอยด์, การสั่นในรูปแบบการยืดหดของหมู่ซัลฟูนิค (SO₃⁻) และแสดงถึงการสั่นแบบงอของหมู่ซัลฟูนิค (SO₃⁻) ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.3 เมื่อนำสเปกตรัมของ PANI-PSS (b) มาเทียบกลับสเปกตรัมของ PSS (a) จะพบว่า มีหมู่ฟังก์ชันที่ตรงกันคือ การสั่นของหมู่ซัลฟูนิค (SO₃⁻) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของ PSS จึงสามารถยืนยันได้ว่าสารที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นสารประกอบ PANI-PSS

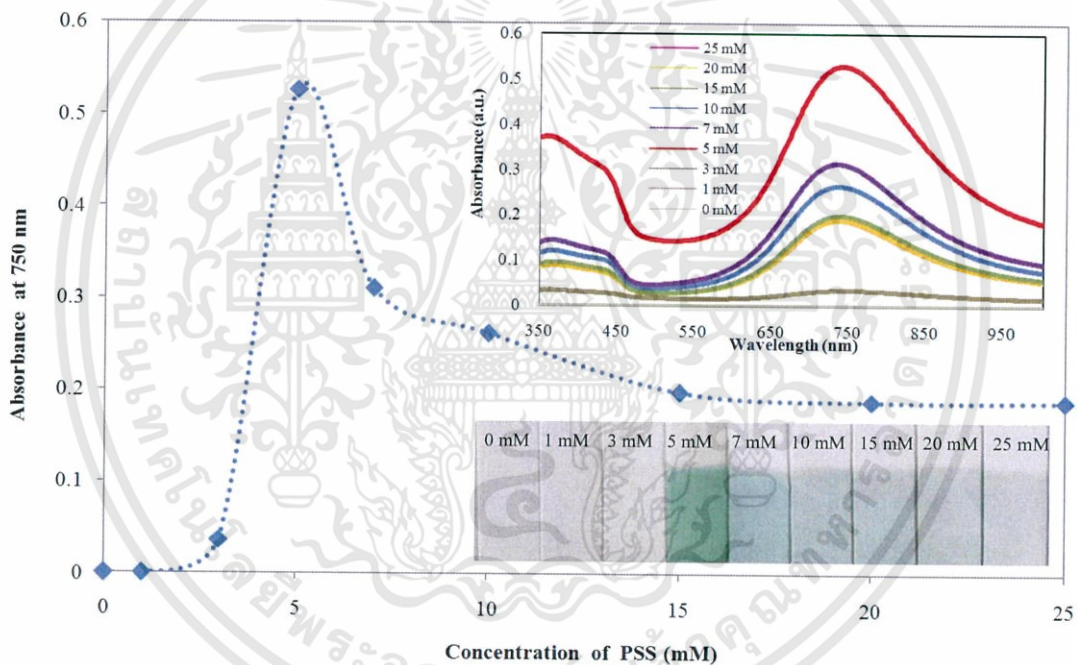
4.2 การศึกษาสภาวะต่างๆในการสร้างแผ่นฟิล์มบางของ PANI-PSS ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-Layer technique)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสภาวะต่างๆในการสร้างแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น เพื่อนำไปใช้ในการศึกษาหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด ซึ่งแบ่งผลการศึกษาออกเป็น 3 ส่วนย่อยๆ ดังนี้ ส่วนที่หนึ่ง คือ ผลจากการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิโซเดียมสไตรีนซัลโฟเนต ที่ใช้ในการสร้างแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ส่วนที่สอง คือ ผลจากการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ ที่ใช้ในการสร้างแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS และในส่วนสุดท้าย คือ ผลของการศึกษาจำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS

4.2.1 ผลจากการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลายพอลิโซเดียม สไตรีนซัลโฟเนต (PSS) ที่ใช้ในการสร้างแผ่นฟิล์มบาง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารละลาย PANI-PSS ขึ้น และพบว่าความเข้มข้นของ PSS ที่ 3 มิลลิโมลาร์ ทำให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัวได้ดีที่สุด แต่เนื่องจากไม่ทราบว่าความเข้มข้นของ PSS ที่ 3 มิลลิโมลาร์ จะส่งผลต่อการขึ้นรูปของฟิล์มบาง PANI-PSS หรือไม่ จึงได้ทำการศึกษาปริมาณของ PSS ที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS

ในการทดลองนี้ ทำการสร้างแผ่นฟิล์มบางโดยนำกระจกที่ปรับสภาพผิวแล้ว (Primer) จุ่มลงในสารละลาย PANI-PSS ที่เข้มข้น 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 และ 25 มิลลิโมลาร์ ตามลำดับ แล้วจึงนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ซึ่งได้ผลดังรูปที่ 4.4



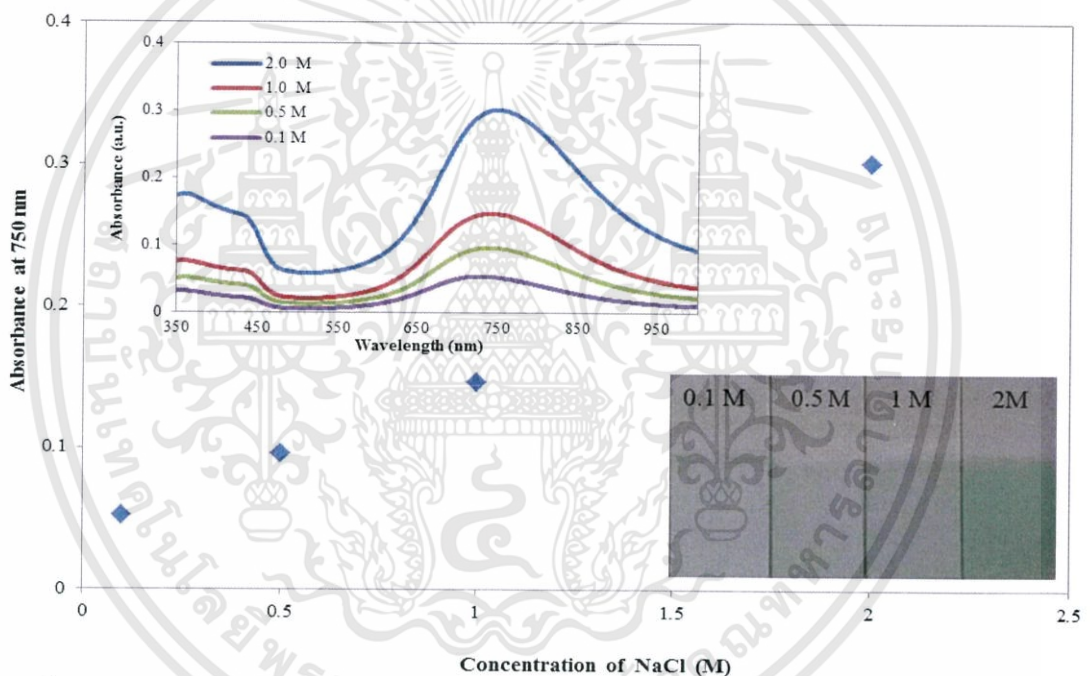
รูปที่ 4.4 ค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากรูปที่ 4.4 แสดงการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความยาวคลื่น 750 นาโนเมตร พบว่าที่ความเข้มข้นของ PSS 5 มิลลิโมลาร์ ให้ค่าการดูดกลืนแสงมากที่สุด และยังพบว่าเกิดการยึดเกาะของแผ่นฟิล์มได้ดีที่สุด แต่เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของ PSS ขึ้นที่ 7 - 25 มิลลิโมลาร์ พบว่าค่าการดูดกลืนแสงต่ำลง เป็นผลจากความเข้มข้นของ PSS ที่ 7 - 25 มิลลิโมลาร์ มีปริมาณของ PSS ที่มากเกินไป และเนื่องจาก PSS เป็นสารพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีความแรง จึงมีความสามารถในการยึดเกาะบนแผ่นกระจก ได้ดีกว่า PANI-PSS ตัว PSS จึงเข้าไปยึดเกาะบนแผ่นกระจกแทนที่ PANI-PSS เป็นผลให้ค่าการดูดกลืนต่ำลง ดังนั้นความเข้มข้นที่เหมาะสมของ PSS ใน

การขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS คือ 5 มิลลิเมตร เนื่องจากอัตราส่วนของ PSS และ พอลิอะนิลีน มีความเหมาะสมกัน ทำให้ PANI-PSS เกาะติดบนแผ่นกระจกได้มาก

4.2.2 ผลจากศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ที่ใช้ในการสร้างแผ่นฟิล์มบาง

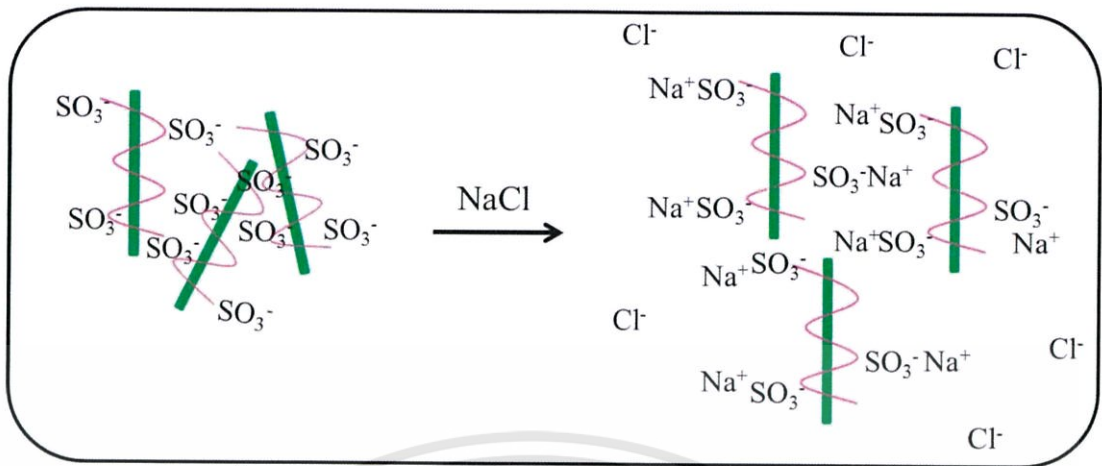
เนื่องจากสารละลาย PANI-PSS เกาะติดบนแผ่นฟิล์มบางได้น้อย จึงได้มีการนำเอาโซเดียมคลอไรด์ มาผสมกับ PANI-PSS เพื่อเพิ่มความสามารถในการเกาะติดบนแผ่นกระจกได้ดียิ่งขึ้น โดยในการทดลองนี้ได้ทำการหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของ NaCl ที่ความเข้มข้น 0.1, 0.5, 1 และ 2 โมลาร์ ผลดังที่แสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่โซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้นต่างๆ

จากรูป 4.5 พบว่าเมื่อสารละลายโซเดียมคลอไรด์มีความเข้มข้นสูงขึ้น ที่ 0.1 – 2 โมลาร์ จะส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงขึ้นตามไปด้วย ซึ่งความเข้มข้นของสารละลาย NaCl มีผลต่อการขึ้นรูปของแผ่นฟิล์มบาง เนื่องจากเมื่อยังไม่มีการเติมโซเดียมโครงสร้างของสายโซ่พอลิเมอร์จะอยู่ชิดติดกันมากซึ่งระหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์นั้นจะมีแรงผลัก (Repulsive force) ซึ่งกันอยู่ จึงทำให้เมื่อเข้าไปยึดเกาะที่แผ่น จะเกิดการผลักกันทำให้เข้าไปยึดเกาะบนแผ่นกระจกได้น้อย แต่เมื่อทำการเติมโซเดียมคลอไรด์ลงไป Na^+ จะเข้าไปลดแรงผลักระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ จึงทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเข้าไปเกาะติดบนแผ่นกระจกได้โดยที่ไม่ผลักกันเอง จึงถูกดูดซับบนพื้นผิวของกระจกได้มากยิ่งขึ้น ดังที่แสดงในรูปที่ 4.6

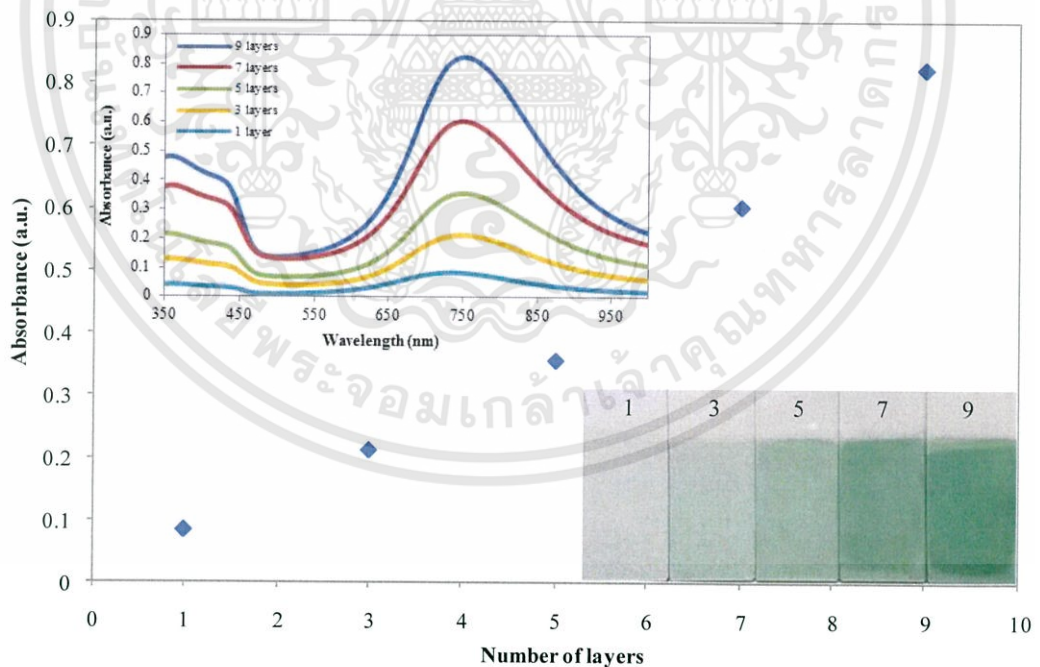
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 แสดงการเติมโซเดียมคลอไรด์ลงในสารละลาย PANI-PSS

4.2.3 ศึกษาผลของจำนวนชั้นที่ใช้ในการสร้างฟิล์ม

เป็นการศึกษาความแตกต่างของจำนวนชั้นที่ใช้ในการสร้างฟิล์มบางของ PANI-PSS โดยสังเคราะห์ฟิล์มให้มีความหนาของชั้นฟิล์มเท่ากับ 1, 3, 5, 7 และ 9 ชั้น และทำการวิเคราะห์ผลด้วย UV-visible Spectrophotometer แสดงให้เห็นผลดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มที่มีจำนวนชั้นที่ต่างกัน

จากรูปที่ 4.7 อธิบายค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์มของ PANI-PSS โดยสังเคราะห์ฟิล์มให้มีจำนวนชั้นเท่ากับ 1, 3, 5, 7 และ 9 ชั้น ซึ่งกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มต่อค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 750 นาโนเมตร ทำให้ทราบว่าเมื่อเพิ่มจำนวนของชั้นฟิล์มเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าการดูดกลืนแสงก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากยิ่งฟิล์มมีจำนวนชั้นมากขึ้น ก็จะมี PANI-PSS เกาะอยู่บนกระจกมากขึ้น ทำให้สีของฟิล์มเข้มและชัดขึ้น จึงสามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS โดยอาศัยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-Layer technique) ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สภาวะที่ดีที่สุดที่ใช้ในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางของ PANI-PSS

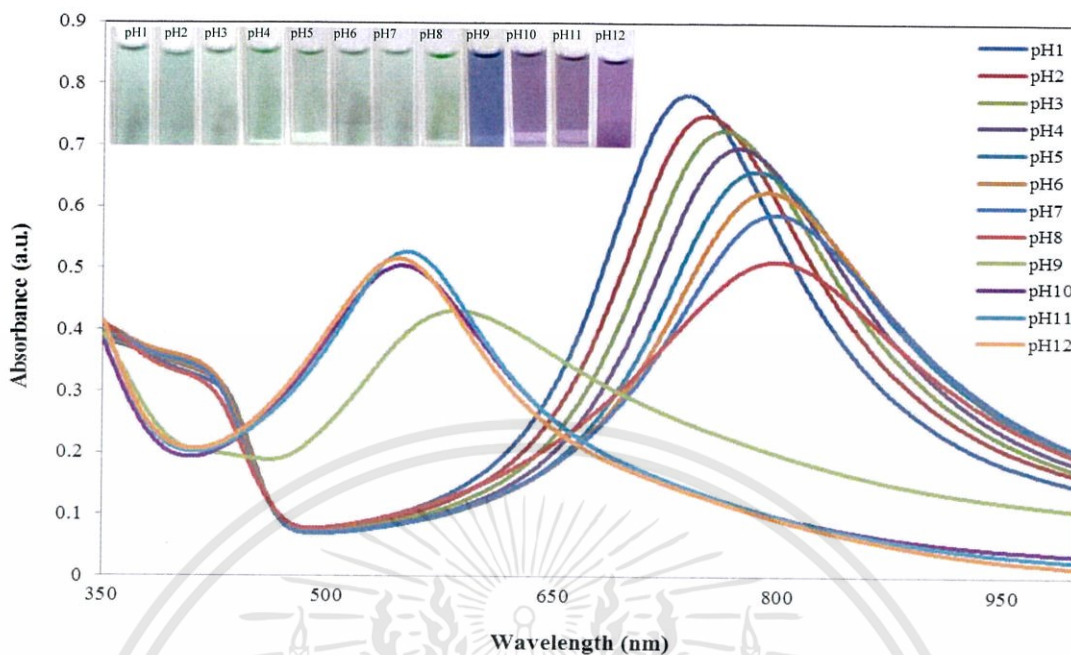
ตัวแปร	สภาวะที่เหมาะสม
ความเข้มข้นของ PSS	5 มิลลิโมลาร์
ความเข้มข้นของเกลือ NaCl	2 โมลาร์
จำนวนชั้นการเคลือบฟิล์ม	9 ชั้น

4.3 การศึกษาหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS

ในงานวิจัยนี้จะทำการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลาย PANI-PSS และฟิล์มของ PANI-PSS ที่สังเคราะห์ได้ โดยการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงเปรียบเทียบกับค่า pH ซึ่งสามารถทำได้โดย การสร้างกราฟแบบวิเคราะห์กราฟ 2 แบบ คือ การหาจุดตัด และการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง

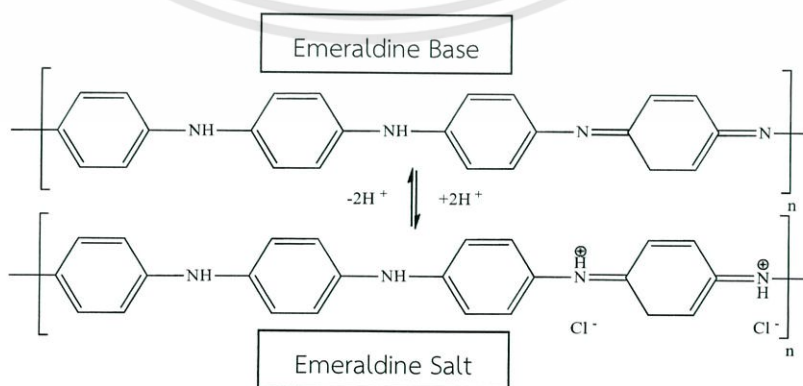
4.3.1 ผลของการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย PANI-PSS ที่ pH ต่างๆ

นำสารละลาย PANI-PSS จำนวน 250 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ ทำการวัดพีเอชของสารละลายตั้งแต่ที่พีเอช 1 จนถึง 12 โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ในการปรับ pH ของสารละลาย และนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 ค่าการดูดกลืนแสงของสารละลาย PANI-PSS ที่ pH ต่างๆ กัน

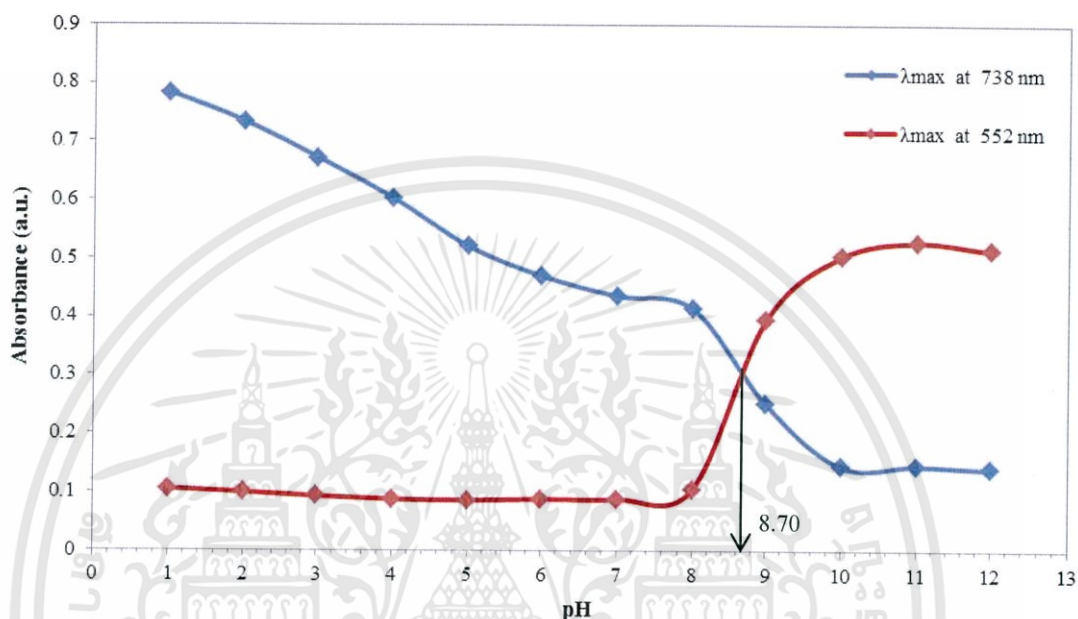
จากรูปที่ 4.8 เมื่อสารละลายมีค่า pH เปลี่ยนไป จะสังเกตเห็นว่าสีของสารละลาย PANI-PSS เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสีเขียวเป็นสีน้ำเงิน และสี ตามลำดับม่วง ส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของสารละลายแต่ละค่า pH เปลี่ยนแปลงไปดังรูป เนื่องจากพอลิอะนิลีนมีคุณสมบัติเป็นทั้งรีดอกซ์ สวิตซ์และพีเอชสวิตซ์ ซึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้ และโครงสร้างที่แตกต่างกันยังส่งผลให้เกิดสีที่ต่างกัน ซึ่งสารละลายสีเขียวที่แสดงให้เห็น คือ พอลิอะนิลีนที่อยู่ในรูปโครงสร้างของ เกลือเอ็มเมอร์ลิติน (ES) ซึ่งมีสภาพเป็นกรด เมื่อนำไปปรับให้ค่า pH สูงขึ้น พอลิอะนิลีนจะเปลี่ยน โครงสร้างมาอยู่ในรูปเบสเอ็มเมอร์ลิติน (EB) ซึ่งแสดงสีของสารละลายเป็นสีน้ำเงิน สามารถแสดงการ เกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของพอลิอะนิลีนในรูปของเกลือเอ็มเมอร์ลิตินและเบสเอ็มเมอร์ลิติน [9]

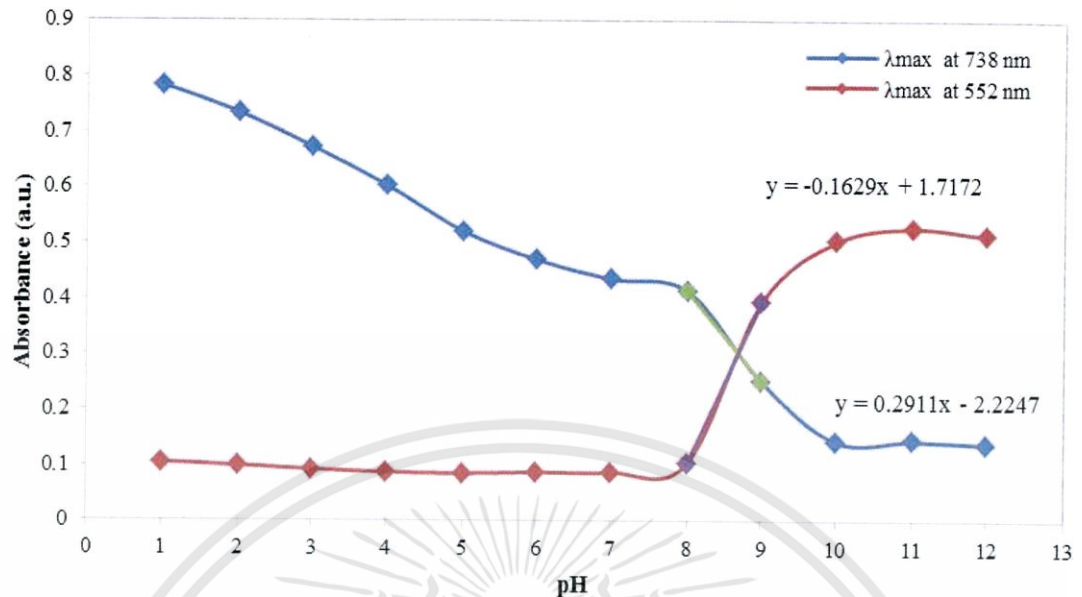
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการทดลองได้ทำการวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายพอลิอะนิลีน โดยการนำข้อมูลจากการวัดค่าการดูดกลืนแสงมาสร้างกราฟแบบ 2 วิธี คือ วิธีการหาจุดตัด และวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ซึ่งทำได้โดยการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่า pH ของสารละลาย ดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 การหาค่า pKa ของสารละลาย PANI-PSS ด้วยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ

จากรูปที่ 4.10 เป็นวิธีการหาค่า pKa โดยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ ทำได้โดยนำค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นสูงสุด 2 ช่วง (จากรูปที่ 4.8) คือ 522 นาโนเมตร และ 738 นาโนเมตร มาทำการพลอต กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นกับค่า pH จะเกิดจุดตัดขึ้น จากนั้นทำการลากเส้นจากจุดตัดของกราฟลงมาตัดที่แกน x ซึ่งจุดตัดที่แกน x คือ ค่า pKa ดังนั้นจะได้ค่า pKa ของสารละลายในวิธีนี้คือ 8.70



รูปที่ 4.11 การหาค่า pKa ของสารละลาย PANI-PSS ด้วยวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง

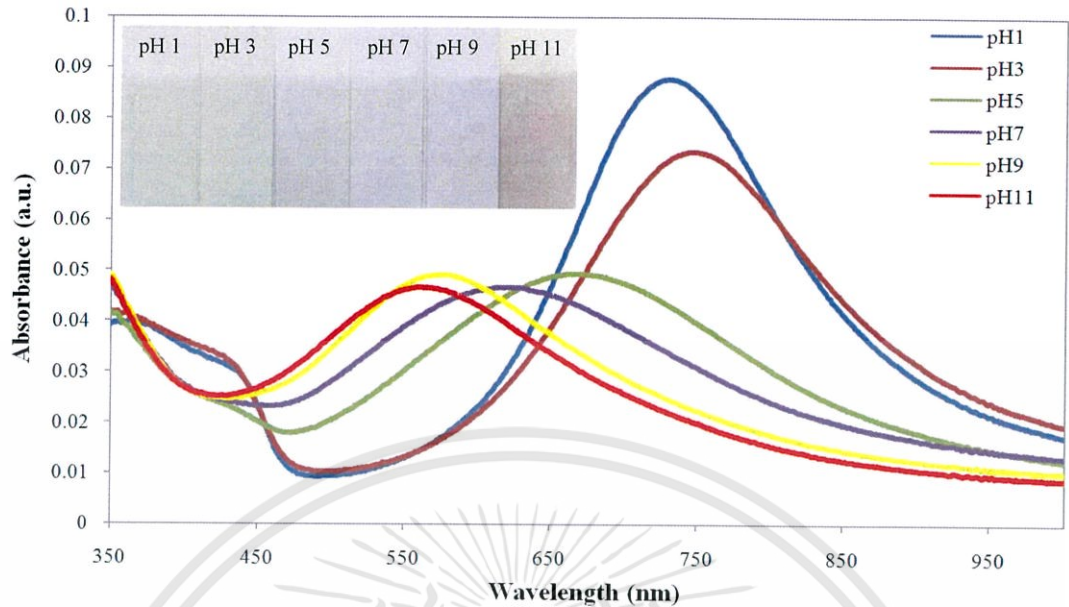
จากรูปที่ 4.11 เป็นวิธีการหาค่า pKa โดยวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ทำได้โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงเปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลาย โดยวิเคราะห์ ค่าการดูดกลืนแสงที่ 552 นาโนเมตร และ 738 นาโนเมตร ซึ่งการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ทำได้โดยใช้สมการเส้นตรงสองเส้นที่แสดงในรูปที่ 4.16 ในการหาจุดตัดของกราฟ ซึ่งจะได้ค่าดังนี้

$$\begin{aligned}
 0.2911x - 2.2247 &= -0.1629x + 1.7172 \\
 0.2911x + 0.1629x &= 1.7172 + 2.2247 \\
 X &= 8.68
 \end{aligned}$$

ดังนั้นค่า pKa ของสารละลาย PANI-PSS มีค่าเท่ากับ 8.68

4.3.2 ผลของการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS

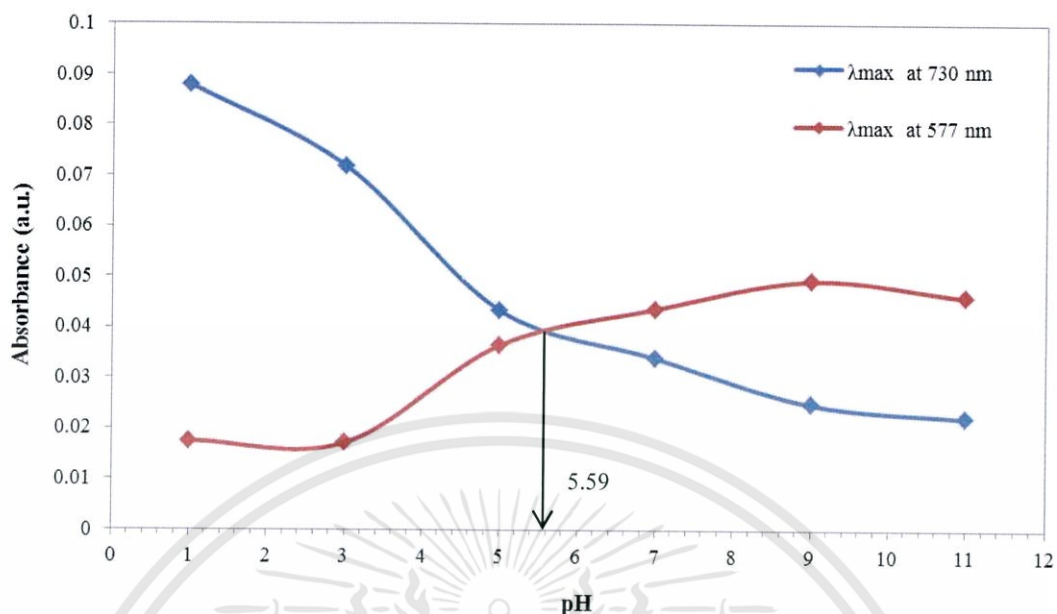
นำของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้น 1 ชั้น มาทำการจุ่มสารละลายที่ pH 1-12 จากนั้นนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer



รูปที่ 4.12 ค่าการดูดกลืนแสงของฟิล์ม PANI-PSS 1 ชั้น ที่ pH ต่างกัน

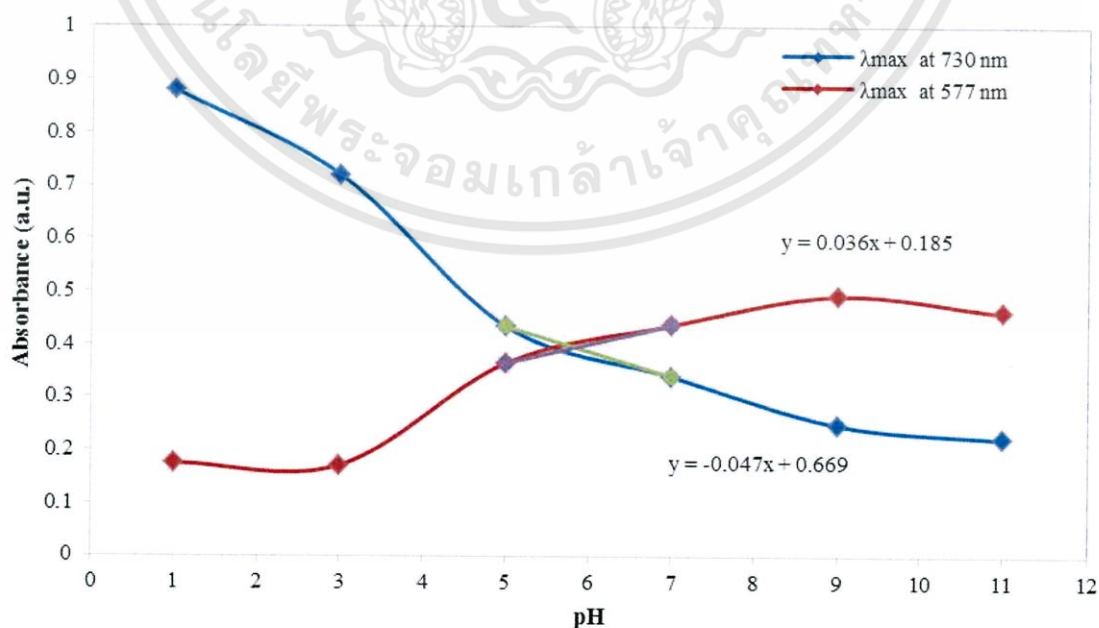
จากรูปที่ 4.12 เมื่อทำการจุ่มแผ่นฟิล์มบาง 1 ชั้น ในสารละลายบัฟเฟอร์มีค่า pH เปลี่ยนไป พบว่าสีของแผ่นฟิล์ม PANI-PSS เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสีเขียวเป็นสีน้ำเงิน และสีม่วง ตามลำดับ เป็นผลให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดของแผ่นฟิล์มบางแต่ละค่า pH เกิดการเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากโครงสร้างที่แตกต่างกันของพอลิอะนิลีน ส่งผลให้เกิดสีที่แตกต่างกัน ซึ่งฟิล์มสีเขียวที่แสดงให้เห็น คือ พอลิอะนิลีนที่อยู่ในรูปโครงสร้างของเกลือเอ็มเมอร์ลิติน (ES) ซึ่งมีสภาพเป็นกรด เมื่อทำการปรับค่า pH สูงขึ้น พอลิอะนิลีนจะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นเบสเอ็มเมอร์ลิติน (EB) ซึ่งแสดงสีของฟิล์มเป็นสีน้ำเงิน

ในการทดลองได้ทำการวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน 1 ชั้น โดยการนำข้อมูลจากการวัดค่าการดูดกลืนแสงมาสร้างกราฟ 2 วิธี คือ วิธีการหาจุดตัด และวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ซึ่งทำได้โดยการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่า pH ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS



รูปที่ 4.13 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 1 ชั้น ด้วยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ

จากรูปที่ 4.13 เป็นการหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง โดยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ นำค่าการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นสูงสุด 2 ช่วง (รูปที่ 4.12) ที่ 577 นาโนเมตร และ 730 นาโนเมตร มาทำการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงเปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลาย ซึ่งจะเกิดจุดตัดขึ้น แล้วทำการลากเส้นลงมาตัดที่แกน x จะได้ค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง 1 ชั้น จากกราฟรูปที่ 4.13 จะได้ค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ 1 ชั้นมีค่าเท่ากับ 5.59



รูปที่ 4.14 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 1 ชั้น ด้วยวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการ

เอกสารนี้สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.14 เป็นกราฟวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ที่ทำการหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 577 นาโนเมตร และ 730 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายที่นำฟิล์มไปจุ่ม ซึ่งการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ทำได้โดยใช้สมการเส้นตรงสองเส้นที่แสดงในรูปที่ 4.14 ในการหาจุดตัดของกราฟ ซึ่งจะได้ค่าดังนี้

$$0.036x + 0.185 = -0.047x + 0.669$$

$$0.036x + 0.047x = 0.669 - 0.185$$

$$X = 5.83$$

ดังนั้นค่า pKa ของฟิล์ม PANI-PSS ที่ความหนา 1 ชั้น มีค่าเท่ากับ 5.83

ทำการวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้น 3, 5, 7 และ 9 ชั้น เช่นเดียวกับ ชั้นที่ 1 สามารถแสดงผลการค่า pKa ของชั้นต่างๆ ได้ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบางที่จำนวนชั้น 3, 5, 7 และ 9

วิธีการหาค่า pKa	จำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง			
	3	5	7	9
การหาจุดตัดจากกราฟ	4.59	4.70	4.50	4.60
การหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง	4.67	4.78	4.74	4.62

จากการวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS โดยการสร้างกราฟแบบ Graphical methods 2 แบบ คือ การหาจุดตัดจากกราฟ และการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ซึ่งแสดงผลเปรียบเทียบผลของค่า pKa ของทั้งสองวิธี ดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้นต่างๆ

วิธีการหาค่า pKa	สารละลาย	จำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง				
		1	3	5	7	9
การหาจุดตัดจากกราฟ	8.70	5.59	4.59	4.70	4.50	4.60
การหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง	8.68	5.83	4.67	4.78	4.74	4.62

จากตารางที่ 4.6 พบว่าค่า pKa ของสารละลายพอลิอะนิลีนและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS แตกต่างกันอย่างชัดเจน เนื่องจากในสารละลายพอลิอะนิลีน และแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS มีเมทริกซ์ที่ต่างกัน ซึ่งเมทริกซ์ในที่นี้คือ PSS และ PDADMAC ที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมแผ่นฟิล์มบาง ซึ่งเป็นเพราะตัว PDADMAC และ PSS มีความสามารถในการแตกตัวได้ เมื่อเมทริกซ์เกิดการแตกตัวส่งผลให้ไปรบกวนค่าการแตกตัวของกรดของ PANI-PSS เป็นผลให้ค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ที่วิเคราะห์ได้ มีค่า pH ของแผ่นฟิล์มบางแตกต่างกับสารละลาย

จากงานวิจัยของ Erika Pringsheim และคณะ [7] ได้ทำการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางจากสารละลายพอลิอะนิลีน ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Interfacial polymerization เพื่อใช้ทำเป็นตัวตรวจวัดพีเอช โดยศึกษาผลของหมู่แทนที่ ที่เข้าทำปฏิกิริยากับอะนิลีน พบว่า เมื่อทำการเติมหมู่แทนที่ที่ต่างกัน เข้าไปในโครงสร้างของพอลิอะนิลีน ส่งผลให้ได้ค่า pKa ที่ได้แตกต่างกัน สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงค่า pKa ของฟิล์ม PANI เมื่อเติมหมู่แทนที่ที่ต่างกัน ที่ 22°C

Film no	Monomer	λ_{\max} prot. [nm]	λ_{\max} deprot. [nm]	pKa
PA-1	aniline	840	600	7.38
PA-6	o-toluidine	840	600	7.23
PA-7	m-toluidine	840	600	6.61
PA-9	N-methylaniline	945	645	5.42
PA-10	Diphenylamine	- ^a	820	10.50
CP-1	2-ABA/aniline	840	600	6.80
CP-2	2-ABA/aniline	840	600	7.66

เมื่อ a คือ pH-independent between pH 1 and pH 6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารประกอบ PANI-PSS ที่งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ขึ้น พบว่า ค่าคงที่การแตกตัวของกรดของ PANI-PSS แตกต่างจากงานวิจัยดังกล่าว ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่า ค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pK_a) ของพอลิอะนิลีน จะสามารถเปลี่ยนแปลงไป ขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันที่เข้ามาทำปฏิกิริยา



สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์พอลิอะนิลีน ให้มีความสามารถในการละลายน้ำ โดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค (Interfacial polymerization) และทำการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-Layer technique) เพื่อศึกษาหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของ PANI-PSS ด้วยวิธีทางสเปกโทรโฟโตเมทริก ในขั้นแรกเริ่มจากการศึกษาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารละลาย PSS ที่เป็นสารช่วยเหนี่ยวนำให้พอลิอะนิลีนเกิดการกระจายตัวได้ในน้ำ โดยทำการศึกษา PSS ที่ความเข้มข้น 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 และ 25 มิลลิโมลาร์ ภายใต้สภาวะการทดลอง คือ เวลาในการเกิดพอลิเมอไรเซชัน 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-visible spectrophotometer พบว่า สารละลาย PSS ที่ความเข้มข้น 3 มิลลิโมลาร์ เป็นความเข้มข้นที่น้อยที่สุดที่สามารถทำให้พอลิอะนิลีนมีการกระจายตัวได้ดี และจากการวิเคราะห์ด้วย FTIR พบว่า โครงสร้างของ PANI ที่ได้จากการสังเคราะห์จะมีการสั่นพันธะ S-O stretching หมู่ฟังก์ชันซัลฟูนิคของ PSS, พันธะ C=N ในโครงสร้างของ Quinonoid และพันธะ C-N ในวงเบนซีนอยด์ ของ PANI ซึ่งเป็นสิ่งที่บ่งบอกได้ว่าการสังเคราะห์เกิดสารประกอบ PANI-PSS ขึ้น

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ได้แก่ ความเข้มข้นของสารละลาย PSS ที่เหมาะสม, ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ ที่เหมาะสม และจำนวนชั้นต่างๆ พบว่า ความเข้มข้นของสารละลาย PSS ที่เหมาะสม คือที่ 5 มิลลิโมลาร์ ให้ค่าการดูดกลืนแสงที่ดีที่สุด และพบการยึดเกาะของ PANI-PSS บนแผ่นกระจกได้ดีที่สุด ต่อมาในส่วนของความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ ที่เหมาะสม คือที่ความเข้มข้น 2 โมลาร์ เมื่อความเข้มข้นของเกลือมากขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และช่วยให้ PANI-PSS ติดบนแผ่นกระจกได้ดีขึ้น และจากการศึกษาจำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้น 1, 3, 5, 7 และ 9 ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสง พบว่า เมื่อจำนวนชั้นของฟิล์มเพิ่มขึ้น ค่าการดูดกลืนแสงก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เป็นเพราะเมื่อเพิ่มจำนวนชั้น ทำให้จำนวนมี PANI-PSS ที่ไปเกาะติดบนแผ่นกระจกเพิ่มขึ้น

ในขั้นตอนสุดท้าย เป็นการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS โดยทำการวิเคราะห์จากการสร้างกราฟแบบการหาจุดตัด และการหาความสัมพันธ์ของสมการเส้นตรง ซึ่งค่า pKa ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบางที่ชั้นต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 สรุปผลการวิเคราะห์หาค่า pKa ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบางของ PANI-PSS

วิธีการหาค่า pKa	สารละลาย	จำนวนชั้นของแผ่นฟิล์มบาง				
		1	3	5	7	9
การหาจุดตัดจากกราฟ	8.70	5.59	4.59	4.70	4.50	4.60
การหาความสัมพันธ์จาก สมการเส้นตรง	8.68	5.83	4.67	4.78	4.74	4.62

จากตารางที่ 5.1 พบว่าทั้ง 2 วิธี แสดงผลของค่าคงที่การแตกตัวของกรด ที่ใกล้เคียงกัน แต่ในส่วนของค่าคงที่การแตกตัวของกรดของสารละลาย และแผ่นฟิล์มบาง ที่แตกต่างกันนั้นเป็นผลมาจากเมทริกซ์ที่แตกต่างกัน

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการสังเคราะห์สารละลาย PANI-PSS ให้มีความสามารถในการละลายน้ำ โดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค, การสร้างแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น และการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด พบปัญหาและเทคนิคบางประการ ที่สามารถนำไปปรับปรุงการทดลอง เพื่อให้ผลลัพธ์ออกมาดีที่สุด โดยปัญหาและข้อเสนอแนะมีดังนี้

1. หลังจากสังเคราะห์สารละลาย PANI-PSS เสร็จ ควรรับนำสารละลายไปเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เพื่อให้การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะนิลีนเป็นไปอย่างช้าๆ และเพื่อไม่ให้ APS เสียสภาพเร็วเกินไป ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาจะเสร็จ
2. การขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น ต้องล้างด้วยน้ำสะอาดทุกครั้ง เพื่อกำจัดพอลิเมอร์ส่วนเกินที่ติดซับอยู่บนพื้นผิวกระจก
3. ในการศึกษาค่า pH ที่เป็นผลให้โครงสร้างของพอลิอะนิลีนที่ขึ้นรูปแผ่นฟิล์มบางเกิดการเปลี่ยนแปลงนั้น ควรจุ่มแช่แผ่นฟิล์มในแต่ละ pH เป็นเวลา 6 ชั่วโมงขึ้นไป เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างสมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] **Conducting Polymer** [Online]. Available : [http://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewbulletin/437+\(Conducting+Polymer\)](http://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewbulletin/437+(Conducting+Polymer)) เข้าถึงเมื่อวันที่ 17 พ.ค. 2559.
- [2] Ekarat Detsri and Stephan Thierry Dubas, **Interfacial Polymerization of Polyaniline and Its Layer-by-Layer Assembly into Polyelectrolytes Multilayer Thin-Films** *Journal of Applied Polymer Science* Volume 128, Issue 1, Version of Record online : 10 JUL 2012.
- [3] Nahid Raoufia, Frederic Surrea, Muttukrishnan Rajarajana, Tong Suna and Kenneth T.V. Grattan, **Optical sensor for pH monitoring using a layer-by-layer deposition technique emphasizing enhanced stability and re-usability** *Sensors and Actuators B* 195 (2014) 692–701.
- [4] L. E. Vidal Salgado and C. Vargas-Hernández, **Spectrophotometric Determination of the pKa, Isosbestic Point and Equation of Absorbance vs pH for a Universal pH Indicator** *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 5, 1290-1301
- [5] **Development of Methods for the Determination of pKa Values** [Online]. Available : <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3747999>. เข้าถึงเมื่อวันที่ 17 พ.ค. 2559.
- [6] **Methods for Measuring pKa** [Online]. Available : <http://www.sirius-analytical.com/science/pka/methods-measuring-pka> เข้าถึงเมื่อวันที่ 17 พ.ค. 2559.
- [7] Erika Pringsheim, Ewald Terpetschnig and Otto S. Wolfbeis **Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines** *Journal of Analytica Chimica Acta* 357 (1997) 247-252.
- [8] **Conducting polymer**. [Online]. Available : <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/Chapter%2011.pdf> เข้าถึงเมื่อวันที่ 17 พ.ค. 2559.
- [9] **polyaniline**. [Online]. Available : <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyaniline> เข้าถึงเมื่อวันที่ 17 พ.ค. 2559.
- [10] **polyaniline**. [Online]. Available : <https://www.dovepress.com/polyaniline-based-biosensors-peer-reviewed-fulltext-article-NDD> เข้าถึงเมื่อวันที่ 17 พ.ค. 2559.
- [11] ยิ่งพิศพรพัฒน์กุล, **พอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีดิสเพอร์ชันพอลิเมอไรเซชัน** วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือปีที่ 21 ฉบับที่ 1 ม.ค. - เม.ย. 2554 เข้าถึงเมื่อวันที่ 17 พ.ค. 2559.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] J. Stejskal, P. Kratochvil, and N. Radhakrishnan, Polyiline dispersions 2. UV-vis spectra, *Synthetic Metals*, vol. 61, pp. 225-231, 1993.
- [13] A. Mirmohseni and G.G. Wallace, Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline polyvinyl alcohol composite *Polymer*, vol. 44, pp. 3523- 3528, 2003.
- [14] P. Dutta, S. Biswas, M. Ghosh, S.K. De, and S.Chatterjee, The dc and ac conductivity of polyaniline-polyvinyl alcohol blends *Synthetic Metals*, vol.122, pp. 455-461, 2001.
- [15] M.S. Cho, S.Y. Park, J.Y. Hwang, and H.J.Choi, Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles *Materials Science and Engineering C*, vol. 24, pp. 15-18, 2004.
- [16] ยิ่งพิศพรพัฒน์กุลสัมพันธ์สร้อยกล่อมและฉิระเพชรกำบังภัย, การสังเคราะห์และสมบัติเฉพาะของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิอะนิลีนที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร โครงการวิจัยพัฒนาและวิศวกรรมของศูนย์นาโน-เทคโนโลยีแห่งชาติสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (รหัสโครงการ NN-B-22-FN3-22-50-17).
- [17] F. Masdarolomoor, P.C. Innis, S. Ashraf, R.B.Kaner, and G.G. Wallace, Nanocomposites of polyaniline/Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonicacid), *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, pp. 1995-2000, 2006.
- [18] Dhawan, S.K.; Kumar, D.; Ram, M.K.; Chandra, S.; Trivedi, D.C. 1997. Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia Sens. *Actuators*, B 40, 99.
- [19] J. Bhadra and D. Sarkar, Self-assembled polyaniline nanorods synthesized by facile route of dispersion polymerization *Materials Letters* 63 (2009) 69–71.
- [20] Zuzana Rozlívková, Miroslava Trchová, Ivana Šedenková, Milena Špírková and Jaroslav Stejskal, Structure and stability of thin polyaniline films deposited in situ on silicon and gold during precipitation and dispersion polymerization of aniline hydrochloride *Thin Solid Films* 519 (2011) 5933–5941.
- [21] Salma Bilal, Salma Gul, Rudolf Holze and Anwar-ul-Haq Ali Shah, An impressive emulsion polymerization route for the synthesis of highly soluble and conducting polyaniline salts *Synthetic Metals* 206 (2015) 131–144.

- [22] Yanmin Wang et al. Soluble polyaniline nanofibers prepared via surfactant-free emulsion polymerization Synthetic Metals 198 (2014) 293–299.
- [23] Interfacial polymerization. [Online]. Available : https://en.wikipedia.org/wiki/Interfacial_polymerization เข้าถึงเมื่อวันที่ 18 พ.ค. 2559.
- [24] Fanxin Zeng, Zongyi Qin, Banglei Liangb, Tao Li, Na Liu and Meifang Zhu, Polyaniline nanostructures tuning with oxidants in interfacial polymerization system Progress in Natural Science : Materials International 25 (2015) 512–519
- [25] Layer-by-Layer.[Online]. Available : <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2014/cs/c3cs60424a> เข้าถึงเมื่อวันที่ 18 พ.ค. 2559.
- [26] Cesar Elosua, Diego Lopez-Torres, Miguel Hernaez, Ignacio R Matias and Francisco J Arregui, Comparative study of layer-by-layer deposition techniques for poly(sodium phosphate) and poly(allylamine hydrochloride) Nanoscale Research Letters 2013, 8:539.
- [27] ค่าคงที่การแตกตัวของกรด. [Online]. Available : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/acid-base/C5.HTM> เข้าถึงเมื่อวันที่ 18 พ.ค. 2559.
- [28] Acid Dissociation Constant. [Online]. Available : <https://www.boundless.com/chemistry/textbooks/boundless-chemistry-textbook/acids-and-bases-15/acids-and-bases-107/acid-dissociation-constant-ka-452-10532/> เข้าถึงเมื่อวันที่ 18 พ.ค. 2559.
- [29] Jetse Reijenga, Arno van Hoof, Antonie van Loon and Bram Teunissen, Development of Methods for the Determination of pKa Values Analytical Chemistry Insights 2013:8 53–71.
- [30] Shaista Zafar et al. Determination of pKa values of new phenacylpiperidine derivatives by potentiometric titration method in aqueous medium at room temperature (25±0.5oC) REPORT.
- [31] Saranjit Singh, Nishi Sharda and Lalit Mahajan Spectrophotometric determination of pKa of nimesulide National Institute of Pharmaceutical Education and Research, Sector 67 , S.A.S. Nagar 160062 , India.
- [32] Jacqueline Bezencon et al. pKa determination by ¹H NMR spectroscopy-An old methodology revisited Institute of Molecule Pharmacy, Pharmacenter, University of Basel, Klingelbergstrasse 50, CH-4056 Baset, Switzweland.

- [33] Uv-vis spectrophotometer [Online]. Available : <http://science.buu.ac.th/part/sifbuu/index.php/laboratory-instruments.html?showall=1&limitstart=> เข้าถึงเมื่อวันที่ 19 พ.ค. 2559.
- [34] หลักการ Uv-vis spectrophotometer [Online]. Available : <http://glasswarechemical.com/scientificinstrument/%E0%B8%AB%E0%B8%A5%E0%B8%B1%E0%B8%81%E0%B8%81%E0%B8%B2%E0%B8%A3-uv-vis-spectrophotometer/> เข้าถึงเมื่อวันที่ 19 พ.ค. 2559.
- [35] เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ [Online]. Available : http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/color-light/page4_2.html เข้าถึงเมื่อวันที่ 19 พ.ค. 2559.
- [36] หลักการ Fourier Transform Infrared Spectrometer [Online]. Available : http://digi.library.tu.ac.th/thesis/ra/0126/19APPENDIX_E.pdf เข้าถึงเมื่อวันที่ 19 พ.ค. 2559.
- [37] FTIR [Online]. Available : <http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/chemistry/23-2013-09-04-02-40-21> เข้าถึงเมื่อวันที่ 19 พ.ค. 2559.
- [38] Zhe Jin, Yongxuan Su, Yixiang Duan An improved optical pH sensor based on polyaniline Volume 71 , Issues 1-2, 15 November 2000, Pages 118-122
- [39] Ulrich-W. Grummt, Adam Pron, Malgorzata Zagorska, S. Lefrant Polyaniline based optical pH sensor Analytica Chimica Acta 357 (1997) 253-259.
- [40] Xinyu Zhang , Roch Chan-Yu-King , Anil Jose , Sanjeev K. Manohar Nanofibers of polyaniline synthesized by interfacial polymerization Synthetic Metals 145 (2004) 23-29.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.

การเตรียมสารละลาย

1. การสังเคราะห์สารละลายพอลิอะนิลีน (PANI) โดยใช้เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่าง วิภาค (Interfacial polymerization) ในการสังเคราะห์

1.1 การเตรียมสารละลายอะนิลีนมอนอเมอร์ ความเข้มข้น 10 mM ในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์ม

ปิเปตสารละลายอะนิลีนมอนอเมอร์ ปริมาตร 0.4579 ml ละลายและปรับปริมาตรด้วย
คลอโรฟอร์มในขวดวัดปริมาตรขนาด 500 ml จะได้สารละลายอะนิลีนมอนอเมอร์ความเข้มข้น
10 mM ปริมาตร 500 ml

1.2 การเตรียมสารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (APS) ความเข้มข้น 50 mM ในตัว ทำละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 1 M

ชั่งน้ำหนักแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟตมา 1.1437 g ละลาย และปรับปริมาตรด้วยกรดไฮโดรคลอ
ริก ความเข้มข้น 1 M ในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 ml จะได้สารละลายแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต
ความเข้มข้น 50 mM ในตัวทำละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 M

1.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน PSS ความเข้มข้น 100 mM

ชั่งน้ำหนัก PSS มา 2.06 g ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตรขนาด
100 ml จะได้สารละลายมาตรฐาน PSS ความเข้มข้น 100 mM

2. การสร้างแผ่นฟิล์มบางด้วยเทคนิคการขึ้นรูปแบบชั้นต่อชั้น (Layer-by-Layer technique)

2.1 การเตรียมสารละลาย PDADMAC ความเข้มข้น 10 mM

ปิเปตสารละลาย PDADMAC ปริมาตร 7.48 ml ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นในขวด
วัดปริมาตรขนาด 1000 ml จากนั้นชั่งเกลือโซเดียมคลอไรด์น้ำหนัก 58.5 g เติมลงไปในสารละลาย
PDADMAC แล้วปั่นกวนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน จะได้สารละลาย PDADMAC ความเข้มข้น
10 mM ปริมาตร 1000 ml

2.2 การเตรียมสารละลาย PSS ความเข้มข้น 10 mM

ชั่งน้ำหนัก PSS มา 0.206 g ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตรขนาด
100ml จะได้สารละลายมาตรฐาน PSS ความเข้มข้น 100 mM

2.3 การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 M

ปิเปต conc. HCl ปริมาตร 83.2 ml ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นในขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 ml จะได้สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 M ปริมาตร 1000 ml

3. การวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ของสารละลายและแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ด้วยวิธีสเปกโทรโฟโตเมตริก

3.1 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 1-3

ตวงน้ำกลั่นปริมาตร 250 ml ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 ml ทำการวัดค่าพีเอชด้วย pH meter ภายใต้การบั่นกวนจากนั้นค่อยๆหยดกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1 M ลงไป จนค่าพีเอชเป็น 1, 2 และ 3 จะได้สารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 1, 2 และ 3 เก็บใส่ขวดแก้วสีชา

3.2 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 4-6

ผสมสารละลายบัฟเฟอร์กรดอะซิติก (CH_3COOH) ความเข้มข้น 0.1 M กับสารละลายบัฟเฟอร์โซเดียมอะซิเตท (CH_3COONa) ความเข้มข้น 0.1 M ตามปริมาณต่างๆในตารางด้านล่างจะได้สารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 4, 5 และ 6 เก็บใส่ขวดแก้วสีชา

pH	0.1 M CH_3COOH (ml)	0.1M CH_3COONa (ml)
4	210.5	39.5
5	89.5	160.5
6	10.0	240.0

3.3 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 7-10

ผสมสารละลายบัฟเฟอร์ไดไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ความเข้มข้น 0.1 M กับสารละลายบัฟเฟอร์ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ความเข้มข้น 0.1 M ตามปริมาณต่างๆในตารางด้านล่างจะได้สารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 11 และ 12 เก็บใส่ขวดแก้วสีชา

pH	0.1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ml)	0.1 M $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ml)
7	176.6	123.4
8	210.5	39.5
	0.1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ml)	0.1 M NaOH (ml)
9	245	5
10	240	10

3.4 การเตรียมสารละลายบัฟเฟอร์พีเอช 11 และ 12

ตวงน้ำกลั่นปริมาตร 250 ml ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 250 ml ทำการวัดค่าพีเอชด้วย pH meter ภายใต้การปั่นกววน จากนั้นค่อยๆหยดโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 M ลงไป จนค่าพีเอชเป็น 11 และ 12 เก็บใส่ขวดแก้วสีชา



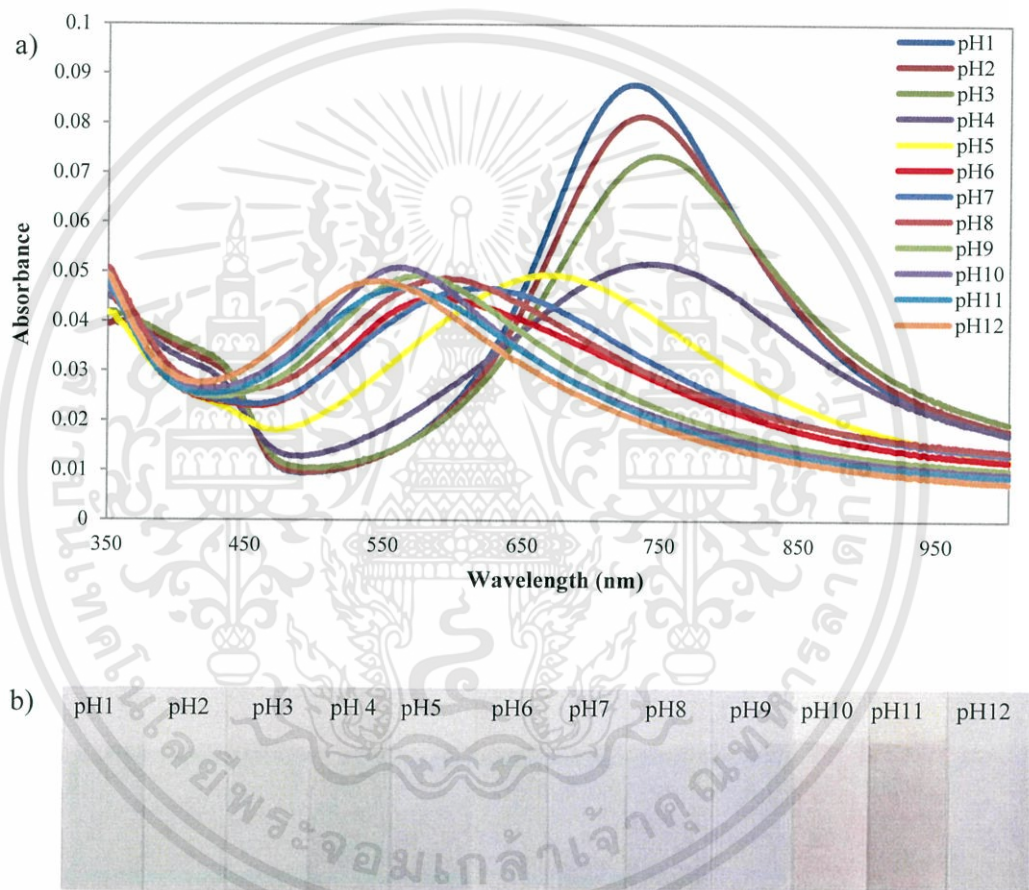
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.

ผลการทดลอง

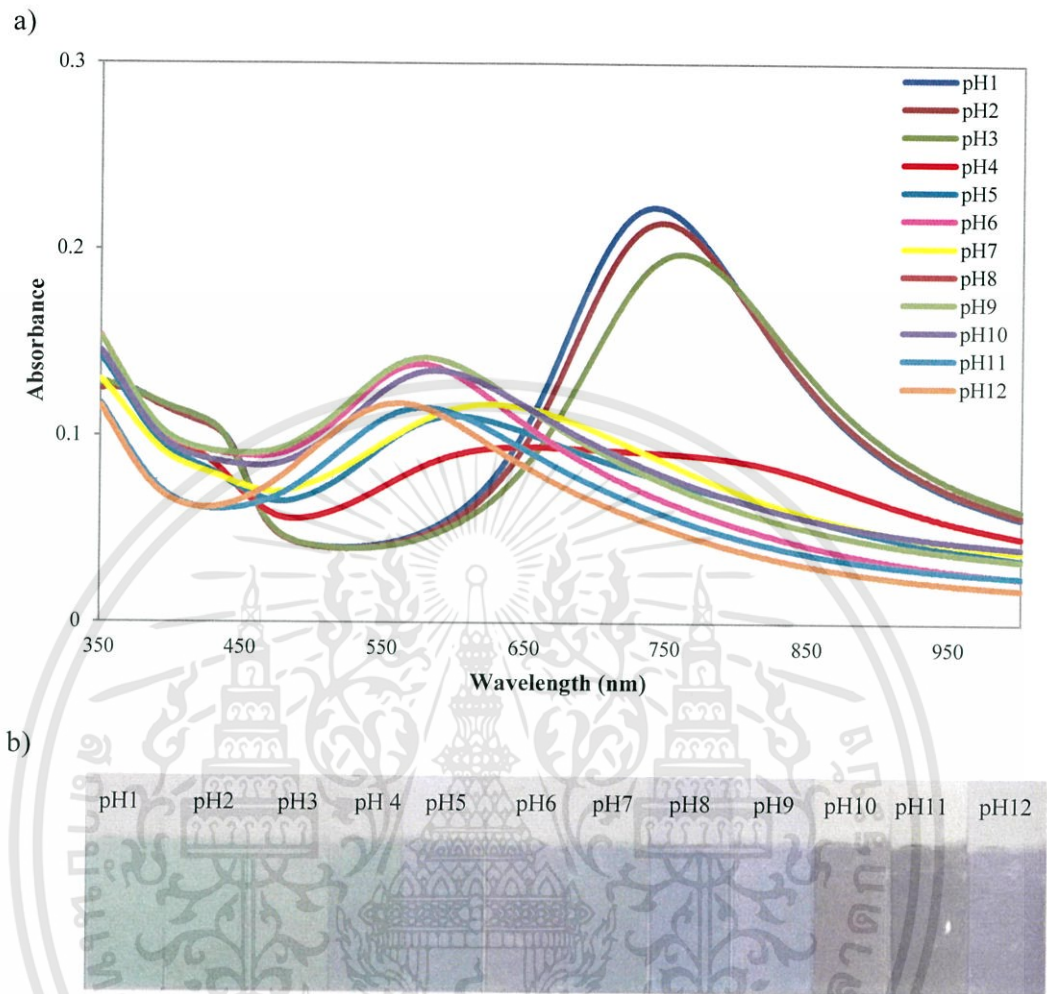
1. การตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ pH 1-12

1.1 ผลการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความหนา 1 ชั้น



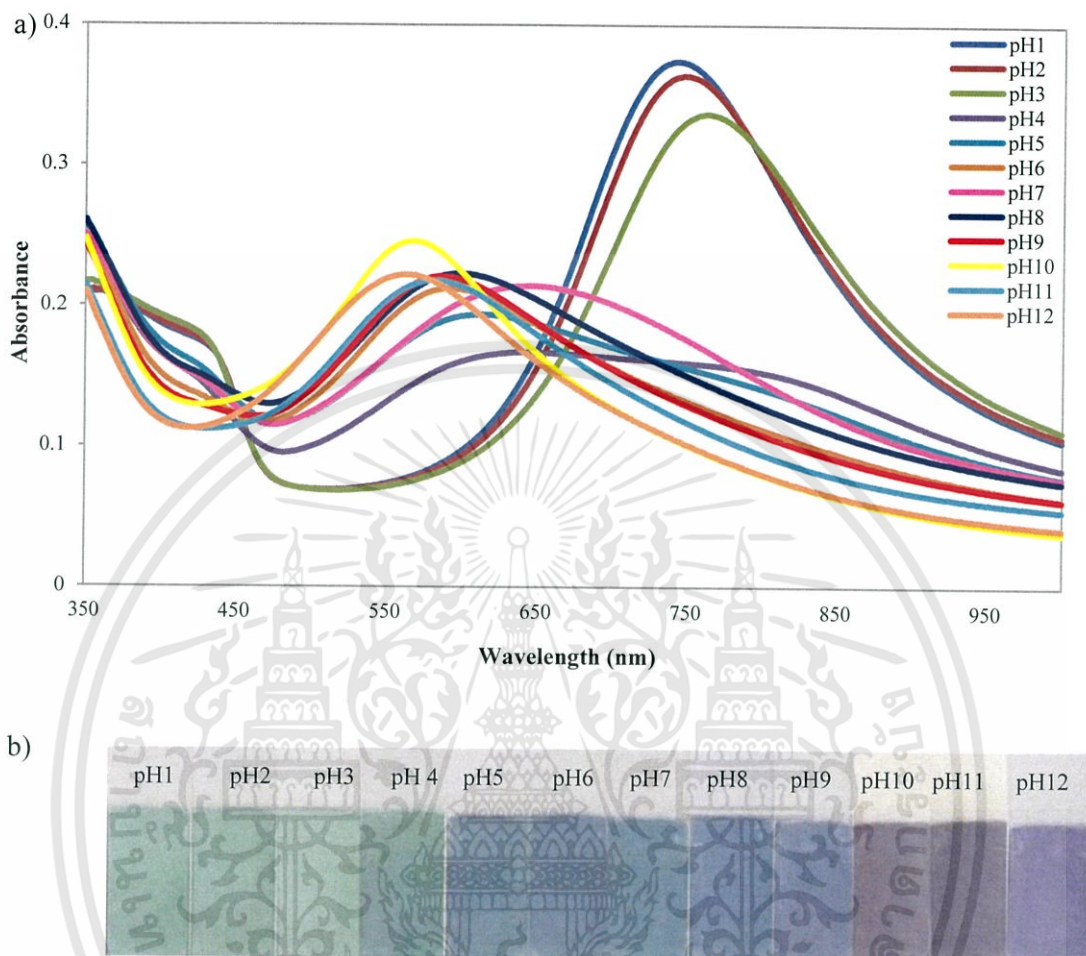
รูปที่ 1.1 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ความหนา 1 ชั้น ที่ pH 1-12 (a) และแสดงสีของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS (b) เมื่อจุ่มที่ pH ต่างๆ

1.2 ผลการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความหนา 3 ชั้น



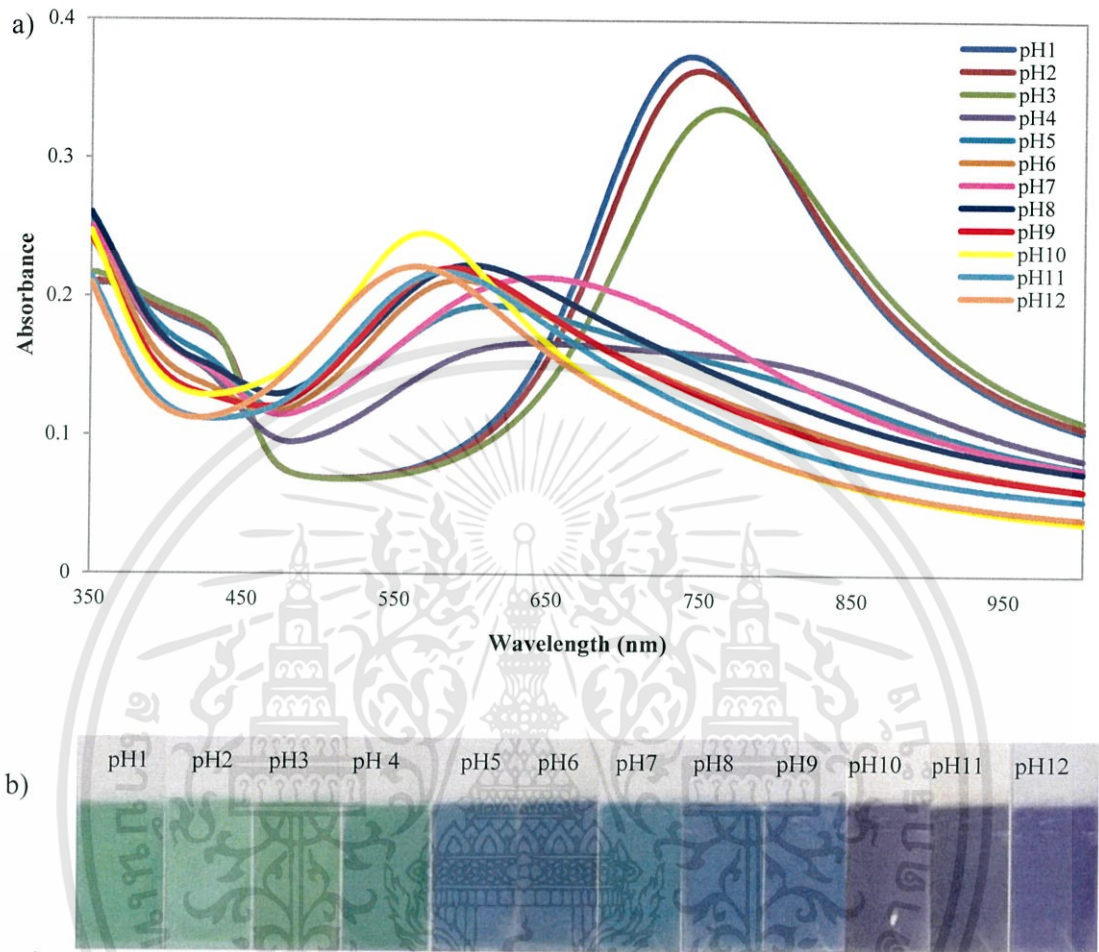
รูปที่ 1.2 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ความหนา 3 ชั้น ที่ pH 1-12 (a) และแสดงสีของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS (b) เมื่อจุ่มที่ pH ต่างๆ

1.3 ผลการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความหนา 5 ชั้น



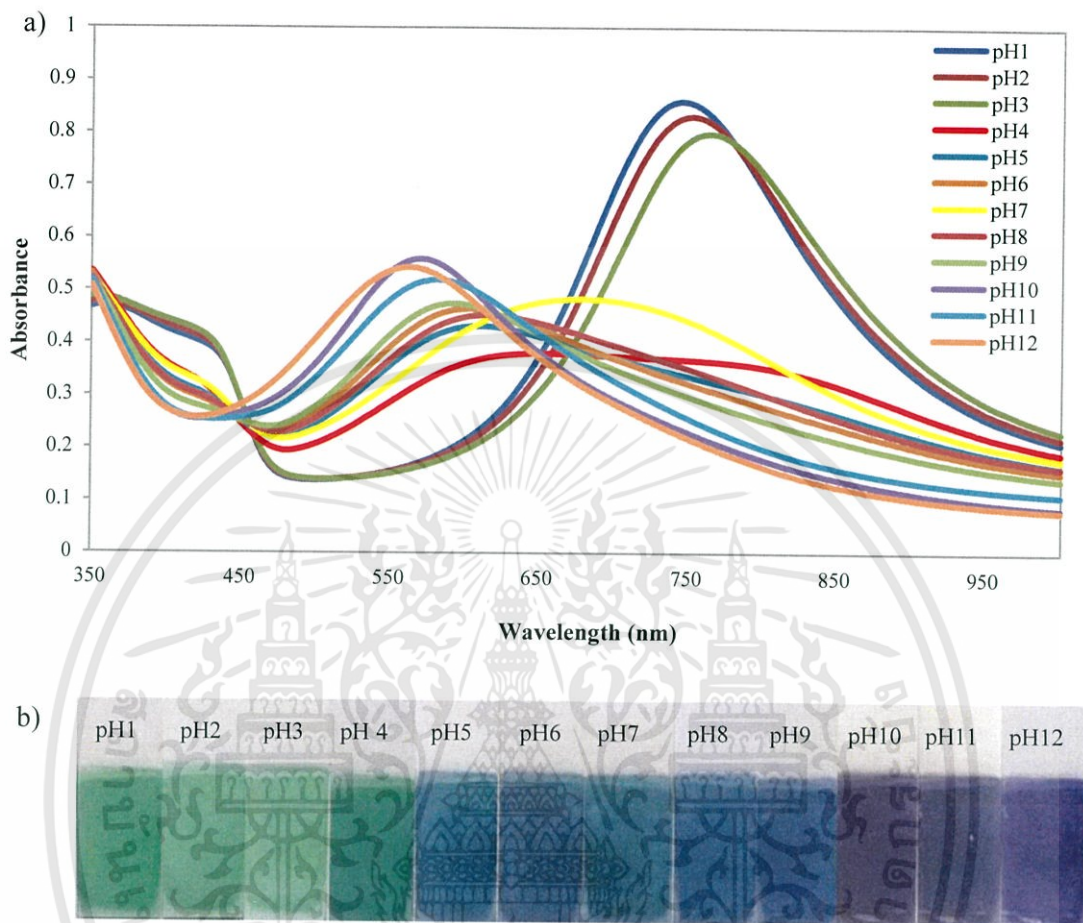
รูปที่ 1.3 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ความหนา 5 ชั้น ที่ pH 1-12 (a) และแสดงสีของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS (b) เมื่อจุ่มที่ pH ต่างๆ

1.4 ผลการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความหนา 7 ชั้น



รูปที่ 1.4 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ความหนา 7 ชั้น ที่ pH 1-12 (a) และแสดงสีของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS (b) เมื่อจุ่มที่ pH ต่างๆ

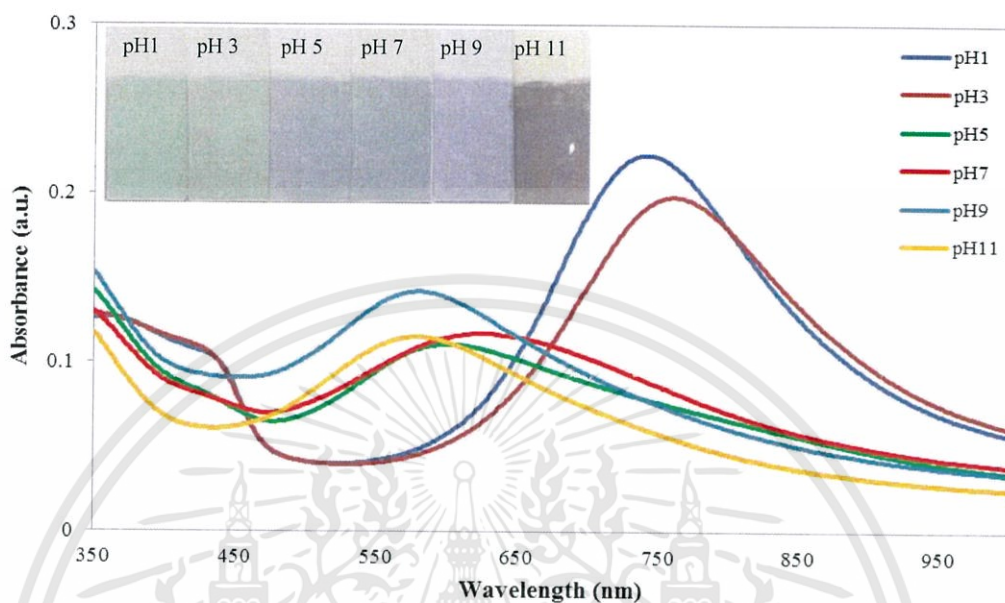
1.5 ผลการตรวจวัดค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความหนา 9 ชั้น



รูปที่ 1.5 แสดงค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ความหนา 9 ชั้น ที่ pH 1-12 (a) และแสดงสีของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS (b) เมื่อจุ่มที่ pH ต่างๆ

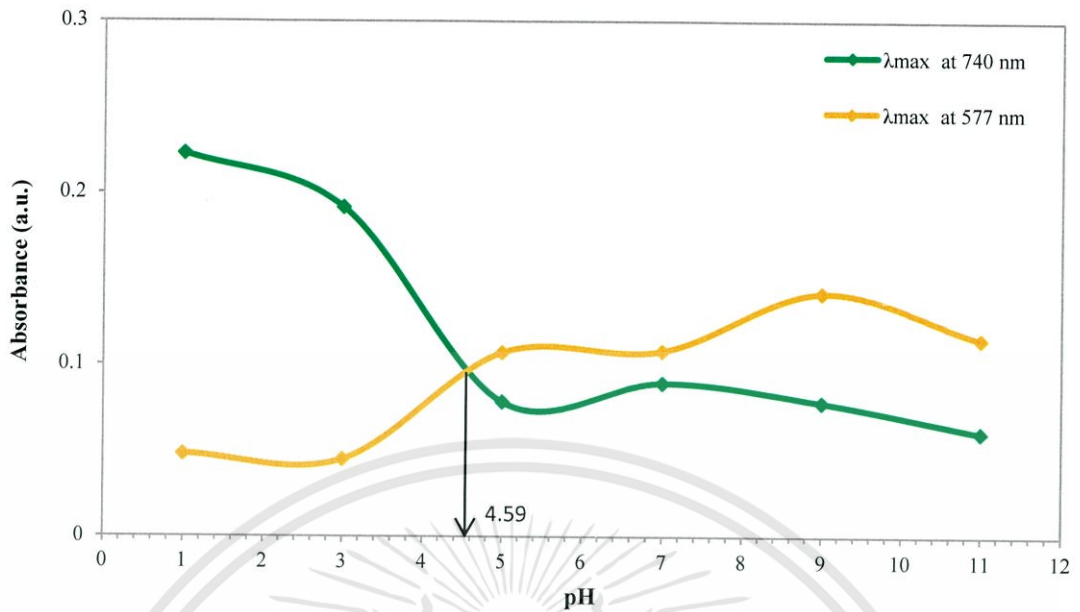
2. การหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้น 3, 5, 7 และ 9

2.1 ผลของการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้น 3 ชั้น



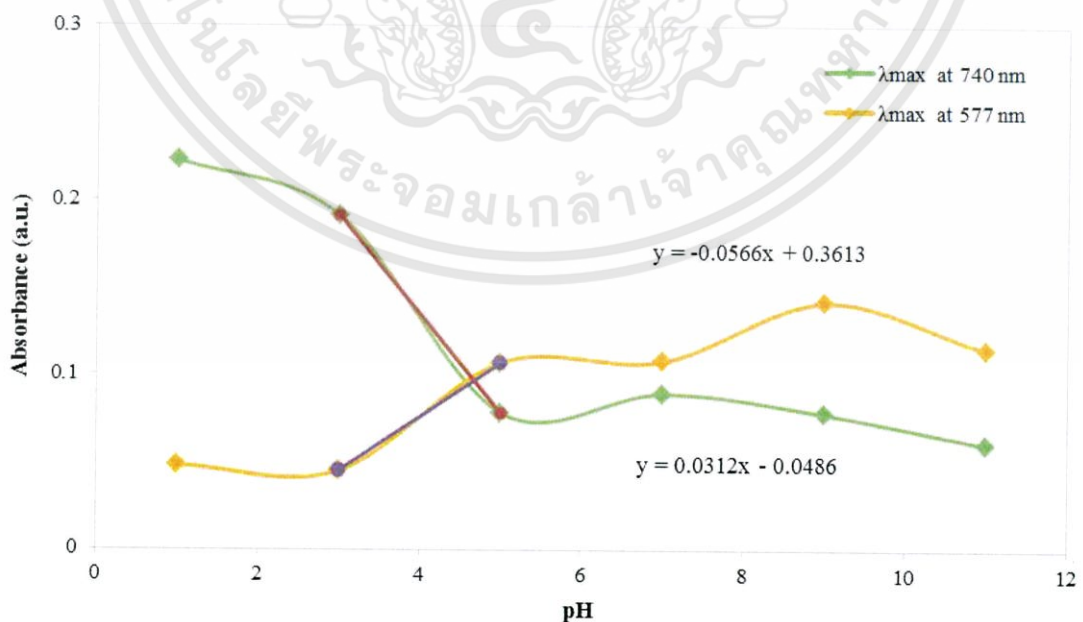
รูปที่ 2.1 ค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 3 ชั้น ที่ pH ต่างกัน

ในการทดลองได้ทำการวิเคราะห์หาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบางพอลิอะนิลีน 1 ชั้น โดยการนำข้อมูลจากการวัดค่าการดูดกลืนแสงมาสร้างกราฟ 2 วิธี คือ วิธีการหาจุดตัด และวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ซึ่งทำได้โดยการสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงและค่า pH ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS



รูปที่ 2.2 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 3 ชั้น ด้วยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ

จากรูปที่ 2.2 เป็นวิธีการหาค่า pKa โดยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ ทำได้โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ 577 นาโนเมตร และ 740 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายซึ่งจะเกิดจุดตัดขึ้น แล้วทำการลากเส้นลงมาตัดที่แกน x จะได้ค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง ซึ่งจากกราฟรูปที่ 2.2 จะได้ค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความหนา 3 ชั้นมีค่าเท่ากับ 4.59



รูปที่ 2.3 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 3 ชั้น ด้วยวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.3 เป็นกราฟวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ที่ใช้หาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ทำได้โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 577 นาโนเมตร และ 740 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายที่นำฟิล์มไปจุ่ม ซึ่งการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ทำได้โดยใช้สมการเส้นตรงสองเส้นที่แสดงในรูปที่ 2.3 ในการหาจุดตัดของกราฟ ซึ่งจะได้ค่าดังนี้

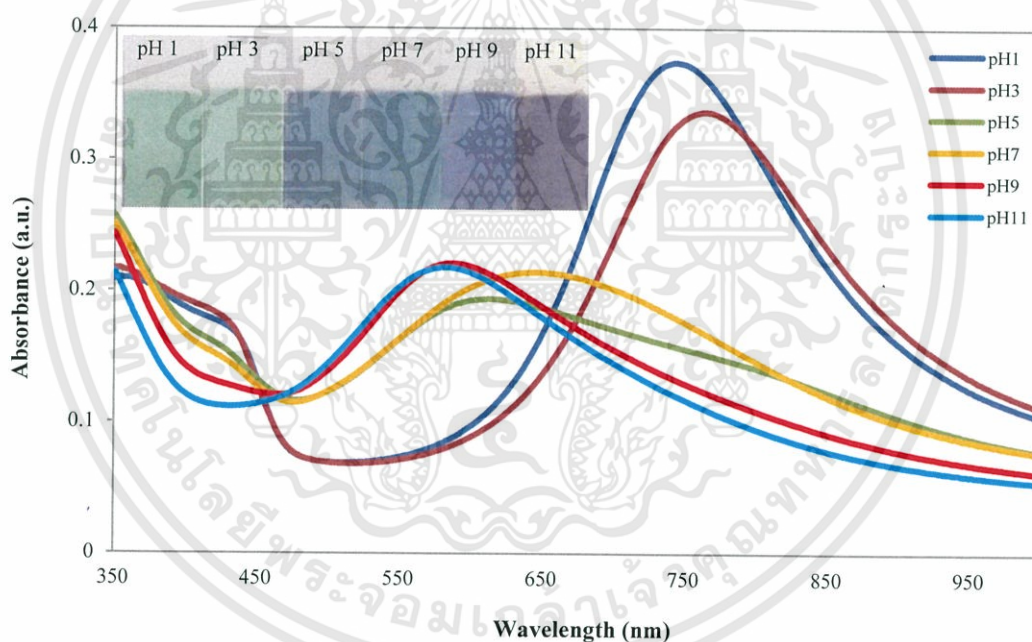
$$0.0312x - 0.0488 = -0.05667x + 0.3613$$

$$0.0312x + 0.0566x = 0.3613 + 0.0488$$

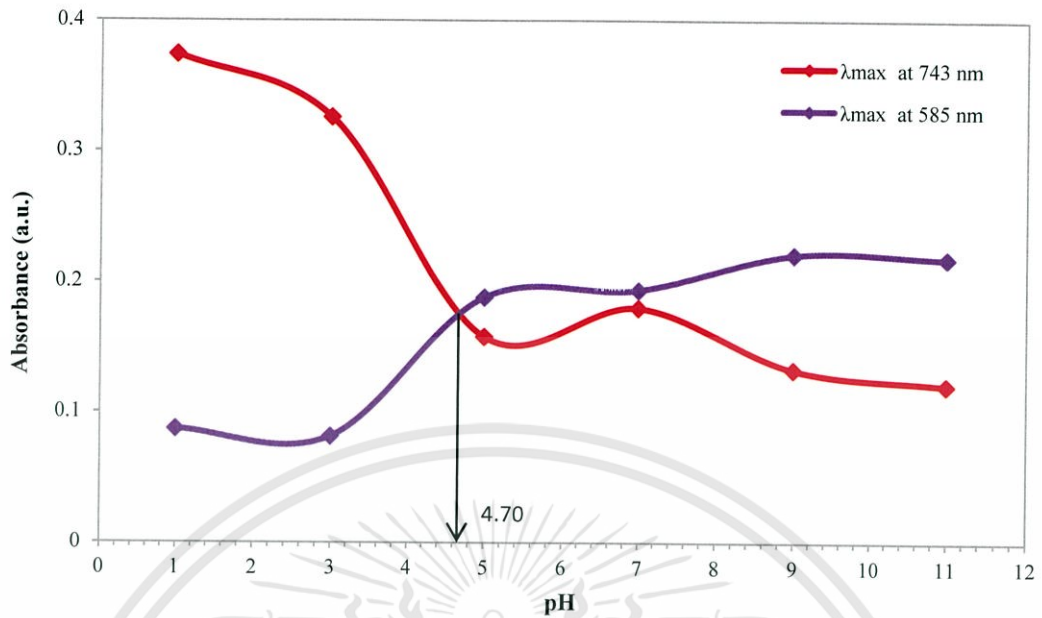
$$X = 4.67$$

ดังนั้นค่า pKa ของสารละลาย PANI-PSS ที่ 3 ชั้นมีค่าเท่ากับ 4.67

2.2 ผลของการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้น 5 ชั้น

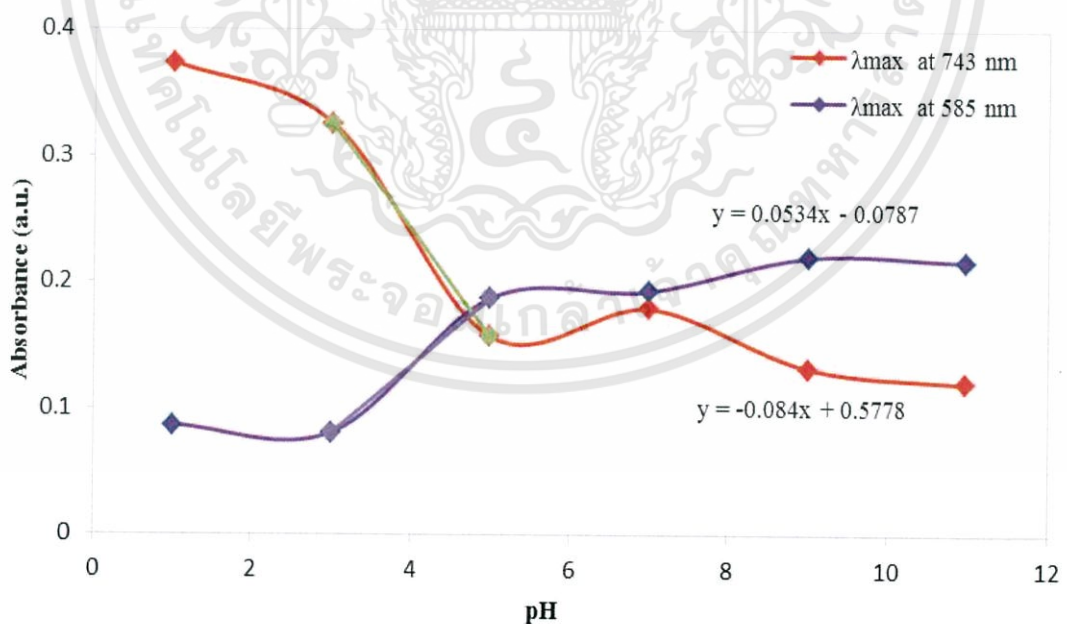


รูปที่ 2.4 ค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 5 ชั้น ที่ pH ต่างๆ กัน



รูปที่ 2.5 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 5 ชั้น ด้วยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ

จากรูปที่ 2.5 เป็นวิธีการหาค่า pKa โดยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ ทำได้โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ 585 นาโนเมตร และ 743 นาโนเมตรเปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลาย ซึ่งจะเกิดจุดตัดขึ้นแล้วทำการลากเส้นลงมาตัดที่แกน x จะได้ค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง ซึ่งจากกราฟรูปที่ 4.24 จะได้ค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความหนา 5 ชั้นมีค่าเท่ากับ 4.70



รูปที่ 2.6 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 5 ชั้น ด้วยวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง

จากรูปที่ 2.6 เป็นกราฟวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ที่ใช้หาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ทำได้โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 585 นาโนเมตร และ 743 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายที่นำฟิล์มไปจุ่ม ซึ่งการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ทำได้โดยใช้สมการเส้นตรงสองเส้นที่แสดงในรูปที่ 2.6 ในการหาจุดตัดของกราฟ ซึ่งจะได้ค่าดังนี้

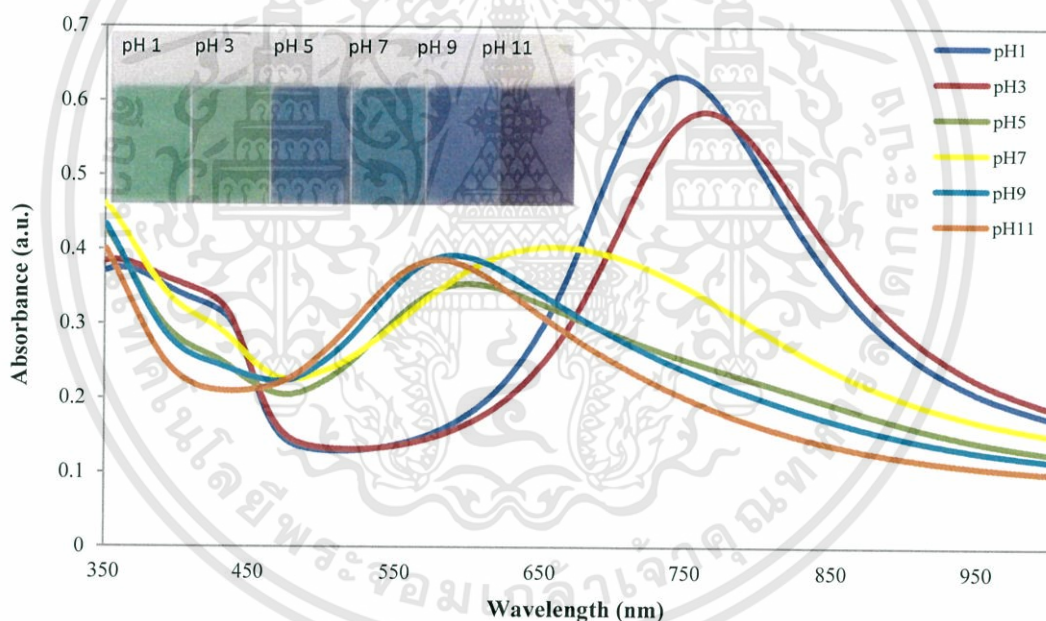
$$0.0534x - 0.0787 = -0.084x + 0.5778$$

$$0.0534x + 0.084x = 0.5778 + 0.0787$$

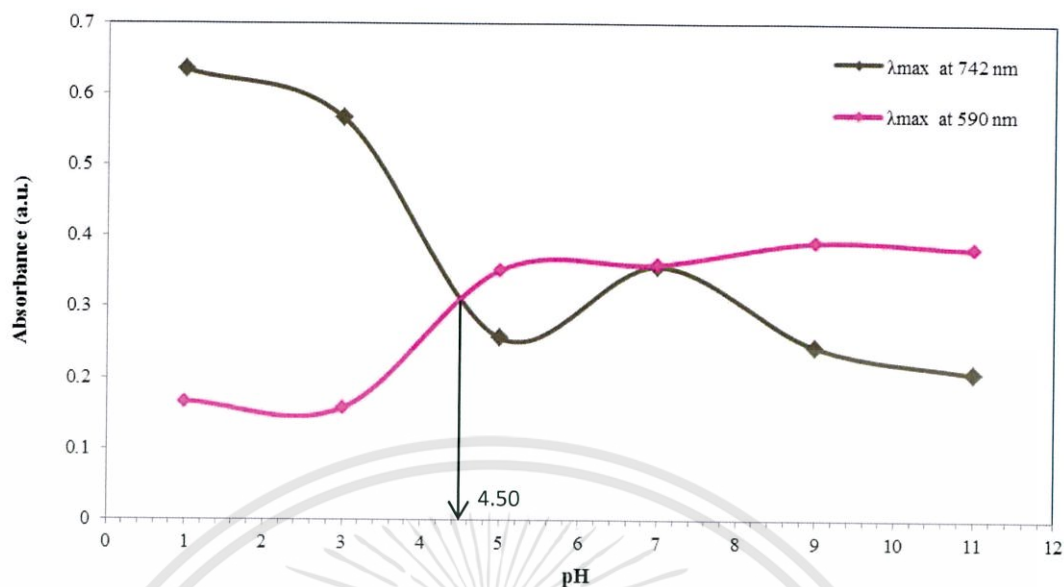
$$X = 4.78$$

ดังนั้นค่า pKa ของฟิล์ม PANI-PSS ที่ 5 ชั้นมีค่าเท่ากับ 4.78

2.3 ผลของการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้น 7 ชั้น

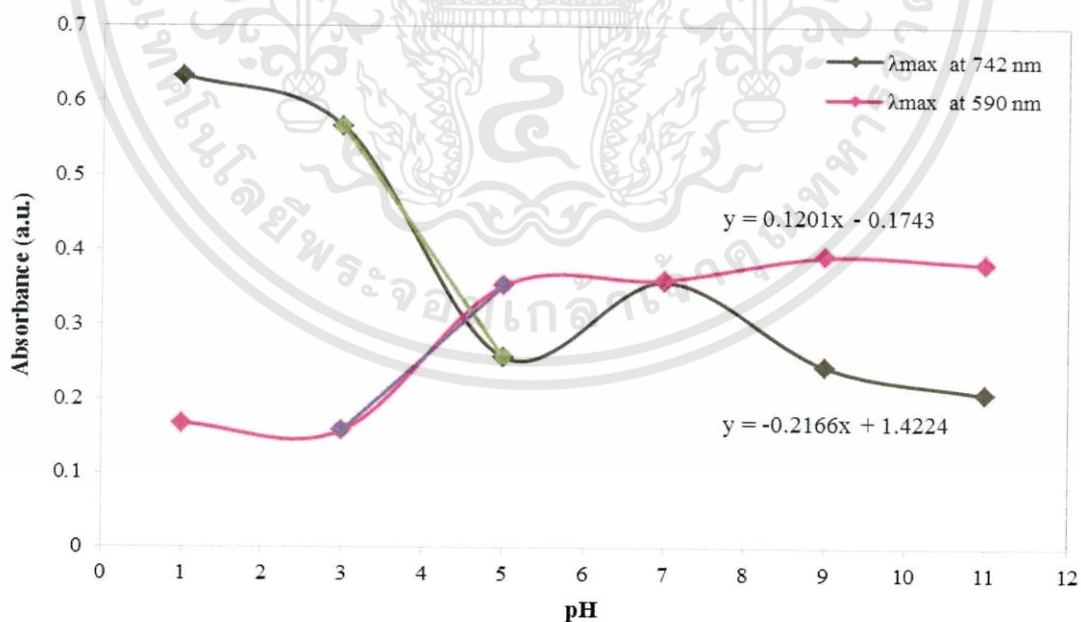


รูปที่ 2.7 ค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 7 ชั้น ที่ pH ต่างกัน



รูปที่ 2.8 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 7 ชั้น ด้วยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ

จากรูปที่ 2.8 เป็นวิธีการหาค่า pKa โดยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ ทำได้โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ 590 นาโนเมตร และ 742 นาโนเมตรเปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายซึ่งจะเกิดจุดตัดขึ้นแล้วทำการลากเส้นลงมาตัดที่แกน x จะได้ค่า pKa ของสารละลาย ซึ่งจากกราฟรูปที่ 2.8 จะได้ค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความหนา 7 ชั้นมีค่าเท่ากับ 4.50



รูปที่ 2.9 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 7 ชั้น ด้วยวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.9 เป็นกราฟวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ที่ใช้หาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ทำได้โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร และ 742 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายที่นำฟิล์มไปจุ่ม ซึ่งการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ทำได้โดยใช้สมการเส้นตรงสองเส้นที่แสดงในรูปที่ 2.9 ในการหาจุดตัดของกราฟ ซึ่งจะได้ค่าดังนี้

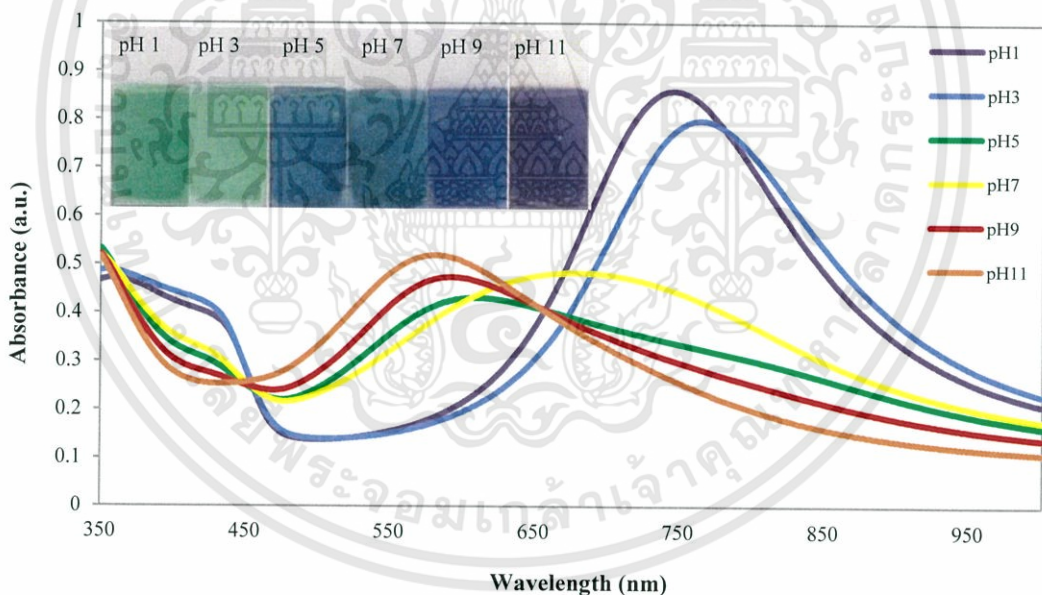
$$0.1201x - 0.1743 = -0.2166x + 1.4224$$

$$0.1201x + 0.2166x = 1.4224 + 0.1743$$

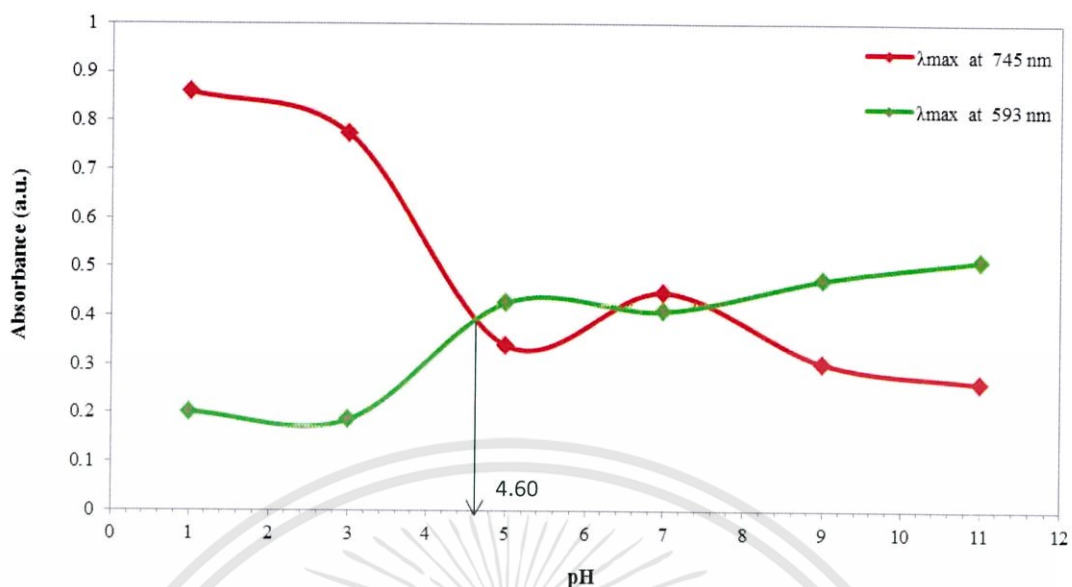
$$X = 4.74$$

ดังนั้นค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ 7 ชั้น มีค่าเท่ากับ 4.74

2.4 ผลของการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรดของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่จำนวนชั้น 9 ชั้น

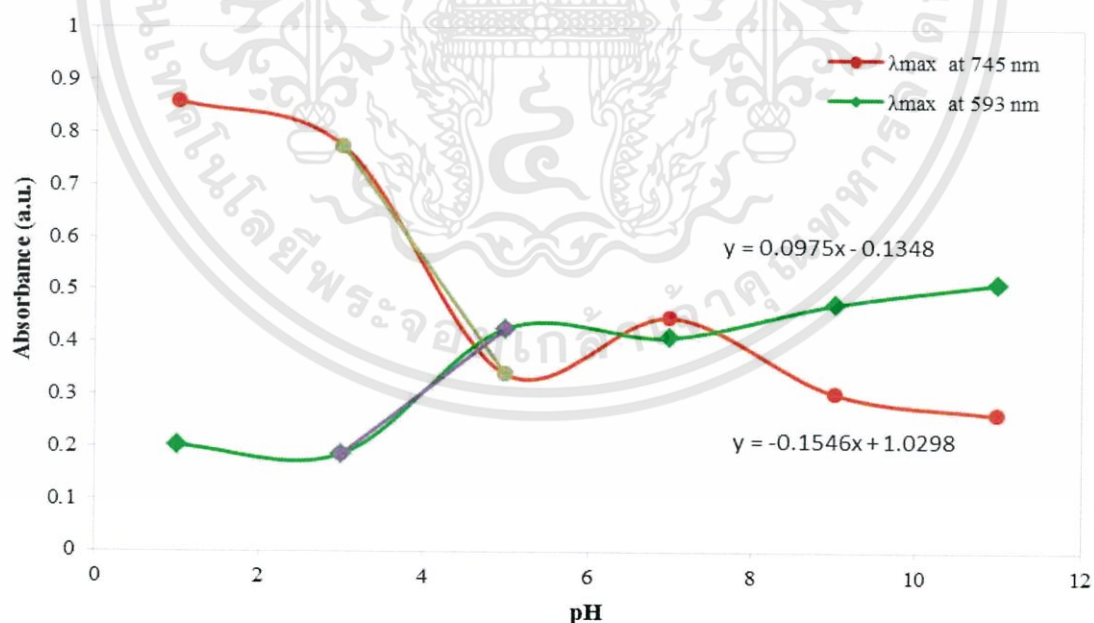


รูปที่ 2.10 ค่าการดูดกลืนแสงของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 9 ชั้น ที่ pH ต่างกัน



รูปที่ 2.11 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 9 ชั้น ด้วยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ

จากรูปที่ 2.11 เป็นวิธีการหาค่า pKa โดยวิธีการหาจุดตัดจากกราฟ ทำได้โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ 593 นาโนเมตร และ 745 นาโนเมตรเปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายซึ่งจะเกิดจุดตัดขึ้นแล้วทำการลากเส้นลงมาตัดที่แกน x จะได้ค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง ซึ่งจากกราฟรูปที่ 2.11 จะได้ค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ความหนา 9 ชั้นมีค่าเท่ากับ 4.60



รูปที่ 2.12 การหาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS 9 ชั้น ด้วยวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง

จากรูปที่ 2.12 เป็นกราฟวิธีการหาความสัมพันธ์จากสมการเส้นตรง ที่ใช้หาค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ทำได้โดยวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 593 นาโนเมตร และ 745 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับค่า pH ของสารละลายที่นำฟิล์มไปจุ่ม ซึ่งการหาค่าคงที่การแตกตัวของกรด (pKa) ทำได้โดยใช้สมการเส้นตรงสองเส้นที่แสดงในรูปที่ 2.12 ในการหาจุดตัดของกราฟ ซึ่งจะได้ค่าดังนี้

$$0.0975x - 0.1348 = -0.1546x + 1.0298$$

$$0.0975x + 0.1546x = 1.0298 + 0.1348$$

$$X = 4.62$$

ดังนั้นค่า pKa ของแผ่นฟิล์มบาง PANI-PSS ที่ 9 ชั้นมีค่าเท่ากับ 4.62



ภาคผนวก ค.

ประวัติผู้วิจัย



ชื่อ – สกุล นายณัฐวร ชูณหพันธ์
 วัน เดือน ปีเกิด 27 มิถุนายน 2537
 ประวัติการศึกษา
 ระดับมัธยมศึกษา จบชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย
 จากโรงเรียนเบญจมราชูทิศ จันทบุรี
 ปีการศึกษา 2554
 ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
 ลาดกระบัง
 อีเมลล์ samza_37@hotmail.com



ชื่อ – สกุล นางสาวปวรรัตน์ ไกรมรา
 วัน เดือน ปีเกิด 30 พฤศจิกายน 2536
 ประวัติการศึกษา
 ระดับมัธยมศึกษา จบชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย
 จากโรงเรียนเตรียมอุดมศึกษาภาคใต้
 ปีการศึกษา 2554
 ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
 ลาดกระบัง
 อีเมลล์ fon_pawonrat@hotmail.com



ชื่อ – สกุล นางสาวพิมพ์ชนก โกชัย
 วัน เดือน ปีเกิด 25 กุมภาพันธ์ 2537
 ประวัติการศึกษา
 ระดับมัธยมศึกษา จบชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย
 จากโรงเรียนดอนเมืองจตุรจินดา
 ปีการศึกษา 2554
 ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
 ลาดกระบัง
 อีเมลล์ bella.pimchanok@hotmail.com

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ชื่อ - สกุล นางสาววิรตี ภังคานนท์
 วัน เดือน ปีเกิด 20 เมษายน 2537
 ประวัติการศึกษา
 ระดับมัธยมศึกษา จบชั้นมัธยมศึกษาตอนปลาย
 จากโรงเรียนชลกันยานุกูล
 ปีการศึกษา 2554
 ระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
 ลาดกระบัง
 อีเมล yakuzaa_zamak@hotmail.com



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้