

ความสัมพันธ์ระหว่างมวลโมเลกุลของพอลิสไตรีนและความเข้มข้นของอนุภาค ซิงค์ออกไซด์ระดับนาโนเมตรที่มีผลต่อการยับยั้งพฤติกรรมการเสื่อมสภาพ

Relationship between Polystyrene Molecular Weight and the Concentration of ZnO Nanoparticles on Inhibition of Dewetting Behavior

คัทลียา สุจรูญ¹, Phanawan Whangdee² และ น้ำผึ้ง ผังไพบูลย์^{1*}

Kattaleeya Sujaroon¹, Phanawan Whangdee² and Nampueng Pangpaiboon^{1*}

¹ ภาควิชาฟิสิกส์อุตสาหกรรมและอุปกรณ์การแพทย์ คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ประเทศไทย

² ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และศิลปศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลอีสาน ประเทศไทย

¹ Department of Industrial Physics and Medical Instrumentation, Faculty of Applied Science,

King Mongkut's University of Technology North Bangkok, Thailand

² Department of Applied Physics, Faculty of Science and Liberal Arts,

Rajamangala University of Technology Isan, Thailand

² Forest Biology Department, Faculty of Forestry, Kasetsart University, Thailand

Received : 8 May 2024, Received in revised form : 29 January 2025, Accepted : 7 March 2025

Available online : 11 April 2025

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์และที่มา : พอลิเมอร์บางพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่มีความหนาน้อยกว่า 100 นาโนเมตร และมีบทบาทสำคัญในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ ตัวเก็บประจุ และเซนเซอร์ ปัจจุบัน อุตสาหกรรมเทคโนโลยีมีแนวโน้มในการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อความสะดวกในการพกพาและลดการใช้พลังงาน ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ชั้นฉนวนมีความหนาลดลงตามไปด้วย เนื่องจากความหนาของชั้นฟิล์มพอลิเมอร์ลดลงส่งผลให้ประสิทธิภาพการยึดติดระหว่างฟิล์มบางพอลิเมอร์กับฐานรองลดลง และเมื่อได้รับการกระตุ้นจากปัจจัยทางแวดล้อม เช่น การสัมผัส ความชื้น หรือความร้อน ฟิล์มพอลิเมอร์จะเกิดการแยกตัวออกจากกันกลายเป็นหลุมและไม่สามารถยึดติดกับฐานรองได้อีกต่อไป ส่งผลให้ประสิทธิภาพของฟิล์มบางพอลิเมอร์ลดลงและจำกัดอายุการใช้งานของอุปกรณ์ การเติมอนุภาคระดับนาโนเป็นเทคนิคหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มความสามารถในการยึดติดของฟิล์มบาง ตำแหน่งของอนุภาคระดับนาโนภายในฟิล์มบางพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับพลังงานพื้นผิวของฐานรอง พลังงานพื้นผิวของอนุภาคระดับนาโน และความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโน ซึ่งมีผลต่อประสิทธิภาพในการยับยั้งพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง งานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางพอลิสไตรีนเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อน และหาความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เหมาะสมในการยับยั้งพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางพอลิสไตรีนที่มีมวลโมเลกุลแตกต่างกัน

วิธีดำเนินการวิจัย : เตรียมสารละลายพอลิไธรีน มวลโมเลกุล 13,000 กรัมต่อโมล, 30,000 กรัมต่อโมล, และ 50,000 กรัมต่อโมล (PS13K, PS30K และ PS50K ตามลำดับ) และสารแขวนลอยอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ (~ 50 นาโนเมตร) ในโทลูอีนที่ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผสมสารแขวนลอยอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ลงในสารละลายพอลิไธรีนที่สัดส่วนความเข้มข้น 0, 0.3, 0.5, 0.7, และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นขึ้นรูปฟิล์มบางพอลิไธรีนบนฐานรองซิลิกอนด้วยกระบวนการเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยง ศึกษาคุณสมบัติระหว่างหยดของเหลวกับพื้นผิวฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่องวัดมุมสัมผัส เพื่อนำไปคำนวณพลังงานพื้นผิวของฟิล์มบาง ต่อมาให้ความร้อนกับฟิล์มบางเพื่อกระตุ้นให้เกิดพฤติกรรม การเสื่อมสภาพ จากนั้นตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาพื้นผิวของฟิล์มบางทั้งก่อนและหลังการให้ความร้อนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง สุดท้ายคำนวณหาเปอร์เซ็นต์พื้นที่ที่เกิดการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง

ผลการวิจัย : ฟิล์มบาง PS มีค่าพลังงานพื้นผิวเฉลี่ย 45.083 มิลลิจูลต่อตารางเมตร และฟิล์มบาง PS-ZnO มีค่าพลังงานพื้นผิวเฉลี่ย 45.263 มิลลิจูลต่อตารางเมตร ผลลัพธ์นี้สอดคล้องกับข้อสันนิษฐานว่าการเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ไม่ได้ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางพอลิไธรีน และการยับยั้งพฤติกรรม การเสื่อมสภาพของฟิล์มบางไม่ได้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของพลังงานพื้นผิว อย่างไรก็ตาม พลังงานพื้นผิวถูกนำไปทำนายลักษณะการเคลื่อนที่ของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ในฟิล์มบางพอลิไธรีนต่อไป การกระตุ้นฟิล์มบางด้วยความร้อนส่งผลให้ฟิล์มบาง PS และฟิล์มบาง PS-ZnO แสดงพฤติกรรม การเสื่อมสภาพ โดยเกิดหลุมบนพื้นผิวของฟิล์มบาง เมื่อฟิล์มบางได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลาติดต่อกันหลุมเกิดการขยายตัวและเคลื่อนที่มารวมกัน ในท้ายที่สุดฟิล์มบางจะเกิดการเสื่อมสภาพจนกลายเป็นหยดของพอลิไธรีน การเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ในปริมาณที่เหมาะสมสามารถช่วยเพิ่มเสถียรภาพและยับยั้งพฤติกรรม การเสื่อมสภาพของฟิล์มบางดังกล่าวได้ โดยพบว่าความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ 0.3, 0.7, และ 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นความเข้มข้นที่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS13K, PS30K, และ PS50K ได้ดีที่สุดตามลำดับ

สรุปผลการวิจัย : ฟิล์มบาง PS และฟิล์มบาง PS-ZnO ถูกขึ้นรูปบนฐานรองซิลิกอนด้วยเทคนิคการเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยง ฟิล์มบางเกิดการแข็งตัวจากการระเหยของตัวทำละลายอย่างรวดเร็วส่งผลให้เกิดความเครียดภายในฟิล์มบาง เมื่อฟิล์มบางถูกกระตุ้นด้วยความร้อนอย่างต่อเนื่อง สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการปลดปล่อยความเครียดด้วยการเคลื่อนที่รวมตัวกัน ส่งผลให้เหลือพื้นที่ว่างเกิดเป็นหลุมของนิวเคลียส หลุมเกิดการขยายตัวกลายเป็นพื้นที่ที่ฟิล์มบางพอลิไธรีนไม่สามารถยึดติดกับฐานรองได้ ฟิล์มบาง PS และฟิล์มบาง PS-ZnO ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นเวลาติดต่อกัน ฟิล์มบางแสดงพฤติกรรม การเสื่อมสภาพ อย่างไรก็ตาม การเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ปริมาณเพียงเล็กน้อยส่งผลให้ฟิล์มบางพอลิไธรีนมีเสถียรภาพการยึดติดบนฐานรองซิลิกอนได้ดีขึ้น และสามารถยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางพอลิไธรีนบนฐานรองซิลิกอนได้ พลังงานพื้นผิวของฟิล์มบางมีค่าใกล้เคียงกันอย่างไม่มีความสำคัญ การเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ไม่ส่งผลต่อลักษณะทางกายภาพของฟิล์มบางพอลิไธรีน พลังงานพื้นผิวบ่งบอกถึงแนวทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคระดับนาโนในฟิล์มบางพอลิเมอร์ โดยคาดว่าอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์เคลื่อนที่ไปยังบริเวณรอยต่อระหว่างฐานรองซิลิกอน และกดทับสายโซ่ของพอลิเมอร์ ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ถูกจำกัดและการขยายตัวของหลุมลดลง ความแตกต่างของมวลโมเลกุลส่งผลต่ออุณหภูมิที่ใช้ใน

การกระตุ้นด้วยความร้อน การเคลื่อนที่ของสายโซ่ และลักษณะของการเกิดหลุมบนพื้นผิว พิล์มบางมวลโมเลกุลสูงมีความเสถียรต่อความร้อนได้มากกว่าฟิล์มบางมวลโมเลกุลต่ำ เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนที่ช้าและมีการเกี่ยวพันกันมากขึ้น ลักษณะการเกิดหลุมของฟิล์มบางมวลโมเลกุลต่ำมีรูปร่างไม่สมมาตร บริเวณขอบหลุมมีลักษณะคล้ายคลื่น ซึ่งเกิดจากความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีขนาดสั้น สายโซ่สามารถเคลื่อนที่แทรกออกไปผ่านช่องว่างระหว่างอนุภาคระดับนาโน ในขณะที่ลักษณะการเกิดหลุมของฟิล์มบางมวลโมเลกุลสูงจะมีรูปร่างสมมาตร เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ยาวทำให้ความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ถูกจำกัด ส่งผลให้ฟิล์มบางสร้างหลุมขึ้นมาใหม่แทนการขยายตัวของหลุมเดิม

คำสำคัญ : พิล์มบางพอลิสไตรีน ; อนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ ; พฤติกรรมการเสื่อมสภาพ ; การยับยั้งการเสื่อมสภาพ

Abstract

Background and Objectives : Polymer thin films are materials with a thickness of less than 100 nanometers and play a crucial role in electronic devices, including solar cells, capacitors, and sensors. Currently, the technology industry is trending toward the development of smaller electronic devices, enhancing portability and reducing energy consumption. This trend has led to insulation polymer film becoming thinner as well. As the polymer film becomes thinner, its adhesion to the substrate decreases. Exposed to environmental factors like contact, humidity, or heat can cause these polymer films to separate, develop holes, and lose adhesion to the substrate. This reduces the performance of the polymer thin film and shortens the device's lifespan. The addition of nanoparticles is one technique used to improve the adhesion of thin films. The positioning of nanometer-scale particles within the polymer thin film depends on the surface energy of the substrate, the surface energy of the nanoparticles, and their concentration, all of which influence the film ability to resist degradation. This research aims to study the dewetting behavior of polystyrene thin films under heat stimulation and to identify the optimal concentration of ZnO nanoparticles to inhibit the dewetting behavior of polystyrene thin films with varying molecular weights.

Methodology : Solutions of polystyrene with molecular weights of (PS13K, PS30K, and PS50K) and a suspension of ZnO nanoparticles (~ 50 nm) were prepared in toluene at a concentration of 0.5 wt.%. The ZnO nanoparticle suspension was added to the polystyrene solution at concentrations of 0, 0.3, 0.5, 0.7, and 1.0 wt.%. Polystyrene thin films were fabricated on silicon substrates using the spin-coated process. The contact angles between the liquid droplets and the surface of the sample films were measured using a contact angle measurement, and the surface energies of the thin films were calculated. The thin films were then heated to stimulate dewetting behavior. The surface morphologies of the thin films, both before and after heating, were examined using an optical microscope. Finally, the percentage of the area affected by dewetting of the thin films was calculated.

Main Results : The polystyrene (PS) thin film had an average surface energy of 45.083 mJ/m^2 , whereas the PS-ZnO thin film had an average surface energy of 45.263 mJ/m^2 . This result supports the assumption that the adding of ZnO nanoparticles does not significantly alter the physical properties of the polystyrene thin film and that the inhibition of dewetting behavior is not due to changes in surface energy. However, surface energy is used to predict the movement of ZnO nanoparticles within the polystyrene thin film. Heat stimulation caused all the polystyrene thin films to exhibit dewetting behavior, leading to the formatting of holes on their surfaces. With continued heating, these holes expanded and eventually merged. Ultimately, the thin films degraded into polystyrene droplets. An optimal concentrations of ZnO nanoparticles improves stability and suppresses thin film degradation. The ZnO nanoparticles concentrations of 0.3, 0.7, and 0.7 wt.% were found to be the most effective in preventing the dewetting of PS13K, PS30K, and PS50K thin films, respectively.

Conclusions : PS and PS-ZnO thin films were fabricated on silicon substrates using spin-coating. As the solvent rapidly evaporated, the thin films solidified, generating internal stress within the films. When continuously exposed to heat, the polymer chains in the thin films release this internal stress by moving and clustering together. This process generated voids, initiating nucleation holes that expanded over time, ultimately resulting in the loss of adhesion between the polystyrene thin films and the substrate. Both PS and PS-ZnO thin films exhibited dewetting behavior under continuous heat exposure. However, the addition of a small amount of ZnO nanoparticles enhanced the adhesion stability of the polystyrene thin films on the silicon substrate and effectively inhibited dewetting behavior. Notably, there was no significant variation in the surface energy of the thin films, indicating that the addition of ZnO nanoparticles did not alter the physical properties of the polystyrene thin film. Surface energy reflects the movement tendencies of nanoparticles within the polystyrene thin film. The ZnO nanoparticles were anticipated to migrate to the interface between the silicon substrate and the polymer, compressing the polymer chains, restricting their movement, and reducing hole expansion. The molecular weight of the polymer significantly influences the temperature required for heat stimulation, chain mobility, and the characteristics of hole formation on the surface. Higher molecular weight thin films exhibit greater heat resistant compared to lower molecular weight films, as their polymer chains move more slowly and become more entangled. In low molecular weight thin films, hole formation is asymmetrical, with wave-like features at the hole edges due to the higher mobility of shorter polymer chains, which can move through the gaps between nanoparticles. In contrast, hole formation in high molecular weight thin films is symmetrical, as the longer polymer chains are more restricted in mobility, leading the film to form new holes instead of expanding existing ones.

Keywords : polystyrene thin films ; ZnO nanoparticle ; dewetting behavior ; dewetting inhibition

*Corresponding author. E-mail : nampueng.p@sci.kmutnb.ac.th

Introduction

เนื่องด้วยในอุตสาหกรรมเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์มีการพัฒนาก้าวหน้าให้อุปกรณ์มีขนาดเล็กลงเหมาะแก่การพกพา และลดการใช้พลังงาน ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์จำเป็นต้องมีขนาดบางลงจนเข้าใกล้ระดับนาโนเมตร หรือเรียกว่า “ฟิล์มบางพอลิเมอร์” (ฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีความหนาน้อยกว่า 100 นาโนเมตร) ฟิล์มบางพอลิเมอร์ถูกนำมาใช้เป็นส่วนประกอบสำคัญในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ ตัวเก็บประจุ และเซนเซอร์ (Wang *et al.*, 2019; Zheng *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2023) ซึ่งตลอดการใช้งานฟิล์มบางพอลิเมอร์จะต้องเสถียรและเป็นเนื้อเดียวกัน อย่างไรก็ตามเมื่ออุปกรณ์ได้รับการกระตุ้นจากสิ่งแวดล้อม เช่น เมื่ออุณหภูมิโดยรอบเพิ่มสูงขึ้น ฟิล์มบางพอลิเมอร์อาจไม่สามารถยึดติดกับฐานรองได้อีกต่อไป เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “พฤติกรรมการเสื่อมสภาพ (Dewetting Behavior)” (Baglioni *et al.*, 2017; Barkley *et al.*, 2017; Alizadeh *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2019) พฤติกรรมนี้เกิดจากการผ่อนคลายความเครียดเนื่องจากการหดตัวของโมเลกุลของพอลิเมอร์ในฟิล์มบาง (Madhusudanan & Chowdhury, 2024) ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการดึงของเหลวออกจากพื้นผิว หรือเกิดขึ้นเมื่อฟิล์มบางถูกกระตุ้นจากสิ่งแวดล้อม เช่น อุณหภูมิ สนามไฟฟ้า (Bhatt *et al.*, 2023) พฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางพอลิเมอร์ส่งผลให้คุณสมบัติของฟิล์มบางลดลง อายุการใช้งานและประสิทธิภาพของอุปกรณ์มีจำกัด (Lynch *et al.*, 2024) โดยทั่วไปการศึกษาพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางพอลิเมอร์มักจะใช้อุณหภูมิเป็นตัวกระตุ้นให้ฟิล์มบางพอลิเมอร์เกิดการเสื่อมสภาพ (Cui *et al.*, 2023)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ากลไกที่ทำให้อนุภาคนาโนสามารถยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง มีด้วยกัน 2 กลไก ได้แก่ กลไกการตรึงสายโซ่ (Pinning Effect) อนุภาคนาโนเคลื่อนที่ไปกีดขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ในกลไกนี้อนุภาคนาโนจะทำการตรึงสายโซ่ของพอลิเมอร์ ทำให้การเคลื่อนที่ภายในฟิล์มบางลดลง (Barnes *et al.*, 2000) และกลไกการเกิดขึ้นของอนุภาคนาโน (Enhancement Layer) อนุภาคนาโนเกิดการเคลื่อนที่ภายในชั้นฟิล์มบางพอลิเมอร์ ในช่วงแรกของการศึกษามีการตั้งสมมติฐานว่าอนุภาคนาโนจะเคลื่อนที่ไปยังรอยต่อระหว่างฐานรองและชั้นฟิล์ม ส่งผลให้ฐานรองมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้นและช่วยยับยั้งพฤติกรรมการเสื่อมสภาพได้ (Barnes *et al.*, 2001) แต่เมื่อไม่นานมานี้มีงานวิจัยที่พิสูจน์แล้วว่า การยับยั้งการเสื่อมสภาพอาจเกิดจากการเคลื่อนที่ของอนุภาคนาโนไปยังบริเวณอื่น ๆ ภายในฟิล์มด้วย เช่น บริเวณรอยต่อระหว่างชั้นฟิล์มกับอากาศ หรือการกระจายตัวของอนุภาคนาโนภายในชั้นฟิล์ม (Kubo *et al.*, 2014; Kato *et al.*, 2018) โดยตำแหน่งของอนุภาคนาโนจะขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานพื้นผิวของฐานรอง พลังงานพื้นผิวของอนุภาคนาโน และความเข้มข้นของอนุภาคนาโน (Roy *et al.*, 2015)

ปัจจุบันอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็นอีกหนึ่งวัสดุที่ได้รับความนิยมนำมาประยุกต์ใช้ในการวิจัย เช่น การเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์แสงอาทิตย์ (Arsyad *et al.*, 2024) หรือใช้สำหรับงานบำบัดน้ำเสีย (Khalid *et al.*, 2023; Chang *et al.*, 2024; Abou Zeid & Leprince-Wang, 2024) เนื่องจากสมบัติเฉพาะตัวของซิงค์ออกไซด์ ได้แก่ การมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง สดใสโปร่งใสน้อย เป็นพิษ และมีราคาถูก (Kumar *et al.*, 2023; Shoeb *et al.*, 2024; Javed *et al.*, 2024) นอกจากนี้สมบัติที่โดดเด่นของอนุภาคนาโนของซิงค์ออกไซด์คือปรากฏการณ์โฟโตแคตาไลติก (Photocatalytic Effect)

(Ghaffar *et al.*, 2023; Leite *et al.*, 2024) ทำให้อนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ถูกเติมลงในวัสดุต่าง ๆ เกิดเป็นวัสดุผสมที่น่าสนใจ เช่น การเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์เพื่อช่วยในการดูดซับและสะท้อนแสงอาทิตย์ (Krishnaswamy *et al.*, 2020) การใช้อนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์เพื่อทำฟิล์มพอลิเมอร์ต้านเชื้อแบคทีเรีย (Rajakumaran *et al.*, 2020) เป็นต้น

หลายปีมานี้ที่มวิจัยของเราได้ทดลองใช้อนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางพอลิไทรีน และจากการทดลองพบว่าอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์สามารถยับยั้งพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางพอลิไทรีนได้ (Sujaroon *et al.*, 2020; Tumsarp *et al.*, 2020; Lapawae *et al.*, 2023; Pangpaiboon *et al.*, 2023) อย่างไรก็ตามยังมีอีกหลายตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพดังกล่าวที่ยังไม่ได้รับการศึกษา ในงานวิจัยนี้อนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกันจะถูกนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งในฟิล์มบางพอลิไทรีนที่มีมวลโมเลกุลแตกต่างกัน ที่มวิจัยคาดว่าความยาว การเคลื่อนที่ และการเกี่ยวพันของสายโซ่พอลิเมอร์ (Na *et al.*, 2019) อาจส่งผลต่อความสามารถของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ในการยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางพอลิไทรีน นอกจากนี้ พฤติกรรมของการเสื่อมสภาพของฟิล์มจะถูกกระตุ้นให้เร็วขึ้นด้วยความร้อนเป็นเวลาหลายชั่วโมง จากนั้นศึกษาหาปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เหมาะสมสำหรับยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์ม และติดตามลักษณะพื้นผิวที่เกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน

Methodology

1. วัสดุ

พอลิไทรีนมวลโมเลกุล 13,000 , 30,000 และ 50,000 กรัมต่อโมล (PS13K, PS30K, และ PS50K ตามลำดับ) (Alfa Aesar) ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการขึ้นรูปฟิล์มบาง อนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์สำหรับการเกษตร (ZnO) (นาโน แมททีเรียลส์ เทคโนโลยี จำกัด) ถูกใช้เป็นสารเติมแต่งสำหรับการยับยั้งพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 43.607 ± 5.122 นาโนเมตร โทลูอีน (Fisher Chemical) ถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางในการผสมและขึ้นรูปฟิล์มบางของพอลิไทรีนและอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ และซิลิกอนถูกใช้เป็นฐานรองสำหรับการขึ้นรูปฟิล์มบาง (ได้รับความอนุเคราะห์จากห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ) ซิลิกอน ขนาด 1×1 ตารางเซนติเมตร ถูกทำความสะอาดด้วยการต้มในกรดซัลฟิวริกผสมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (อัตราส่วน 70:30) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นล้างออกด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) และทำให้แห้งด้วยก๊าซไนโตรเจน

2. การเตรียมฟิล์มบาง PS

สารละลายพอลิไทรีนแต่ละมวลโมเลกุล และสารแขวนลอยอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ถูกทำละลายในโทลูอีนที่ความเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ต่อมาสารแขวนลอยอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ถูกเติมลงไปในสารละลายพอลิไทรีนที่สัดส่วนความเข้มข้น 0, 0.3, 0.5, 0.7, และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เกิดเป็นสารละลายพอลิไทรีนคอมโพสิต (PS-ZnO)

ฟิล์มบางพอลิสไตรีน (ฟิล์มบาง PS) และพอลิสไตรีนคอมโพสิต (ฟิล์มบาง PS-ZnO) ถูกขึ้นรูปบนฐานรองซิลิกอนด้วยเครื่องเคลือบผิวแบบหมุนเหวี่ยง (MTI, VTC-100) โดยหยดสารละลายพอลิสไตรีนคอมโพสิตปริมาตร 0.2 มิลลิลิตรบนฐานรองซิลิกอน และใช้ความเร็วรอบในการหมุน 1,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 วินาที จากนั้นปล่อยให้แห้งในอุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 วัน เพื่อให้โพลิเมอร์ระเหยออกจนหมด เกิดเป็นฟิล์มบางพอลิสไตรีนคอมโพสิตที่มีมวลโมเลกุลของพอลิสไตรีนและความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่แตกต่างกัน แสดงใน Table 1 โดยความหนาของฟิล์มบางทั้งหมดจะมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 28.317 นาโนเมตร

Table 1 Samples name and details of the samples.

		Concentrations of ZnO nanoparticles (wt.%)				
		0	0.3	0.5	0.7	1.0
Molecular weight (g/mol)	PS13K	PS13K	PS13K-ZnO0.3	PS13K-ZnO0.5	PS13K-ZnO0.7	PS13K-ZnO1.0
	PS30K	PS30K	PS30K-ZnO0.3	PS30K-ZnO0.5	PS30K-ZnO0.7	PS30K-ZnO1.0
	PS50K	PS50K	PS50K-ZnO0.3	PS50K-ZnO0.5	PS50K-ZnO0.7	PS50K-ZnO1.0

3. การวิเคราะห์ฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO

3.1 ค่าพลังงานพื้นผิว

ค่าพลังงานพื้นผิวของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO ถูกคำนวณตามวิธีของ Owens-Wendt เริ่มจากการวัดมุมสัมผัสระหว่างหยดของเหลวกับพื้นผิวของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO โดยใช้ของเหลว 2 ชนิดที่แตกต่างกัน ได้แก่ น้ำปราศจากไอออน (Deionized Water) และไดไอโอดิเมเทน (Diodomethane) นำค่ามุมสัมผัสที่ได้มาคำนวณหาพลังงานพื้นผิวของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO ดังแสดงในสมการที่ (1) กำหนดให้ θ คือ ค่ามุมสัมผัสของน้ำปราศจากไอออนและไดไอโอดิเมเทน, γ คือ พลังงานพื้นผิว, d และ p คือ พลังงานแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว และพลังงานแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีขั้ว, S_L และ V คือ ของแข็ง ของเหลว และอากาศ (Kwon & Neumann, 1999) จากสมการที่ (1) ค่าคงที่พลังงานพื้นผิวของน้ำปราศจากไอออน ($\gamma_{\text{water}}^d = 72.8$, $\gamma_{\text{water}}^p = 21.8$ และ $\gamma_{\text{water}}^{\text{total}} = 51.0$ มิลลิจูลต่อตารางเมตร) และไดไอโอดิเมเทน ($\gamma_{\text{diodomethane}}^d = \gamma_{\text{diodomethane}}^p = 50.8$ และ $\gamma_{\text{diodomethane}}^{\text{total}} = 0$ มิลลิจูลต่อตารางเมตร) (Ren *et al.*, 2013)

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + \gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p \right) \quad (1)$$

3.2 ความสามารถในการยับยั้งการเสื่อมสภาพ

เพื่อศึกษาความสามารถในการยับยั้งการเสื่อมสภาพ พิล์มบาง PS และ PS-ZnO จะถูกกระตุ้นด้วยความร้อนภายในตู้อบความร้อนสุญญากาศ (Binder, VD 23) ภายใต้แรงดัน 5 มิลลิบาร์ เพื่อให้ฟิล์มบางเกิดพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพ โดยฟิล์มบาง PS13K-ZnO, PS30K-ZnO, และ PS50K-ZnO ทุกความเข้มข้น ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100, 120, และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จากนั้นศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพื้นผิวของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Olympus, CX31) ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงที่แสดงการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่เวลาแตกต่างกันถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมวิเคราะห์ภาพ และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของพื้นที่การเสื่อมสภาพ (% Dewetting Area) ดังแสดงในสมการที่ (2)

$$\% \text{ Dewetting area} = \frac{\text{Dewetting area}}{\text{Total area}} \times 100 \quad (2)$$

Results

1. การศึกษาพลังงานพื้นผิวของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO

ค่าพลังงานพื้นผิวของตัวอย่างฟิล์มบางทั้งหมดแสดงใน Table 2 จากผลการทดลองพบว่าค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดของเหลวของน้ำปราศจากไอออนกับพื้นผิวของฟิล์มบาง PS13K, PS30K, และ PS50K มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 85.977 องศา และฟิล์มบาง PS13K-ZnO, PS30K-ZnO, และ PS50K-ZnO ที่ทุกความเข้มข้นมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 86.189 องศา สังเกตได้ว่าหยดของเหลวของน้ำปราศจากไอออนบนทุกตัวอย่างมีลักษณะกลม ซึ่งเป็นผลมาจากแรงผลักดันที่เกิดจากความเป็นขั้วที่ต่างกันระหว่างของเหลวและฐานรอง และเนื่องจากน้ำปราศจากไอออนเป็นของเหลวที่มีขั้ว ดังนั้นทั้งฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO จึงเป็นฐานรองที่แสดงความไม่มีขั้วทางไฟฟ้า ในขณะที่ค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดของเหลวไดโอดิเมทิลเทนนกับพื้นผิวของฟิล์มบาง PS13K, PS30K, และ PS50K มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 28.470 องศา และฟิล์มบาง PS13K-ZnO, PS30K-ZnO, และ PS50K-ZnO ที่ทุกความเข้มข้นมีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ 28.639 องศา สังเกตได้ว่าหยดของเหลวไดโอดิเมทิลเทนนบนทุกตัวอย่างมีลักษณะแบนราบ ซึ่งเป็นผลมาจากแรงดึงดูดของขั้วที่เหมือนกันระหว่างของเหลวและฐานรอง และเนื่องจากไดโอดิเมทิลเทนนเป็นของเหลวที่ไม่มีขั้ว ผลที่ได้จึงสอดคล้องกับผลของหยดน้ำปราศจากไอออนว่าฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO เป็นฐานรองที่ไม่มีขั้วทางไฟฟ้า แม้ว่าฟิล์มบาง PS-ZnO จะมีอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ผสมอยู่ แต่ฟิล์มบางไม่ได้รับอิทธิพลจากความเป็นขั้วของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ สันนิษฐานได้ว่าเป็นเพราะปริมาณของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่มีเพียงเล็กน้อยไม่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบาง PS ทำให้ค่ามุมสัมผัสระหว่างของเหลวทั้ง 2 ประเภท บนพื้นผิวของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO มีค่าใกล้เคียงกัน (Wongtrakul *et al.*, 2017; Thapoung *et al.*, 2018) และจากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา ปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนไม่ส่งผลต่อลักษณะกายภาพของฟิล์มบาง แต่ปริมาณความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนที่มากเกินไปอาจกลายเป็นสิ่งเจือปนที่กระตุ้นให้ฟิล์มบางเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น (Barnes *et al.*, 2000)

Table 2 Contact angle and surface energy of polystyrene and polystyrene composite thin films.

Samples	θ_{water} (°)	$\theta_{\text{diiodomethane}}$ (°)	$\gamma_{\text{sv}}^{\text{d}}$ (mJ/m ²)	$\gamma_{\text{sv}}^{\text{p}}$ (mJ/m ²)	γ_{sv} (mJ/m ²)
Polystyrene composite thin films 13,000 g/mol (PS13K-ZnO)					
PS13K	86.828 ± 0.440	29.011 ± 1.138	43.000 ± 2.016	1.184 ± 0.183	44.184 ± 1.845
PS13K-ZnO0.3	86.998 ± 0.526	29.080 ± 0.672	43.892 ± 0.267	1.053 ± 0.077	44.945 ± 0.322
PS13K-ZnO0.5	84.156 ± 0.347	28.833 ± 0.660	43.991 ± 0.262	1.621 ± 0.103	45.612 ± 0.183
PS13K-ZnO0.7	85.030 ± 2.479	29.050 ± 0.689	43.905 ± 0.272	1.467 ± 0.518	45.372 ± 0.790
PS13K-ZnO1.0	84.013 ± 1.306	29.643 ± 0.993	43.665 ± 0.397	1.703 ± 0.304	45.368 ± 0.461
Polystyrene composite thin films 30,000 g/mol (PS30K-ZnO)					
PS30K	85.791 ± 0.167	28.450 ± 1.479	44.135 ± 0.578	1.257 ± 0.045	45.392 ± 0.540
PS30K-ZnO0.3	86.971 ± 0.977	27.430 ± 0.416	44.535 ± 0.158	0.998 ± 0.181	45.533 ± 0.136
PS30K-ZnO0.5	86.483 ± 0.459	27.616 ± 0.401	44.373 ± 0.248	1.160 ± 0.150	45.533 ± 0.227
PS30K-ZnO0.7	87.058 ± 0.335	28.545 ± 0.579	44.104 ± 0.227	1.020 ± 0.048	45.125 ± 0.249
PS30K-ZnO1.0	87.101 ± 0.251	28.193 ± 0.840	44.239 ± 0.323	0.999 ± 0.014	45.238 ± 0.335
Polystyrene composite thin films 50,000 g/mol (PS50K-ZnO)					
PS50K	85.313 ± 1.429	27.951 ± 0.702	44.334 ± 0.269	1.341 ± 0.291	45.675 ± 0.362
PS50K-ZnO0.3	86.081 ± 0.306	28.796 ± 0.437	44.005 ± 0.171	1.214 ± 0.077	45.219 ± 0.098
PS50K-ZnO0.5	87.055 ± 0.555	29.336 ± 0.202	43.792 ± 0.080	1.053 ± 0.098	44.845 ± 0.147
PS50K-ZnO0.7	86.770 ± 0.742	28.406 ± 0.379	44.159 ± 0.148	1.070 ± 0.139	45.229 ± 0.155
PS50K-ZnO1.0	86.556 ± 0.171	28.743 ± 0.589	44.026 ± 0.231	1.120 ± 0.034	45.146 ± 0.218

ค่ามุมสัมผัสเฉลี่ยของตัวอย่างฟิล์มบางทั้งหมดถูกนำมาคำนวณหาค่าพลังงานพื้นผิวตามสมการของ Owens-Wendt ดังแสดงในสมการที่ (1) ผลการคำนวณค่าพลังงานพื้นผิวของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO แต่ละมวลโมเลกุลที่ทุกความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์มีค่าใกล้เคียงกัน ค่าพลังงานพื้นผิวของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO แตกต่างกันอย่างไม่มีนัยยะสำคัญ โดยฟิล์มบาง PS13K, PS30K, และ PS50K มีค่าพลังงานพื้นผิวเฉลี่ยอยู่ที่ 45.083 มิลลิจูลต่อตารางเมตร และฟิล์มบาง PS13K-ZnO, PS30K-ZnO, และ PS50K-ZnO ที่ทุกความเข้มข้นมีค่าพลังงานพื้นผิวเฉลี่ยอยู่ที่ 45.263 มิลลิจูลต่อตารางเมตร สอดคล้องกับข้อสันนิษฐานก่อนหน้านี้ว่าการเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ไม่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบาง PS และการยับยั้งการเสื่อมสภาพที่อาจเกิดขึ้นจากการเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ (ใน

หัวข้อถัดไป) ไม่ได้เป็นผลมาจากพลังงานพื้นผิว นอกจากนี้ค่าพลังงานพื้นผิวที่คำนวณได้จะถูกนำไปทำนายลักษณะการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่เติมลงในฟิล์มบาง (Roy *et al.*, 2015) ดังจะกล่าวต่อไปภายหลัง

2. การศึกษาพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO

ความร้อนเป็นตัวแปรหนึ่งที่ส่งผลให้ฟิล์มบางเกิดพฤติกรรมการเสื่อมสภาพ ในงานวิจัยนี้จึงใช้ความร้อนเป็นตัวกระตุ้นให้ฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO เกิดพฤติกรรมการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น โดยพิจารณาอุณหภูมิในการอบฟิล์มบางจากอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature) เนื่องจากความไม่เสถียรของฟิล์มบางจะเกิดขึ้นเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิดังกล่าว และเนื่องจากฟิล์มบาง PS มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วอยู่ที่ 91 องศาเซลเซียส (Arora *et al.*, 2011) ดังนั้นทีมวิจัยจึงเริ่มกระตุ้นฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นลำดับแรก ผลที่ได้แสดงใน Figure 1

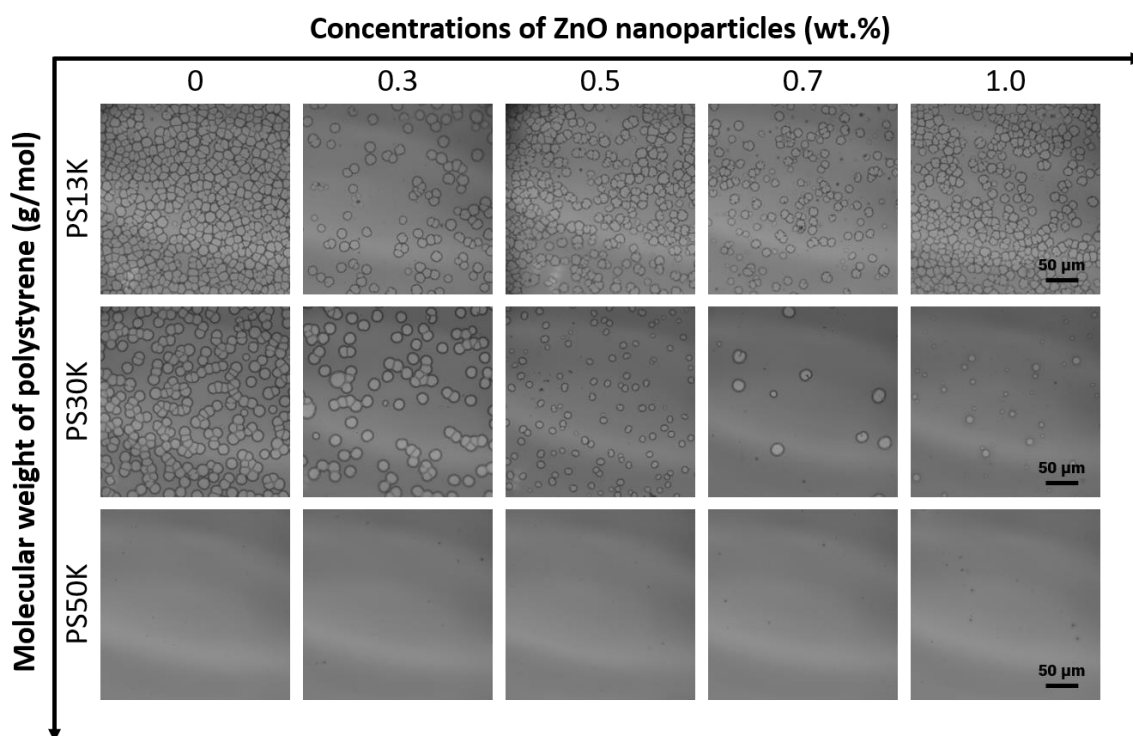


Figure 1 Optical microscope images of polystyrene composite thin films annealing at temperature 100 °C for 72 hours (magnificent 100X)

จากผลการทดลองพบว่าก่อนถูกกระตุ้นด้วยความร้อน ตัวอย่างฟิล์มบางทั้งหมดมีลักษณะเรียบสม่ำเสมอ และเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อย่างต่อเนื่อง ฟิล์มบางแสดงพฤติกรรมเสื่อมสภาพโดยเริ่มจากการเกิดหลุมขนาดเล็กบนพื้นผิวของฟิล์มบาง จากนั้นหลุมเกิดการขยายตัวและเคลื่อนที่เข้าหากัน เมื่อให้ความร้อนเป็นเวลา 72 ชั่วโมง ฟิล์มบาง PS13K แสดงพฤติกรรมการเสื่อมสภาพในขั้นตอนกลาง (Intermediated Stage) (Xue & Han, 2012) สังเกตได้ว่าหลุมเกิดการขยายตัวและเคลื่อนที่มารวมกัน และพบหลุมขนาดเล็กที่มีขนาดใกล้เคียงกันเกิดขึ้นบนพื้นผิวของฟิล์มบาง PS13K-ZnO, PS30K, และ PS30K-ZnO ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมการเสื่อมสภาพขั้นเริ่มต้น (Early Stage) (Xue & Han, 2012) ในขณะที่ฟิล์มบาง PS50K และ PS50K-ZnO ที่ทุกความเข้มข้น ไม่แสดงพฤติกรรมการเสื่อมสภาพ โดยพื้นผิวของฟิล์มบางยังคงมีลักษณะเรียบสม่ำเสมอเช่นเดิม

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณและการขยายตัวของหลุมบนฟิล์มบาง PS13K, PS13K-ZnO, PS30K, และ PS30K-ZnO พบว่าฟิล์มบางมีการตอบสนองต่อความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ได้เป็นอย่างดี ในขณะที่ฟิล์มบาง PS50K และ PS50K-ZnO ไม่เกิดการตอบสนองต่อความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าที่ความหนาใกล้เคียงกันฟิล์มบาง PS ที่มีมวลโมเลกุลสูงจะมีความเสถียรต่อความร้อนได้ดีกว่าฟิล์มบาง PS ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ

จากการศึกษาเบื้องต้นนี้เองแสดงให้เห็นว่าความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อาจไม่เพียงพอที่จะใช้กระตุ้นให้เกิดพฤติกรรมการเสื่อมสภาพบนฟิล์มบาง PS50K และ PS50K-ZnO ได้ เพราะที่อุณหภูมิดังกล่าวตัวอย่างฟิล์มบางไม่แสดงพฤติกรรมการเสื่อมสภาพ พื้นผิวของฟิล์มบางยังคงมีความเรียบสม่ำเสมอ แม้ได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนติดต่อกันเป็นเวลามากถึง 72 ชั่วโมง ดังแสดงใน Figure 1 ในขณะที่ตัวอย่างฟิล์มบาง PS30K และ PS30K-ZnO ที่ทุกความเข้มข้น ถึงแม้จะมีการตอบสนองต่อความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แต่เมื่อฟิล์มบางได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นเวลาติดต่อกันนานถึง 280 ชั่วโมง พื้นที่การเสื่อมสภาพของฟิล์มบางยังไม่ถึง 50% ของพื้นที่ทั้งหมด เพื่อให้งานวิจัยนี้สามารถติดตามพฤติกรรมของฟิล์มไปจนถึงการเสื่อมสภาพโดยสมบูรณ์ ทีมวิจัยจึงเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นพฤติกรรมการเสื่อมสภาพเป็น 120 องศาเซลเซียส และ 150 องศาเซลเซียส สำหรับฟิล์มบาง PS30K และ PS50K ตามลำดับ และเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนกับฟิล์มตัวอย่างจะครอบคลุมพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางจนเข้าสู่การเสื่อมสภาพโดยสมบูรณ์ (Final stage) โดยเงื่อนไขในการให้ความร้อนเป็นดังนี้ กล่าวคือฟิล์มบาง PS13K และ PS13K-ZnO ใช้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0 – 360 ชั่วโมง, ฟิล์มบาง PS30K และ PS30K-ZnO ใช้อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0 – 360 ชั่วโมง และฟิล์มบาง PS50K และ PS50K-ZnO ใช้อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0 – 240 ชั่วโมง พฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO แต่ละมวลโมเลกุล เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ดังแสดงใน Figure 2 และ Figure 3

เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง PS13K และ PS13K-ZnO ที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จาก Figure 1 ฟิล์มบาง PS13K, PS13K-ZnO0.5, และ PS13K-ZnO1.0 แสดงพฤติกรรมการเสื่อมสภาพในขั้นตอนกลาง (Intermediated Stage) หลุมเกิดการขยายตัวและเคลื่อนที่รวมตัวกัน ในขณะที่ PS13K-ZnO0.3 และ PS13K-ZnO0.7 แสดงพฤติกรรมการเสื่อมสภาพในขั้นตอนต้น (Early Stage) เกิดหลุมขนาดเล็กใหญ่ปะปนกันบนพื้นผิว

ของฟิล์มบาง จากผลการทดลองพบว่า การเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์เพียง 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS13K ได้ แม้ว่าจะได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นเวลาถึง 72 ชั่วโมง แต่ฟิล์มบางยังแสดงพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพอยู่ในขั้นตอนแรกเท่านั้น และการเพิ่มความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์เป็น 0.5 และ 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ก็สามารถช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางได้เช่นเดียวกัน แต่ประสิทธิภาพในการยับยั้งไม่เทียบเท่ากับที่ความเข้มข้น 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในขณะที่ฟิล์มบาง PS13K-ZnO1.0 แสดงการเสื่อมสภาพที่ชัดเจนและมีลักษณะพื้นผิวใกล้เคียงกับฟิล์มบาง PS13K จึงอาจกล่าวได้ว่าแม้ว่าการเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์จะสามารถช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางได้ แต่ถ้าปริมาณของอนุภาคระดับนาโนมากเกินไป อนุภาคระดับนาโนดังกล่าวจะเป็นเสมือนสิ่งเจือปนส่งผลให้ฟิล์มบางเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น (Tumsarp *et al.*, 2020; Sujaroon *et al.*, 2020) ดังนั้นสำหรับฟิล์มบาง PS13K ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นความเข้มข้นที่สามารถช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพได้ดีที่สุด

Figure 2 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง PS30K และ PS30K-ZnO เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 180 ชั่วโมง จากภาพแสดงให้เห็นว่าฟิล์มบางมีการตอบสนองต่อความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ได้ดี เมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนจนถึง 180 ชั่วโมง ฟิล์มบาง PS30K และ PS30K-ZnO ทุกความเข้มข้น แสดงพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพในขั้นตอนต้น เกิดหลุมบนพื้นผิวของฟิล์มบาง โดยฟิล์มบาง PS30K มีปริมาณและการขยายตัวของหลุมมากที่สุด ฟิล์มบาง PS30K-ZnO0.3, PS30K-ZnO0.5, และ PS30K-ZnO0.7 มีปริมาณและการขยายตัวของหลุมน้อยกว่า ในขณะที่ฟิล์มบาง PS30K-ZnO1.0 มีการขยายตัวของหลุมใกล้เคียงกับฟิล์มบาง PS30K จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มบาง PS30K-ZnO0.5 และ PS30K-ZnO0.7 มีปริมาณและการขยายตัวของหลุมน้อยที่สุด โดยขนาดของหลุมที่เกิดขึ้นเล็กกว่าฟิล์มบางที่ภาวะอื่นอย่างเห็นได้ชัด โดยฟิล์มบาง PS30K-ZnO0.7 ฟิล์มบางแสดงพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพบนพื้นผิวน้อยที่สุด และยังคงมีเนื้อฟิล์มยึดติดกับฐานรองได้มากที่สุด ดังนั้นสำหรับฟิล์มบาง PS30K ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพ

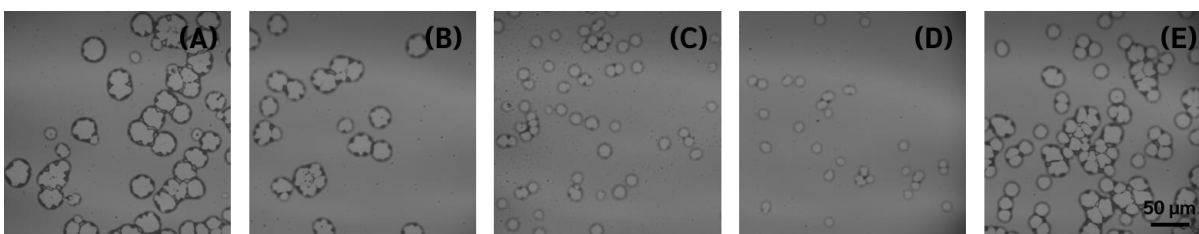


Figure 2 Optical microscope images of PS30K-ZnO films annealing at temperature 120 °C for 180 hours –
(A) PS30K, (B) PS30K-ZnO0.3, (C) PS30K-ZnO0.5, (D) PS30K-ZnO0.7, and (E) PS30K-ZnO1.0
(magnificent 100X)

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบาง PS50K และ PS50K-ZnO เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงใน Figure 3 ฟิล์มบางมีการตอบสนองต่อความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ได้ดี ที่ภาวะดังกล่าวฟิล์มบางทั้งหมดแสดงพฤติกรรมการเสื่อมสภาพในขั้นตอนต้น โดยพบหลุมเกิดขึ้นบนพื้นผิวของฟิล์มบาง โดยฟิล์มบาง PS50K-ZnO0.3 และ PS50K-ZnO1.0 มีขนาดของหลุมใกล้เคียงกับของฟิล์มบาง PS50K แต่มีจำนวนหลุมลดลง ในขณะที่ฟิล์มบาง PS50K-ZnO0.5 และ PS50K-ZnO0.7 มีปริมาณการขยายตัว และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของหลุมต่ำกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มบางสภาวะอื่น โดยฟิล์มบาง PS50K-ZnO0.7 แสดงพฤติกรรมการเสื่อมสภาพต่ำที่สุด ฟิล์มยังคงยึดติดบนฐานรองซิลิกอนได้เป็นอย่างดี จำนวนหลุมมีปริมาณน้อยกว่าอย่างเห็นได้ชัด สรุปได้ว่าการเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ในฟิล์ม PS30K สามารถช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางได้ดีเช่นเดียวกับกรณีของฟิล์มบาง PS13K และ PS30K และที่ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS50K

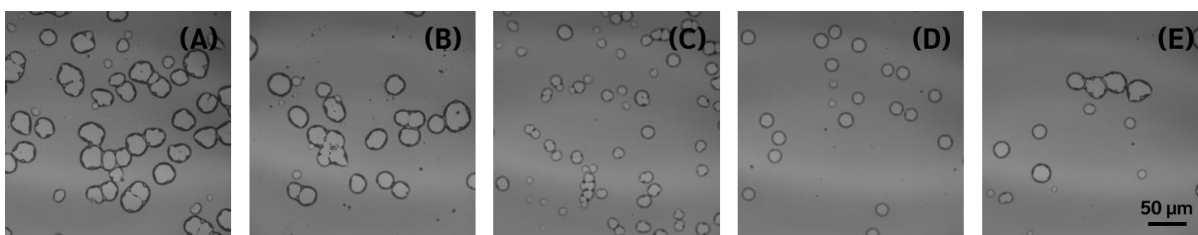


Figure 3 Optical microscope images of PS50K-ZnO films annealing at temperature 150 °C for 1 hour –
(A) PS50K, (B) PS50K-ZnO0.3, (C) PS50K-ZnO0.5, (D) PS50K-ZnO0.7, and (E) PS50K-ZnO1.0
(magnificent 100X)

จากผลการทดลองพบว่าการเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ส่งผลให้ฟิล์มบาง PS คงความเสถียรได้ดีขึ้นเมื่อค่อย ๆ เพิ่มความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ทีละน้อย ๆ พบว่าปริมาณการเกิดหลุมและขนาดของหลุมมีแนวโน้มลดลง แต่เมื่อความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งความสามารถในการยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางจะลดลง หรืออาจกระตุ้นให้ฟิล์มบางเกิดพฤติกรรมการเสื่อมสภาพเร็วมากขึ้น ความแตกต่างของมวลโมเลกุลส่งผลต่อการทนต่อความร้อนที่อุณหภูมิแตกต่างกัน และจากความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ไม่เท่ากันยังทำให้ลักษณะรูปร่างของหลุมแตกต่างกันด้วย

ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของฟิล์มบางที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนโดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่กล่าวไปข้างต้นทั้งหมดถูกนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์พื้นที่ที่เกิดการเสื่อมสภาพตามสมการ (2) จากผลการคำนวณพบว่าพื้นที่ที่เกิดการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS13K และ PS13K-ZnO เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0 – 360 ชั่วโมง แสดงใน Figure 4(A) จากกราฟจะเห็นว่าฟิล์มบาง PS13K และ PS13K-ZnO1.0 มีการตอบสนองต่อความ

ร้อนได้ดี พิล์มบางเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเมื่อทำการกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นเวลา 72 ชั่วโมง สังเกตได้จากความชันของกราฟที่สูงกว่าฟิล์มบางอื่น ๆ ในขณะที่ฟิล์มบาง PS13K-ZnO0.3, PS13K-ZnO0.5, และ PS13K-ZnO0.7 เกิดการเสื่อมสภาพแบบต่อเนื่องในอัตราที่ช้ากว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งในฟิล์มบาง PS13K-ZnO0.3 มีค่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ที่เกิดการเสื่อมสภาพเกือบคงที่หลังจากเวลาผ่านไป 72 ชั่วโมง จากกราฟจะพบว่าในช่วง 72 – 288 ชั่วโมง อัตราการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS13K-ZnO0.3 มีความคงที่ ฟิล์มบางมีความคงทนต่อความร้อน สังเกตได้จากเส้นกราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรง และเมื่อทำการกระตุ้นด้วยความร้อนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 360 ชั่วโมง ฟิล์มบาง PS13K และ PS13K-ZnO ที่ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ 0.3, 0.5, 0.7, และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงพื้นที่การเสื่อมสภาพอยู่ที่ 88.679, 47.320, 62.920, 56.000, และ 82.287 % ตามลำดับ

กราฟแสดงค่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ที่เกิดการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS30K และ PS30K-ZnO เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0 – 360 ชั่วโมง แสดงใน Figure 4(B) จากผลการทดลองพบว่าเมื่อกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นเวลาเพียง 1 ชั่วโมง ฟิล์มบาง PS30K เริ่มแสดงพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพเป็นลำดับแรก ในขณะที่ฟิล์มบาง PS30K-ZnO0.3 เริ่มแสดงพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพเมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเมื่อฟิล์มบางถูกกระตุ้นด้วยความร้อนติดต่อกันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ฟิล์มบาง PS30K-ZnO0.5, PS30K-ZnO0.7, และ PS30K-ZnO1.0 แสดงพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพเป็นลำดับสุดท้าย ในช่วง 0 - 180 ชั่วโมง ฟิล์มบางจะเกิดการเปลี่ยนแปลงค่อนข้างช้า จากกราฟจะเห็นว่าพื้นที่การเสื่อมสภาพของฟิล์มบางจะเพิ่มขึ้นไม่มาก ปริมาณและการขยายตัวของหลุมจะค่อย ๆ เปลี่ยนแปลง และเมื่อฟิล์มบางได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนติดต่อกันเป็นเวลามากกว่า 180 ชั่วโมง ฟิล์มบางทั้งหมดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว และเมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนไปจนถึงเวลา 360 ชั่วโมง ฟิล์มบาง PS30K และ PS30K-ZnO ที่ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ 0.3, 0.5, 0.7, และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงพื้นที่การเสื่อมสภาพอยู่ที่ 81.460, 47.953, 55.789, 36.628, และ 66.252 % ตามลำดับ และจากกราฟจะพบว่าฟิล์มบาง PS30K-ZnO0.7 แสดงพื้นที่การเสื่อมสภาพต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับฟิล์มบางภาวะอื่น

กราฟของค่าเปอร์เซ็นต์พื้นที่ที่เกิดการเสื่อมสภาพในกรณีของฟิล์มบาง PS50K และ PS50K-ZnO ที่ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0 – 240 ชั่วโมง แสดงใน Figure 4(C) จากกราฟพบว่าฟิล์มบางมีการตอบสนองต่อความร้อนได้ดี อัตราการเกิดพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากผลการทดลองพบว่าเมื่อฟิล์มบางได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นเวลาเพียง 1 ชั่วโมง จะแสดงพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็ว โดยฟิล์มบาง PS50K และ PS50K-ZnO ที่ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ 0.3, 0.5, 0.7, และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีพื้นที่การเสื่อมสภาพสูงถึง 19.438, 18.460, 8.687, 4.963, และ 21.405 % ตามลำดับ ต่อมาเมื่อฟิล์มบางได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนอย่างต่อเนื่อง เป็นเวลา 240 ชั่วโมง ฟิล์มบาง PS50K แสดงพฤติกรรมของการเสื่อมสภาพในขั้นตอนสุดท้าย หลุมเกิดการขยายตัวและเคลื่อนที่รวมกันกลายเป็นหยดพอลิเมอร์ กล่าวคือฟิล์มบาง PS50K แสดงพื้นที่ในการเสื่อมสภาพ 100 % ในขณะที่ฟิล์มบาง PS50K-ZnO ที่ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ 0.3, 0.5, 0.7, และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดย

น้ำหนัก แสดงพื้นที่ในการเสื่อมสภาพอยู่ที่ 82.248, 80.547, 77.631, และ 88.827 % ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าหลังจากฟิล์มบาง PS50

K-ZnO0.7 ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นเวลาติดต่อกัน 240 ชั่วโมง ฟิล์มบางแสดงพื้นที่การเสื่อมสภาพน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับที่ภาวะอื่น

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นเวลาติดต่อกัน ทั้งฟิล์มบาง PS และ PS-ZnO แสดงพฤติกรรมในการเสื่อมสภาพ (Dewetting Behavior) อย่างไรก็ตามการเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์เข้าไปในฟิล์มบาง PS จะสามารถช่วยชะลอและลดพื้นที่การเสื่อมสภาพของฟิล์มได้ แม้ฟิล์มบางจะได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนที่สูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็นเวลาติดต่อกัน โดยที่ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ 0.3, 0.7, และ 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการยับยั้งพฤติกรรมในการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS13K, PS30K, และ PS50K ตามลำดับ

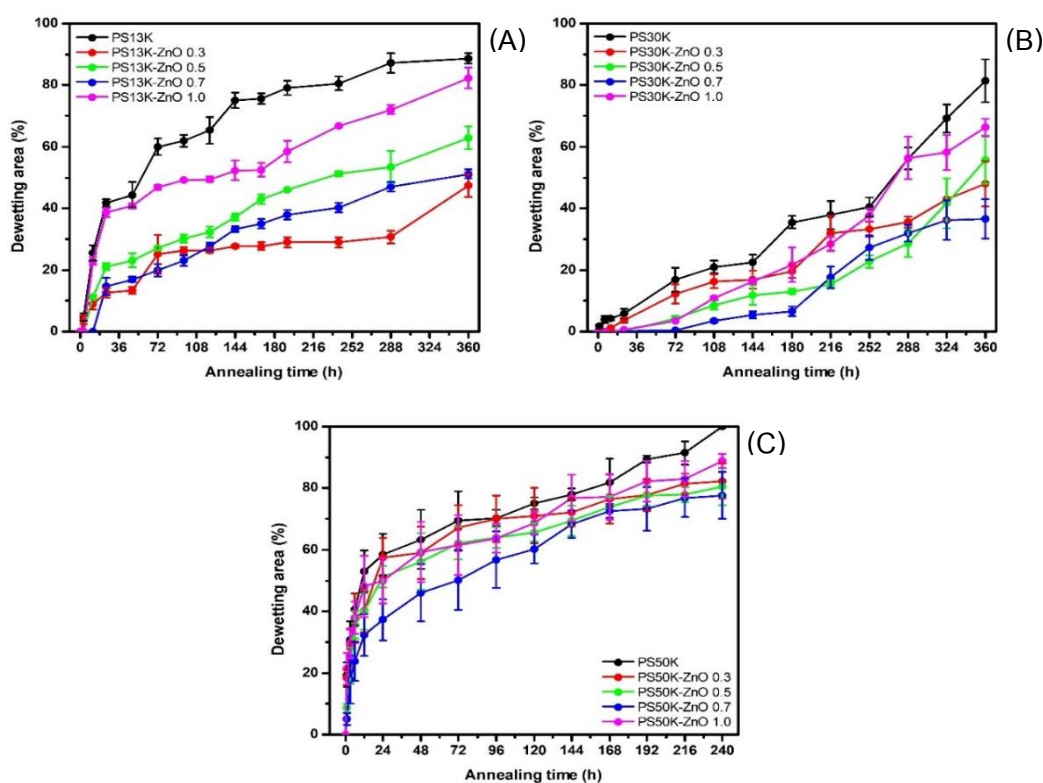


Figure 4 %Dewetting area of polystyrene composite thin films annealing various temperature and various time – (A) PS13K-ZnO, (B) PS30K-ZnO, and (C) PS50K-ZnO.

Discussion

เนื่องด้วยความหนาของฟิล์มบางพอลิไธรีนที่อยู่ในระดับ 28.317 นาโนเมตร และการปลูกฟิล์มบางโดยการทำให้แข็งตัวจากการระเหยเอาตัวทำละลายออกอย่างรวดเร็ว รวมถึงโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกันระหว่างฟิล์มบางและฐานรองซิลิกอน เป็นปัจจัยที่ทำให้เกิดความเครียดขึ้นภายในฟิล์ม เมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อนฟิล์มบางจะเกิดการแยกตัวออกจากฐานรอง สายโซ่พอลิเมอร์จะปลดปล่อยความเครียดด้วยการเคลื่อนที่ เมื่อสายโซ่เคลื่อนที่ไปรวมกันจะเหลือที่ว่างเกิดเป็นนิวเคลียสของหลุม หลุมเกิดการขยายตัวและกลายเป็นพื้นที่ที่ฟิล์มไม่ยึดติดกับฐานรองอีกต่อไป เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การเสื่อมสภาพ (Dewetting) ในงานวิจัยนี้เราศึกษาพฤติกรรมการเสื่อมสภาพ (Dewetting Behavior) ของฟิล์มบางพอลิไธรีนที่มีมวลโมเลกุลแตกต่างกัน ซึ่งความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่แตกต่างกันย่อมมีผลต่อการเคลื่อนที่และการเกี่ยวพันกันส่งผลต่อความสามารถในการยึดติดฐานรอง โดยปกติแล้วพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูงจะมีความสามารถในการยึดติดฐานรองได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ เนื่องจากพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวจะเคลื่อนที่ได้ช้ากว่าและถูกจำกัดการเคลื่อนที่จากการเกี่ยวพันกัน ทำให้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูงเกิดพฤติกรรมการเสื่อมสภาพได้ยากกว่า (Barkley *et al.*, 2017)

เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มบางพอลิไธรีนแต่ละมวลโมเลกุล ฟิล์มบาง PS50K และ PS50K-ZnO คงเสถียรภาพทางความร้อนได้ดีกว่าฟิล์มบางภาวะอื่นเป็นจริงตามสมมติฐาน ฟิล์มตอบสนองความร้อนช้ากว่าฟิล์มบาง PS13K, PS13K-ZnO, PS30K, และ PS30K-ZnO อย่างไรก็ตามการเติมอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์สามารถช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางได้ที่ทุกมวลโมเลกุล โดยที่ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ 0.3, 0.7, และ 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการยับยั้งพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS13K, PS30K, และ PS50K ตามลำดับ

ความต่างของมวลโมเลกุลบ่งบอกถึงความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ และลักษณะของการเกิดหลุมบนพื้นผิว เช่นในระบบของฟิล์มบางมวลโมเลกุลต่ำที่มีความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ เมื่อฟิล์มบางถูกกระตุ้นด้วยความร้อน หลุมจะเกิดการขยายตัวออกทางด้านข้าง และเมื่อหลุมขยายตัวไปจนเจอกับอนุภาคระดับนาโนที่ปะปนอยู่ภายในฟิล์ม สายโซ่พอลิเมอร์จะแทรกออกไปตามช่องว่างระหว่างอนุภาคระดับนาโน ทำให้หลุมมีลักษณะไม่สมมาตร และบริเวณขอบหลุมมีลักษณะคล้ายคลื่น ในขณะที่ฟิล์มบางมวลโมเลกุลสูงมีความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ภายในฟิล์มบางอย่างจำกัด การเคลื่อนที่ของขอบหลุมเพื่อปลดปล่อยความเครียดจึงเกิดขึ้นได้ยาก เมื่อถึงจุดหนึ่งหลุมจะไม่สามารถขยายตัวได้ ฟิล์มบางจึงสร้างหลุมขึ้นมาใหม่แทนการขยายตัว จะสังเกตได้ว่าที่บางภาวะของฟิล์ม PS30K, PS30K-ZnO, PS50K, และ PS50K-ZnO จะมีหลุมขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปะปนกัน นอกจากนี้หลุมจะมีลักษณะสมมาตร และบริเวณขอบหลุมจะไม่มี ความคมชัดเมื่อสังเกตผ่านกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงเนื่องจากขอบหลุมมีความนูนสูง (Schulman *et al.*, 2018)

ในปี 2015 Roy และคณะได้อธิบายผลกระทบของความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของฟลูออรีน พลังงานพื้นผิวของอนุภาคนาโน และพลังงานพื้นผิวของฐานรองที่ส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของอนุภาคระดับนาโนในการยับยั้งการเสื่อมสภาพพบว่าในกรณีที่ค่าพลังงานพื้นผิวของฐานรองมากกว่าค่าพลังงานพื้นผิวของอนุภาคระดับนาโน เมื่อให้ความร้อนอนุภาคระดับนาโนจะเกิดการเคลื่อนที่ไปยังรอยต่อระหว่างฐานรองและฟิล์มบางพอลิเมอร์ (Roy *et al.*, 2015) เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัย

นี้ที่ค่าพลังงานพื้นผิวของฐานรองซิลิกอน และอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์มีค่า 53 มิลลิจูลต่อตารางเมตร และ 40 – 51 มิลลิจูลต่อตารางเมตร ตามลำดับ (Narayan *et al.*, 2018; Trino *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2016) นอกจากนี้ ขนาดของอนุภาคส่งผลต่อการเคลื่อนที่ และความเสถียรของฟิล์มบาง โดยอนุภาคระดับนาโนขนาดใหญ่จะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มบางกับฐานรอง อนุภาคระดับนาโนที่มีขนาดเล็กหรือใกล้เคียงกับรัศมีการหมุนของพอลิเมอร์ (Radius of gyration) จะสามารถคงความเสถียรในฟิล์มบางได้ดี และจะกระจายตัวสม่ำเสมอในฟิล์มบาง (Mackay *et al.*, 2006; Yaklin *et al.*, 2008; Xue & Han, 2012) ดังนั้น ที่มิจำกัดว่าอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์จะเกิดการเคลื่อนที่ไปยังรอยต่อระหว่างฐานรองซิลิกอนกับฟิล์มบางพอลิไธรีน และบางส่วนของอนุภาคจะกระจายตัวภายในฟิล์มบาง โดยการเคลื่อนที่ของอนุภาคทำให้เกิดกีดขวางสายโซ่พอลิเมอร์ การเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ถูกจำกัดและการขยายตัวของหลุมลดลง

Conclusions

ในงานวิจัยนี้อนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ถูกนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งสำหรับการยับยั้งพฤติกรรมการเสื่อมสภาพของฟิล์มบางพอลิไธรีนที่เคลือบอยู่บนฐานรองซิลิกอนเพื่อศึกษาความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ที่เหมาะสมสำหรับการยับยั้งพฤติกรรมดังกล่าวของฟิล์มบางที่มีมวลโมเลกุลแตกต่างกัน จากการทดลองพบว่าอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์สามารถช่วยยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง ส่งผลให้ฟิล์มบางมีความเสถียรสามารถยึดติดบนฐานรองได้ดีขึ้น และที่ความเข้มข้นของอนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์ 0.3, 0.7, และ 0.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับการยับยั้งการเสื่อมสภาพของฟิล์มบาง PS13K, PS30K, และ PS50K ตามลำดับ ที่มิจำกัดว่าระหว่างกระบวนการกระตุ้นด้วยความร้อน อนุภาคระดับนาโนของซิงค์ออกไซด์จะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณรอยต่อระหว่างฐานรองและฟิล์มบาง เกิดการกีดขวางสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ถูกจำกัดและการขยายตัวของหลุมหรือพื้นที่ที่เกิดการเสื่อมสภาพ (Dewetting) ลดลง ความแตกต่างของมวลโมเลกุลส่งผลต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการกระตุ้นด้วยความร้อน การเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ และลักษณะการเกิดหลุม ลักษณะการเกิดหลุมของฟิล์มบางมวลโมเลกุลต่ำมีรูปร่างไม่สมมาตร บริเวณขอบหลุมมีลักษณะคล้ายคลื่น เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์สั้นส่งผลให้มีความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ภายในฟิล์มบาง สายโซ่สามารถแทรกตัวตามช่องว่างระหว่างอนุภาคระดับนาโนที่กีดขวางอยู่ ในขณะที่ลักษณะการเกิดหลุมของฟิล์มบางมวลโมเลกุลสูงมีรูปร่างสมมาตร เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ยาวส่งผลให้การเคลื่อนที่ภายในฟิล์มบางถูกจำกัด สายโซ่พอลิเมอร์มีการเกี่ยวพันค่อนข้างหนาแน่นการขยายตัวของหลุมถูกจำกัด ฟิล์มบางจึงสร้างหลุมขึ้นมาใหม่แทนการขยายตัว

Acknowledgments

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากคณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ตามสัญญา เลขที่ 672161 และขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวิจัยเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์แผ่นซิลิกอนในการทดลองนี้

References

- Abou Zeid, S., & Leprince-Wang, Y. (2024). Advancements in ZnO-Based Photocatalysts for Water Treatment: A Comprehensive Review. *Crystals*, 14(7), 611.
- Alizadeh Pahlavan, A., Cueto-Felgueroso, L., Hosoi, A. E., McKinley, G. H., & Juanes, R. (2018). Thin films in partial wetting: stability, dewetting and coarsening. *Journal of Fluid Mechanics*, 845, 642-681.
- Arora, A., Choudhary, V., & Sharma, D. K. (2011). Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. *Journal of Polymer Research*, 18(4), 843-857.
- Arsyad, W. S., Suhardiman, R., Usman, I., Aba, L., Suryani, S., Ramadhan, L.O.A.N., Nurdin, M., & Hidayat, R. (2024). Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) performance using Crude Brazilain Extract from Sappanwood (*Caesalpinia Sappan* L.) with the incorporation of ZnO nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1303, 137548.
- Baglioni, M., Montis, C., Brandi, F., Guaragnone, T., Meazzini, I., Baglioni, P., & Berti, D. (2017). Dewetting acrylic polymer films with water/propylene carbonate/surfactant Mixtures – Implications for cultural heritage conservation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(35), 23723-23732.
- Barkley, D. A., Jiang, N., Sen, M., Endoh, M. K., Ruidick, J. G., Koga, T., Zhang, Y., Gang, O., Yuan, G., Satija, S. K., Kawaguchi, D., Tanaka, K., & Karim, A. (2017). Chain Conformation near the Buried Interface in Nanoparticle-Stabilized Polymer Thin Films. *Macromolecules*, 50(19), 7657-7665.
- Barnes, K. A., Karim, A., Douglas, J. F., Nakatani, A. I., Gruell, H., & Amis, E. J. (2000). Suppression of Dewetting in Nanoparticle-Filled Polymer Films. *Macromolecules*, 33(11), 4177-4185.
- Barnes, K. A., Douglas, J. F., Liu, D. W., & Karim, A. (2001). Influence of nanoparticles and polymer branching on the dewetting of polymer films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94, 83-104.
- Bhatt, B., Mukhopadhyay, S., & Khare, K. (2023). Frequency-Dependent Dewetting of Thin Liquid Films Using External ac Electric Field. *American Chemical Society*, 39(38), 13512-13520.

- Chang, J. S., Saint, C. P., Chow, C. W.K., Bahnemann, D., & Chong, M. N. (2024). Recent innovations in engineering Zinc Oxide (ZnO) nanostructures for water and wastewater treatment: Pushing the boundaries of multifunctional photocatalytic and advanced biotechnological applications. *International Materials Reviews*, 69(7-8), 337-379.
- Cui, J., Rebollar, E., Ezquerro, T., & Nogales, A. (2023). Dewetting Effects in Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Thin Films on Poly(3-hexylthiophene) Substrates. *ACS Applied Polymer Materials*, 5, 8005-8011.
- Ghaffar, S., Abbas, A., Naeem-ul-Hassan, M., Assad, N., Sher, M., Ullah, S., Alhazmi, H. A., Najmi, A., Zoghebi, K., Al Bratty, M., Hanbashi, A., Makeen, H. A., & Amin, H. M. A. (2023). Improved Photocatalytic and Antioxidant Activity of Olive Fruit Extract-Mediated ZnO Nanoparticles. *Antioxidants*, 12(6), 1201.
- Javed, U., Sohail, H. A., Nazneen, A., Atif, M., Mustafa, G. M., & Khan, M.I. (2024). Tuning of structural, magnetic, and optical properties of ZnO nanoparticles by Co and Cu doping. *Solid State Communications*, 390, 115616.
- Kato, T., Liu, Y., Murai, Y., Kubo, M., Shoji, E., Tsukada, T., Takami, S., & Adschiri, T. (2018). Effect of Surface Modifier of Nanoparticles on Dewetting Behaviors of Polymer Nanocomposite Thin Films. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 51, 282-288.
- Khalid, A., Ahmad, P., Memon, R., Gado, L. F., Khandaker Uddin, M., Almukhlifi, H. A., Modafar, Y., Bashir, N., Abida, O., Alshammari, Ayed F., & Timoumi, A. (2023). Structural, Optical, and Renewable Energy-Assisted Photocatalytic Dye Degradation Studied of ZnO, CuZnO, and CoZnO Nanostructures for Wastewater Treatment. *Separations*, 10(3), 184.
- Krishnaswamy, S., Panigrahi, P., S.K.S., & Nagarajan, G.S. (2020). Effect of conducting polymer on photoluminescence quenching of green synthesized ZnO thin film and its photocatalytic properties. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 22, 100446.
- Kubo, M., Takahashi, Y., Fujii, T., Liu, Y., Sugioka, K. I., Tsukada, T., Minami, K., & Adschiri, T. (2014). Thermal Dewetting Behavior of Polystyrene Composite Thin Films with Organic-Modified Inorganic Nanoparticles. *Langmuir*, 30, 8956-8964.

- Kumar, M.N., Rahale, C. S., Shanmugam, H., Vanitha, K., Saranya, N., & Prasanthrajan, M. (2023). Eco-friendly Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Camellia sinensis* (Green Tea) and Its Characterization. *International Journal of Plant & Soil Science*, 35(20), 56-61.
- Kwon, D.Y., & Neumann, A.W. (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 81(3), 167-249.
- Lapawae, K., Sirirat, T., Wutikhun, T., Treetong, A., Klamchuen, A., Kumnorkaew, P., Pangpaiboon, N., & Sinthiptharakoon, K. (2023). Chain length dependence of ZnO nanofiller-polystyrene blend coating nanofilm: Morphology, surface mechanics, photochemistry, and chain packing. *Progress in Organic Coatings*, 182, 107596.
- Lee, S., Lee, W., Yamada, N. L., Tanaka, K., Kim, J. H., Lee, H., & Ryu, D. Y. (2019). Instability of Polystyrene Film and Thermal Behaviors Mediated by Unfavorable Silicon Oxide Interlayer. *Macromolecules*, 52(19), 7524-7530.
- Leite, R. R., Colombo, R., Bimbi Junior, F. E., Roberto de Vasconcelos Lanza, M., da Silva Barud, H., Ramos Moreira Afonso, C., & Ines Basso Bernardi, M. (2024). Precursor effect on the hydrothermal synthesis of pure ZnO nanostructures and enhanced photocatalytic performance for norfloxacin degradation. *Chemical Engineering Journal*, 496, 154374.
- Li, B., Chen, L., Zhang, S., Tao, Q., Ma, Y.H., Hu, P., Lu, X., Chou, K. C., & Chen, Z. (2023). Absolute molecular structure of the polystyrene at the buried polystyrene/silica interface and its relationship to dewetting during annealing. *Applied Surface Science*, 611(A), 155715.
- Lynch, A.L., Murray, C. P., Roy, E., Downing, C., & McCloskey, D. (2024). Extreme Dewetting Resistance and Improved Visible Transmission of Ag Layers Using Sub-Nanometer Ti Capping Layers. *ACS Omega*, 9(8), 9714-9719.
- Mackay, M. E., Tuteja, A., Duxbury, P. M., Hawker, C. J., Van Horn, B., Guan, Z., Chen, G., & Krishnan, R.S. (2006). General Strategies for Nanoparticle Dispersion. *Science*, 311(5768), 1740-1743.
- Madhusudanan, M., & Chowdhury, M. (2024). An entropy generation approach to the molecular recoiling stress relaxation in thin nonequilibrated polymer films. *The Journal of Chemical Physics*, 160(1), 14904.

- Na, J. Y., Kang, B. S., & Park, Y.D. (2019). Influence of Molecular Weight on the Solidification of a Semiconducting Polymer during Time-Controlled Spin-Coating. *The Journal of Physical Chemistry*, 123(28), 17102-17111.
- Narayan, S.R., Day, J. M., Thinakaran, H.L., Herbots, N., Bertram, M.E., Cornejo, C. E., Diaz, T.C., Kavanagh, K. L., Culbertson, J. R., Ark, F. J., Ram, S., Mangus, M.W., & Islam, R. (2018). Comparative Study of Surface Energies of Native Oxides of Si(100) and Si(111) via Three Liquid Contact Angle Analysis. *MRS Advances*, 3, 3379-3390.
- Pangpaiboon, N., Kotpech, W., Ketkaew, T., Arthibenyakul, B., Klaewklar, N., Chanprasopchai, V., Sutthi, C., Lapawae, K., & Sinthiptharakoon, K. (2023). Dewetting Behavior of PS-ZnO Thin Film Coated on Ultrathin Au Layer Grown on Su Substrate. *Current Applied Science and Technology*, 23(6).
- Rajakumaran, R., Kumar, M., & Chetty, R. (2020). Morphological effect of ZnO nanostructures on desalination performance and antibacterial activity of thin-film nanocomposite (TFN) membrane. *Desalination*, 495, 114673.
- Ren, Z., Chen, G., Wei, Z., Sang, L. & Qi, M. (2013). Hemocompatibility Evaluation of Polyurethane Film with Surface-Grafted Poly(ethylene glycol) and Carboxymethyl-Chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(1).
- Roy, S., Bandyopadhyay, D., Karim, A., & Mukherjee, R. (2015). Interplay of Substrate Surface Energy and Nanoparticle Concentration in Suppressing Polymer Thin Film Dewetting. *Macromolecules*, 48(2), 373-382.
- Schulman, R. D., Niven, J. F., Hack, M. A., Dimaria, C., & Dalnoki-Veress, K. (2018). Liquid dewetting under a thin elastic film. *Soft Matter*, 14, 3557-3562.
- Shoeb, M., Ahmad, S., Mashkoor, F., Khan, M. N., Hasan, I., Singh, B.R., & Jeong, C. (2024). Investigating the size-dependent structural, optical, dielectric, and photocatalytic properties of benign-synthesized ZnO nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 184, 111707.

- Sujaroon, K., Whangdee, P., & Pangpaiboon, N. (2020). Effect of polystyrene molecular weight and zinc oxide concentration on dewetting behavior of polymeric thin films. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 30(2), 58-66.
- Thapoung, J., Tasurin, K., Traiphol, N., & Pangpaiboon, N. (2018). The effect of concentrations of ZnO nanoparticles on dewetting suppression of PS thin films. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 28(2), 89-93.
- Trino, L.D., Dias, L.F.G., Albano, L.G.S., Bronze-Uhle, E.S., Rangel, E.C., Graeff, C.F.O., & Lisboa Filho, P.N. (2018). Zinc oxide surface functionalization and related effects on corrosion resistance of titanium implants. *Ceramic International*, 44(4), 4000-4008.
- Tumsarp, P., Pangpaiboon, N., Sujaroon, K., Deejai, S., Treetong, A., Sae-Ueng, U., & Sinthiptharakoon, K. (2020). Inorganic nanoparticle-blended polymer nanofilm and its wettability improvement: Film grading and dewetting cause analysis. *Applied Surface Science*, 521.
- Wang, G., Melkonyan, F. S., Facchetti, A., & Marks, T.J. (2019). All-Polymer Solar Cells: Recent Progress, Challenges and Prospects. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(13), 4129-4142.
- Wongtrakul, A., Watchana, K., & Pangpaiboon, N. (2017). Thermal stability of zinc oxide – polystyrene composite thin film. *The Journal of Applied Science and Emerging Technology*, 16, 82-86.
- Xue, L., & Han, Y. (2012). Inhibition of dewetting of thin polymer films. *Progress in Materials Science*, 57(6), 947-979.
- Yaklin, M. A., Duxbury, P. M., & Mackey, M. E. (2008). Control of nanoparticle dispersion in thin polymer films. *Soft Matter*, 12(4), 2441-2447.
- Zhang, J., Zhang, Y., Tse, K., Deng, B., Xu, H., & Zhu, J. (2016). New approaches for calculating absolute surface energies of wurtzite (0001)/(0001): A study of ZnO and GaN. *Journal of Applied Physics*, 119(20), 205302.
- Zheng, Y., Zhang, S., Tok, J. B.-H., & Bao, Z. (2022). Molecular Design of Stretchable Polymer Semiconductors: Current Progress and Future Directions. *Journal of the American Chemical Society*, 144(11), 4699-4715.