



การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสด้วยเทคนิค
การจัดเรียงตัวเองทีละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์
Fabrications of Transparent Superhydrophobic Surface using
Spray-Assisted Layer-by-Layer Self-Assembly Technique

รัชนีวรรณ ศิริ

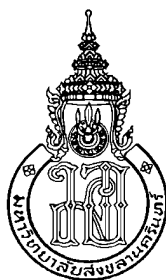
Ratchaneewan Siri

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Master of Science in Physics
Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสด้วยเทคนิค
การจัดเรียงตัวเองทีละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์
Fabrications of Transparent Superhydrophobic Surface using
Spray-Assisted Layer-by-Layer Self-Assembly Technique

รัชনীวรรณ ศิริ

Ratchaneewan Siri

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Master of Science in Physics

Prince of Songkla University

2561

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสด้วยเทคนิคการ
จัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์

ผู้เขียน นางสาวรัชนีวรรณ คิริ

สาขาวิชา ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	คณะกรรมการสอบ
..... (ดร. นลองรัฐ แดงงาม)ประธานกรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อีระพงษ์ พวงมะลิ)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมกรรมการ
..... (รองศาสตราจารย์ ดร. นันทกาญจน์ มุรติศิต)กรรมการ (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปภาวี ฟาน โดมเมเลน)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์

.....
(ศาสตราจารย์ ดร. ดำรงค์ดี ฟารุ่งแสง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มี
ส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

(ดร. ฉลองรัฐ แดงงาม)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ.....

(นางสาวรัชนีวรรณ ศิริ)

นักศึกษา

(4)

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อนและ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ.....

(นางสาวรัชนีวรรณ ศิริ)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดที่มีความใสด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์
ผู้เขียน	นางสาวรัชนิวรรณ ศิริ
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2560

บทคัดย่อ

สมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดทำให้พื้นผิวสามารถทำความสะอาดตัวเองได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นสำหรับการใช้งานในอุตสาหกรรม การเพิ่มความใสของพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดสามารถประยุกต์การใช้งานได้หลากหลายยิ่งขึ้น เช่น แผงเซลล์แสงอาทิตย์ หน้าต่างอาคารที่ทำความสะอาดด้วยตัวเองและกระจกของยานพาหนะที่ป้องกันน้ำฝน ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์เพื่อสังเคราะห์ชั้นฟิล์มบางที่มีความใสประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนที่มีความขรุขระใน 2 ระดับ เทคนิคการจัดเรียงตัวเองโดยอาศัยแรงไฟฟ้ามีกลไกควบคุมความหนาของฟิล์มให้อยู่ในระดับนาโนเมตรได้ ในขณะที่เทคนิคการพ่นสเปรย์สามารถใช้ในการเคลือบบนพื้นที่กว้างและเพิ่มความเร็วของกระบวนการเคลือบซึ่งเป็นผลจากจลศาสตร์การนำส่งอนุภาคที่เร็วขึ้นเนื่องมาจากการพา (convection) ร่วมกับการแพร่ (diffusion) โครงสร้างของฟิล์มประกอบไปด้วยชั้นของพอลิอิลเล็กโทรไลต์ประจุบวกของ Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) ชั้นของฟิวซิลิกา (fumed silica) ซึ่งมีประจุลบ และตามด้วยชั้นของการเคลือบไอเคมีด้วยโมเลกุลไม่ชอบน้ำโดยการพ่นไอร้อนของสารตั้งต้นที่มีส่วนผสมของสารฟลูออโรอัลคิลซิลาน (fluoroalkylsilane) เพื่อปรับพื้นผิวให้มีพลังงานต่ำ โดยผิวเคลือบตัวอย่างแสดงสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดโดยให้มุมสัมผัสมากกว่า $173 \pm 2^\circ$ และมุมกลิ้งน้อยกว่า $2 \pm 1^\circ$ ลักษณะพื้นผิววิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) อนุภาคมีการกระจายตัวอย่างหนาแน่นทั่วพื้นผิวและมีความขรุขระในระดับนาโน และภาคตัดขวางแสดงความหนาของฟิล์มประมาณ 200–400 นาโนเมตรซึ่งเกิดจากชั้นของอนุภาคซิลิกา และจากผลการวิเคราะห์สมบัติของแสงด้วยเทคนิค UV-VIS spectroscopy พบว่าพื้นผิวช่วยเพิ่มการส่องผ่านของแสงอยู่ที่ประมาณ 90% เมื่อเทียบกับแก้วเปล่าซึ่งมีค่าประมาณ 88% นอกจากนี้พื้นผิวมีสมบัติต้านการสะท้อนของแสง (anti reflection) ทำให้ค่าการสะท้อนของแสงน้อยลงอยู่ที่ประมาณ 5% กระบวนการเคลือบทุกขั้นตอนมีความง่ายและรวดเร็วโดยสามารถใช้ในการผลิตพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสในเวลาไม่เกิน 10 นาที นอกจากนี้ผิวเคลือบมีความคงทนที่

(6)

ยอมรับได้โดยทดสอบจากผลของความดันจากภายนอก (external pressure) โดยพื้นผิวยังคงสภาพความไม่ชอบน้ำยิ่งยวดได้ที่แรงดัน 650.7 Pa และทนต่อการกัดเซาะของกระแสน้ำ (water jet abrasion) ความเร็ว 2.5 เมตรต่อวินาทีเป็นเวลา 12 นาที หรือเทียบได้กับผลของฝนตกหนักประมาณ 2.24 ปี และผิวเคลือบมีทนทานต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV radiation) ที่ความเข้ม 400 วัตต์ต่อตารางเมตรเป็นเวลา 40 วัน หรือเทียบเท่ากับการได้รับรังสีจากดวงอาทิตย์ประมาณ 1.90 ปี

Thesis Title	Fabrications of transparent superhydrophobic surface using spray-assisted layer-by-layer self-assembly technique
Author	Miss Ratchaneewan Siri
Major Program	Physics
Academic Year	2017

Abstract

Superhydrophobic property which renders self-cleaning surface has gained increasing interests for industrial applications. Adding optical transparency into superhydrophobic surface enables potential applications even further, e.g. self-cleaning solar cell, self-cleaning building windows and rain-repellent vehicle windshields. This research project utilizes spray-assisted layer-by-layer self-assembly technique to fabricate transparent an ultrathin layer of nanoparticles with dual-scale roughness. The electrostatic self-assembly technique intrinsically possesses mechanism for self-limited thickness in nanometer scale. The spray-on deposition technique allows large-scale production with relatively short time, thanks to the enhanced transport kinetic facilitated by convection and diffusion effects. The resulting film structure composed of a bilayer of positively-charged Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) and negatively-charged fumed silica particle on a glass substrate, followed by chemical vapor deposition (CVD) hydrophobization process boosted via hot vapor spray deposition of mixed fluoroalkylsilane precursors to lower the surface energy. The result shows excellence superhydrophobic properties, with water contact angle (WCA) up to $173\pm 2^\circ$, water roll-off angle less than $2\pm 1^\circ$. Surface topography investigated by scanning electron microscope (SEM) reveals high density of silica particle covered on the surface with roughness in nanoscale level. Furthermore from the cross-section SEM, the film thickness is in the range of 200-400 nm with natural fluctuation caused by silica aggregates. The UV-vis spectroscopy experiment confirms exceptional optical properties of the samples with improved transmission efficiency, about 90% when compared to the original glass substrate, which is approximately 88%. The surface also exhibits anti-reflection property with decreased light reflection intensity around 5%. The whole fabrication processes is facile and fast, such that the superhydrophobic surface can be accomplished within 10 minutes. Additionally, the resulting transparent superhydrophobic films show are acceptable stability that maintains the

(8)

superhydrophobic properties against tests of droplet compression at pressure as high as 650.7 Pa. The films can also resist water jet abrasion at velocity 2.5 m/s for 12 min, which is equivalent to the mimic impact of thunderstorm about 2.24 years. Lastly, the coating is durable against UV degradation at 400 W/m^2 for 40 days, which is equivalent to sun exposure of ~ 1.90 years.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากบุคคลหลายท่านและจากหลายหน่วยงานขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ดังนี้

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษา ดร. ฉลองรัฐ แดงงาม ที่ให้โอกาสสนับสนุนด้านการศึกษาวิจัยและการเขียนวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม รองศาสตราจารย์ ดร. นันทกาญจน์ มุรติต ที่ให้โอกาสสนับสนุนด้านการศึกษาวิจัย

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีระพงษ์ พวงมะลิ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปภาวี ฟาน โดมเมเลน ที่ให้ความกรุณาเป็นประธานและกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่าน พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในห้องปฏิบัติการที่ให้ความช่วยเหลือในหลายๆ ด้าน

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ที่ให้ทุนสนับสนุนการศึกษาปริญญาตรี-โท

ขอขอบคุณสถานวิจัยความเป็นเลิศด้านนาโนเทคโนโลยีเพื่อการจัดการพลังงาน ที่ให้การสนับสนุนเงินทุน

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนเงินอุดหนุนการวิจัยเชื่อมโยงกับบัณฑิตศึกษา จากเงินรายได้มหาวิทยาลัย

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือและสถานที่ทำการวิจัย

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดามารดา และทุกคนในครอบครัว “ศิริ” ที่ให้โอกาสและกำลังใจตลอดจนจบการศึกษา

รัชนีวรรณ ศิริ

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 การตรวจเอกสาร	5
1.3 วัตถุประสงค์	17
1.4 ขอบเขตการศึกษา	18
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	19
2.1 ภาวะการเปียก (wetting state)	19
2.2 แบบจำลองสภาพการเปียกบนผิวขรุขระของ Wenzel	23
2.3 แบบจำลองสภาพการเปียกบนผิวขรุขระของ Cassie–Baxter	24
2.3.1 แบบจำลอง Cassie–Baxter สำหรับพื้นผิวขรุขระทรงกลมในหลายระดับ (spherical texture of hierarchical scale)	26
2.4 ผลของความขรุขระต่อความใส (Effect of surface roughness on transparency)	29
2.4.1 การกระเจิงของแสงแบบเรย์เล (Rayleigh scattering)	29
2.4.2 การกระเจิงของแสงแบบมี (Mie scattering)	30
2.5 การจัดเรียงตัวเอง (Self-assembly)	31
2.5.1 การจัดเรียงตัวเองของอนุภาคนาโน (Nanoparticle assembly)	32
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	37
3.1 วัสดุอุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือที่วิเคราะห์ผล	37
3.2 การทำความสะอาดชั้นเสตรทโดยวิธี Base RCA Cleaning	39
3.3 การสังเคราะห์ฟิล์มนาโนด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองทีละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์ (spray-assisted LBL)	40
3.3.1 การเตรียมสารละลาย	40
3.3.2 การพ่นสเปรย์	40
3.3.3 การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำด้วยการพ่นไอร้อนเคมี (Surface hydrophobization via hot chemical vapor spray)	41
3.4 การวิเคราะห์จุลศาสตร์ของการเกาะติดมวลสาร โดยใช้เทคนิค QCM	42
3.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์ม (Film Characterizations)	44

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
3.5.1 การวิเคราะห์สมบัติการเปียกด้วยการวัดมุมสัมผัส (contact angle) และมุมกลิ้ง (rolling angle) ของหยดน้ำบนพื้นผิว	44
3.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะความขรุขระของพื้นผิวและความหนาของฟิล์มด้วยเทคนิค SEM	46
3.5.3 การวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคซิลิกาด้วยเทคนิค TEM	47
3.5.4 การวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคซิลิกาโดยใช้เทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต	47
3.5.5 การวิเคราะห์สมบัติการส่องผ่านแสงของฟิล์ม (Transmittance) และการสะท้อนแสงของฟิล์ม (Reflection)	48
3.6 การทดสอบความเสถียรของสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (Stability of the Superhydrophobic Properties)	49
3.6.1 ทดสอบผลของความดันจากภายนอก (external pressure test)	49
3.6.2 ทดสอบการกัดเซาะของกระแสน้ำ (water jet abrasion test)	49
3.6.3 ทดสอบผลของการอาบด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV radiation test)	50
บทที่ 4 ผลและการอภิปราย	51
4.1 ผลการวิเคราะห์จุลศาสตร์ของการเกาะติดมวลสารโดยใช้เทคนิค QCM	51
4.1.1 ผลการวิเคราะห์การเกาะติดมวลสารของโพลิเมอร์ PDPA	51
4.1.2 ผลการวิเคราะห์การเกาะติดมวลสารของ fumed silica	52
4.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่และอัตราการเกาะติดมวลสาร	53
4.2.2 อัตราการเกาะติดมวลสารโดยอาศัยการพ่นสเปรย์	54
4.3 ลักษณะความขรุขระของพื้นผิว และความหนาของฟิล์ม (Topography and Film Thickness)	55
4.4 สมบัติการเปียก (wetting property)	58
4.5 ผลของการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์ม	61
4.5.1 สมบัติการส่องผ่านของแสง (Light transmission properties)	61
4.5.2 การสะท้อนแสงของฟิล์ม (Reflection)	61
4.5.1 สมบัติการส่องผ่านของแสง (Light transmission properties)	61
4.5.2 การสะท้อนแสงของฟิล์ม (Reflection)	62
4.6 ผลการทดสอบความเสถียรของสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (Stability of the Superhydrophobic Properties)	63

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
4.6.1 ผลของความดันจากภายนอก (against external pressure)	63
4.6.2 ผลของการสร้างรอยขีดข่วนด้วยการฉีดพ่นน้ำ (water jet abrasion)	64
4.6.3 ผลของการอาบด้วยรังสียูวี (UV radiation)	66
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	68
5.1 สรุปผลการทดลอง	68
5.2 ข้อเสนอแนะ	69
บรรณานุกรม	70
ภาคผนวก	84
ประวัติผู้เขียน	88

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	แสดงการเปียกของน้ำบนพื้นผิว	21

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	แสดงการประยุกต์ใช้งานของพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส	1
1.2	แสดงก่อน(ซ้าย)และหลัง(ขวา)ของการเกิดปรากฏการณ์ coffee ring effect	2
2.1	แสดงพลังงานพื้นผิวของระบบทั้ง 3 เฟส คือ ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส	20
2.2	แสดงมุมสัมผัสบนพื้นผิวของแข็งที่มีพลังงานพื้นผิวสูง (ซ้าย)และพลังงานพื้นผิวดำ (ขวา)	21
2.3	โครงสร้างทางเคมีของหมู่ฟังก์ชัน CF_3 (ซ้าย) และ $(CF_2)_n$ (ขวา)	22
2.4	แสดงหยดน้ำบนพื้นผิวที่มีความขรุขระของแบบจำลอง Wenzel	23
2.5	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของ Wenzel (θ_w) กับอัตราส่วนของพื้นผิวขรุขระต่อพื้นผิวเรียบ (r)	24
2.6	แสดงหยดน้ำบนพื้นผิวที่มีความขรุขระของแบบจำลอง Cassie-Baxter	25
2.7	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของ Cassie & Baxter (θ_{CB}) กับอัตราส่วนของพื้นผิวขรุขระต่อพื้นผิวเรียบ (r)	26
2.8	แสดงแบบจำลองของพื้นผิวที่มีความขรุขระเป็นทรงกลมในหลายระดับ	27
2.9	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของ Cassie-Baxter (θ_{CB1}) กับ เส้นผ่านศูนย์กลางทรงกลม ($2R$)	28
2.10	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงที่กระเจิงกับเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค	30
2.11	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการกระเจิงภาคตัดขวางของมีกับเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค	31
2.12	แสดงการสร้างพื้นผิวดำด้วยการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่ม	33
2.13	แสดงการสร้างพื้นผิวดำด้วยการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยง	34
2.14	แสดงการสร้างพื้นผิวดำด้วยการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่น	35
3.1	แสดงโครงสร้างทางเคมีของ PDDA	38
3.2	แสดงโครงสร้างทางเคมีของ POTS	38
3.3	แสดงโครงสร้างทางเคมีของ DTDS	38
3.4	การทำความสะอาดชั้นเสตรทด้วยวิธี Base RCA Cleaning	39
3.5	แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยวิธีการพ่น	41

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.6	แสดงการพ่นไอร้อนเคมีเพื่อสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำ	42
3.7	ผลึกควอตซ์ที่ประกอบเข้ากับ holder	43
3.8	โปรแกรม QCM.Mini ใช้สำหรับวิเคราะห์การเกาะติดมวลสารบนผลึกควอตซ์ด้วยการเปลี่ยนแปลงความถี่	43
3.9	แสดง Contact angle meter และคอมพิวเตอร์ที่ใช้ประมวลผล	45
3.10	แสดงหยดน้ำบนพื้นผิวของกระจกขณะทำการวัดมุมสัมผัส	45
3.11	แสดง rolling angle meter และมุมการกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิว	46
3.12	แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM เริ่มจากนำตัวอย่างที่คั้ดทอง (บนซ้าย) วางบนแท่นวางตัวอย่าง (ล่างซ้าย) และเริ่มวิเคราะห์พื้นผิวด SEM (ขวา)	46
3.13	แสดง TEM grid ที่ใช้หยดสารคอลลอยด์ซิลิกา (ซ้าย) และ เครื่อง TEM รุ่น JEM-2010 (ขวา)	47
3.14	เครื่องวิเคราะห์ขนาดของอนุภาค Zeta Potential Analyzer รุ่น Zeta PALS	48
3.15	แสดงชุดทดลองการส่องผ่านแสง (ซ้าย) และชุดทดลองการสะท้อนแสง (ขวา)	49
3.16	แสดงการทดสอบผลของความดันจากภายนอกโดยการลดระยะห่างระหว่างพื้นผิวทั้งสอง	49
3.17	แสดงชุดทดลองการสร้างรอยขีดข่วนด้วยการฉีดพ่นน้ำ	50
3.18	แสดงชุดทดลองการการอบรังสีอัลตราไวโอเล็ต	50
4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ในการสั่นและเวลา ของสารละลาย PDDA ที่ความเข้มข้น 10 mM	51
4.2	ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ในการสั่นและเวลา ของสารละลายซิลิกา ที่ความเข้มข้น 0.05%	52
4.3	ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM แสดงลักษณะพื้นผิวที่นำมาวิเคราะห์ปริมาณอนุภาค ต่อพื้นที่ที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของคอลลอยด์ซิลิกา (แนวแกน y) และ เวลาในการพ่น (แนวแกน x)	53
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่และเวลาที่ใช้ในการพ่น ที่ความเข้มข้นต่างๆ	54

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.5	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวและเวลาที่ใช้ในการพ่น FAS ที่ความเข้มข้นต่างๆ	55
4.6	ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM แสดงความขรุขระของพื้นผิวที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (ซ้าย) และกำลังขยาย 40,000 เท่า (ขวา)	56
4.7	แสดง (ก) ภาคตัดขวางของพื้นผิว (ข) ภาคตัดขวางของพื้นผิวที่ความขรุขระ 2 ระดับ (ค) ฮิสโทแกรมการกระจายตัวของความหนาของฟิล์ม 1 ชั้น และ(ง) กราฟแสดงขนาดของอนุภาคทุติยภูมิด้วยเทคนิค DLS	57
4.8	แสดงการวัดขนาดของอนุภาคซิลิกาชั้นปฐมภูมิด้วยเทคนิค TEM (ก) วงกลมสีแดงแสดงถึงเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคมีขนาดประมาณ 10-20 nm (ข) วงกลมสีน้ำเงินแสดงถึงจำนวนอนุภาคซิลิกาที่เกาะกันเป็นกลุ่มใหญ่ประมาณ 200 อนุภาค (ค) ฮิสโทแกรมแสดงถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคชั้นปฐมภูมิ และ (ง) กราฟแสดงขนาดของอนุภาคทุติยภูมิด้วยเทคนิค DLS	58
4.9	ความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวกับเวลาที่ใช้ในการพ่นที่ความเข้มข้นต่างๆ	59
4.10	ความสัมพันธ์ระหว่างมุมกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิวกับเวลาที่ใช้ในการพ่นที่ความเข้มข้นต่างๆ	59
4.11	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัส มุมกลิ้งและจำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ ภาพด้านบนเรียงจากซ้ายไปขวาแสดงการเปลี่ยนสถานะการเปียกจาก Wenzel ไปเป็น Cassie-Baxter โดยความขรุขระของพื้นผิว 2 ระดับสามารถพิจารณาจาก D_1, D_2 และ L_1, L_2 ซึ่งเป็นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและระยะห่างระหว่างอนุภาคซิลิกาขนาดปฐมภูมิและทุติยภูมิตามลำดับ	60
4.12	ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงและความยาวคลื่นในช่วง 400-800 nm	61
4.13	ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสะท้อนของแสงและความยาวคลื่นในช่วง 400-800 nm	62
4.14	แสดงพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดและมีความใส	63

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.15	แสดงการทดสอบผลของความดันจากภายนอกโดยการลดระยะห่างระหว่างพื้นผิวทั้งสอง	63
4.16	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสและระยะห่างระหว่างผิวทั้งสอง	64
4.17	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัส มุมกลิ้งและเวลาในการปล่อยน้ำให้สัมผัสพื้นผิว	65
4.18	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัส มุมกลิ้งและเวลาในการอาบรังสียูวี	67

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ในหลายทศวรรษถึงแม้จะมีงานวิจัยเป็นจำนวนมากที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำที่มีความใส แต่ยังคงพบปัญหาที่ไม่สามารถแก้ไขได้ในเรื่องความคงทนและการใช้งานในระยะยาว (Bayer, 2017) นอกจากนี้เทคนิคเคลือบที่ใช้ยังขาดประสิทธิภาพในการควบคุมความหนาของฟิล์มในระดับนาโนบนพื้นผิวขนาดใหญ่ได้ (Rahmawan *et al.*, 2013) แต่อย่างไรก็ตามจากความก้าวหน้าล่าสุดมีแนวโน้มที่จะพัฒนาและผลักดันวิธีเคลือบแบบไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสเข้าไปใช้ในอุตสาหกรรม (Bayer, 2017) ดังนั้นจึงสามารถคาดการณ์การประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายและมีศักยภาพนำไปสู่ตลาดขนาดใหญ่ของกระจกและอุปกรณ์ทางด้านแสง เช่น จอแสดงผลที่ป้องกันลายนิ้วมือ (Wang *et al.*, 2013) กระจกของยานพาหนะที่ป้องกันน้ำฝน (Li *et al.*, 2007) หน้าต่างอาคารที่ทำความสะอาดด้วยตัวเอง (Manca *et al.*, 2009) และแผงเซลล์แสงอาทิตย์ (Gwon *et al.*, 2014) ถึงแม้ว่าเทคนิคการเคลือบต่างๆจะมีประสิทธิภาพสำหรับการเคลือบผิวชิ้นงานในห้องปฏิบัติการหรือโรงงาน (Bayer 2017; Rahmawan *et al.*, 2013) แต่ก็มีความต้องการเทคนิคที่มีประสิทธิภาพและมีความยืดหยุ่นเพียงพอในการเคลือบและซ่อมแซมพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสนอกสถานที่โดยเฉพาะบนพื้นผิวที่ไม่สามารถเคลื่อนย้ายได้ เช่น แผงเซลล์แสงอาทิตย์และหน้าต่างของอาคารสูงๆ ถ้าสามารถเคลือบพื้นผิวของชิ้นงานนอกสถานที่ ต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ สะดวก รวดเร็ว และมีความทนทานในระดับที่ยอมรับได้นั้นเป็นสิ่งที่ท้าทายสำหรับงานเคลือบในอุตสาหกรรม



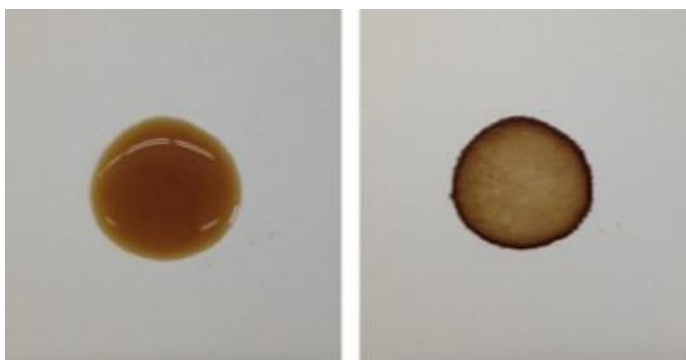
รูปที่ 1.1 แสดงการประยุกต์ใช้งานของพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส

ที่มา : <http://www.wind-solarcell.com/index.php?module=product&op=detail&id=116>

สมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) มีความพิเศษกว่าสถานะไม่เปียกน้ำของพื้นผิว ซึ่งปกตินิยามจากค่ามุมสัมผัส (contact angle) ของหยดน้ำบนพื้นผิวมากกว่า 150° และมุมกลิ้ง (roll-off angle) น้อยกว่า 10° (Bushman 2010) โดยพื้นฐานแล้วสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวดเป็นผลรวมระหว่างองค์ประกอบทางเคมีที่มีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) และความขรุขระระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรบนพื้นผิว ตามแบบจำลองของ Cassie–Baxter ความขรุขระบนพื้นผิวเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้มุมสัมผัสโตขึ้นลดการสัมผัสโดยตรงของหยดน้ำและพื้นผิวทำให้เกิดการกักขังฟองอากาศนาโนจำนวนมากบนพื้นผิวที่มีความขรุขระ (Bhushan *et al.*, 2007) โดยปกติความขรุขระในหลายระดับเป็นที่ต้องการอย่างมากในทางทฤษฎี (Michael and Bhushan 2007; Nosonovsky 2007; Bhushan *et al.*, 2009; Bittoun and Marmur 2012) และจากการทดลอง (Ming *et al.*, 2005; Tuvshindorj *et al.*, 2014; Chunglok *et al.*, 2016) แสดงให้เห็นว่าได้มุมสัมผัสที่สูงขึ้นและมุมกลิ้งที่ต่ำลง ตลอดจนมีการปรับปรุงให้มีความเสถียรโดยไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะการเปียกจากสถานะไม่เปียกน้ำของ Cassie–Baxter ไปสถานะเปียกน้ำของ Wenzel (Kwon *et al.*, 2009; Gnanappa *et al.*, 2012; Bormashenko *et al.*, 2013) แต่อย่างไรก็ตามความขรุขระบนพื้นผิวส่งผลให้เกิดการกระเจิงของแสงและส่งผลเสียต่อสภาพความใสของชั้นเคลือบ Cho *et al.* ศึกษาทดลองพบว่าตามทฤษฎีคำนวณภาคตัดขวางการกระเจิงแสง (scattering cross-section) ของพื้นผิวที่ขรุขระสามารถสรุปได้ว่าขนาดของความขรุขระน้อยกว่า 400 นาโนเมตรเป็นสิ่งสำคัญที่ช่วยลดการกระเจิงของแสงในขณะที่ยังเพิ่มสมบัติที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดให้ดีขึ้น (Cho *et al.*, 2010)

สำหรับการเคลือบผิวในห้องปฏิบัติการหรือโรงงานผลิตเทคนิคที่มีความละเอียดสูง เช่น การสปัตเตอร์ริงแมกนีตรอนในสุญญากาศ (vacuum-based magnetron sputtering) (Tolga and John 2013) การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของอนุมูลอิสระ (radical polymerization) (Helmer *et al.*, 2017) การเคลือบด้วยไอเคมีโดยอาศัยพลาสมา (plasma-enhanced chemical vapor deposition: PECVD) (Irzh *et al.*, 2011; Aytug *et al.*, 2015; Rouessac *et al.*, 2011; Yoon *et al.*, 2013) ทำให้ผลของสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสมีประสิทธิภาพสูงขึ้นและเทคนิคอื่น ๆ เช่น การอาร์คด้วยกระแสไฟฟ้าในบรรยากาศ (atmospheric arc discharge) (Li *et al.*, 2015) การประทับตราขนาดนาโน (nanoinprinting) (Kim *et al.*, 2007) การพิมพ์แบบ 3 มิติ (3D diffuser lithography) (Im *et al.*, 2010) การเคลือบแบบจุ่ม/หมุนของอนุภาคนาโน (spin/dip coating of nanoparticles) (Xu *et al.*, 2012) การเคลือบไฟฟ้าเคมี (electrochemical deposition) (Xu *et al.*, 2015) และการปลูกผลึกนาโนเซรามิก (nanoceramic crystal growth)

(Gao *et al.*, 2014) เป็นต้น ซึ่งเทคนิคที่กล่าวมาข้างต้นมีความซับซ้อน ต้นทุนในการผลิตสูง และมีความยุ่งยากในการเคลือบผิวชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่ภายนอกอาคาร การเคลือบแบบพ่นสเปรย์เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะช่วยแก้ปัญหาได้ โดยมีการทดลองใช้สเปรย์ในการสังเคราะห์พื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส โดยที่สารสเปรย์ประกอบด้วยสารปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของอนุภาคนาโน (Mahadik *et al.*, 2012; Ge *et al.*, 2014) และโคพอลิเมอร์เชิงสถิติ (Hwang *et al.*, 2011) หรือการรวมกันของอนุภาคนาโนและสารพอลิเมอร์ (Lee *et al.*, 2013; Zhi *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017; Mates *et al.*, 2016) โดยทำการพ่นเคลือบเพียงชั้นตอนเดียว ถึงแม้ประสิทธิภาพของเทคนิคนี้ทำให้เกิดอนุภาคกระจายตัวบนพื้นผิวที่ซึ่งอาจมีความใส แต่เทคนิคการสเปรย์แบบธรรมดาไม่มีกลไกที่สามารถกำหนดความหนาให้อยู่ในระดับนาโนได้ ส่วนใหญ่การเคลือบแบบพ่นสเปรย์มักหนาเกินไปและทำให้พื้นผิวมีสมบัติโปร่งแสงมากกว่าโปร่งใส นอกเหนือจากนั้นการระเหยของสารละลายคอลลอยด์มีแนวโน้มทำให้พื้นผิวไม่สม่ำเสมอสามารถมองเห็นด้วยตาเปล่าหรือที่เรียกกันว่าปรากฏการณ์วงกาแฟ (coffee ring effect) เนื่องจากเกิดการไหลของอนุภาคภายในไปยังขอบ (Majumder *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016) เพื่อเติมเต็มส่วนที่ระเหยไป ซึ่งทำให้คุณสมบัติทางแสงลดลงไปด้วย



รูปที่ 1.2 แสดงก่อน(ซ้าย)และหลัง(ขวา)ของการเกิดปรากฏการณ์ coffee ring effect
ที่มา : <http://www.gizmodo.co.uk/2016/08/the-mystery-about-the-coffee-ring-effect-continues>

ความสามารถในการควบคุมความหนาระดับนาโนและความขรุขระเป็นคุณสมบัติเฉพาะของเทคนิคการจัดเรียงด้วยตัวเองทีละชั้น (layer-by-layer self-assembly: LBL) โดยแรงไอออนิก โดยความหนาของการทับถมแต่ละชั้นจะถูกจำกัดด้วยประจุบนพื้นผิวที่ต่างกัน (Schlenoff 2012) เมื่อไม่นานมานี้มีงานวิจัยไม่กี่ชิ้นที่รายงานว่ามีการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสด้วยเทคนิคการจัดเรียงด้วยตัวเองทีละชั้นที่สามารถควบคุมความหนาและขนาดความขรุขระของฟิล์มไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (Brovo *et al.*, 2007; Brown and Bhushan 2015; Soeno *et al.*,

2004) โดยสร้างชั้นฟิล์ม 10-40 ชั้นของประจุบวกที่มาจากสารละลายพอลิอิเล็กโทรไลต์และประจุลบที่มาจากอนุภาคซิลิกานาโน (ขนาดของอนุภาคเล็กกว่า 50 นาโนเมตร) ชั้นบนสุดที่ทำให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำมาจากการเคลือบไอเคมีของสารที่มีหมูฟังก์ชันฟลูออโรอัลคิลซิลิโคน (fluoroalkylsilane: FAS) ในภาชนะปิดอย่างน้อย 1 ชั่วโมง แม้ว่าผลที่ได้ทำให้พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีใส ข้อบกพร่องของวิธีนี้ที่สังเกตได้คือใช้เวลานานในกระบวนการเคลือบพื้นผิวให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด เนื่องจากกระบวนการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยแช่ลงในสารละลายโมเลกุลเคลื่อนที่อย่างช้า ๆ จากการแพร่ (diffusion) ของไอออนเจือจางในสารละลาย (Schlenoff 2012) :ซึ่งการสังเคราะห์ฟิล์มจำนวน 10 ชั้นใช้เวลานานมากกว่า 2 ชั่วโมงยังไม่รวมถึงขั้นตอนการเคลือบไอเคมีชั้นบนสุดที่ไม่ชอบน้ำ (Mates *et al.*, 2016) เมื่อเร็ว ๆ นี้มีการทดลองการเคลือบแบบใหม่ที่มีองค์ประกอบของการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นซึ่งเรียกว่า การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่น (spray-assisted layer-by-layer: SA-LBL) ซึ่งอนุภาคจะเคลื่อนที่เร็วขึ้นจากการไหลของของเหลว (Nogueira *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2012; Mulhearn *et al.*, 2012) และกระบวนการนี้ไม่มีข้อจำกัดของภาชนะบรรจุสารละลาย ดังนั้นมีความเป็นไปได้สำหรับการสังเคราะห์ฟิล์มระหว่างพอลิเมอร์และอนุภาคได้อย่างรวดเร็วบนพื้นผิวขนาดใหญ่บนสถานที่

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสร้างพื้นผิวด้วยวิธีที่ง่ายโดยสร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสจากเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์ ซึ่งข้อดีของการพ่นเคลือบสามารถควบคุมความหนาจากการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นด้วยแรงทางประจุไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอนุภาคอย่างรวดเร็วสามารถใช้ผงฟูซิลิกา (fumed silica) สร้างความขรุขระหลายระดับบนพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสเพียง 1 ชั้น ประกอบด้วยพอลิอิเล็กโทรไลต์ประจุบวก/ฟูซิลิกา เพียงพอสำหรับสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดและการส่งผ่านแสงที่ดีได้ ดังนั้นพบว่า สามารถเร่งอัตราการเคลือบไอเคมีด้วยโมเลกุลไม่ชอบน้ำด้วยการพ่นไอร้อนในสภาพแวดล้อมปกติ ซึ่งไม่จำเป็นต้องเคลือบไอเคมีในภาชนะที่ปิดมิดชิด วิธีการเคลือบแบบใหม่นี้มีประสิทธิภาพสูง การติดตั้งเครื่องมือเคลือบที่ง่ายสามารถใช้ในการผลิตพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสเพียงไม่กี่นาที่แทนที่ใช้เวลาเป็นชั่วโมง นอกจากนี้ศึกษาความคงทนของฟิล์มโดยทดสอบผลของความดันจากภายนอก (external pressure) การทนต่อการกัดเซาะการฉีดพ่นน้ำ (water jet abrasion) และความทนทานต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV radiation)

1.2 การตรวจเอกสาร

วิธีการสร้างพื้นผิวที่ใสและมีความขรุขระ

ในการสร้างพื้นผิวที่มีความใสและพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดจะประกอบไปด้วยคุณสมบัติของพื้นผิว คือ พื้นผิวมีความขรุขระขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร (Rahmawan *et al.*, 2012) พลังงานพื้นผิวที่ต่ำ และลักษณะของพื้นผิวสามารถกักขังอากาศได้ โดยมีกระบวนการสังเคราะห์ 2 วิธีใหญ่ ๆ ที่สามารถสร้างพื้นผิวที่ใสและมีความขรุขระ คือกระบวนการสังเคราะห์จากใหญ่ไปเล็ก (top-down fabrication) และกระบวนการสังเคราะห์จากเล็กไปใหญ่ (bottom-up fabrication)

1. กระบวนการสังเคราะห์จากใหญ่ไปเล็ก (Top-down fabrications)

เป็นวิธีการที่มีการสร้างพื้นผิวจากหน่วยใหญ่ไปหน่วยเล็ก จะแบ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์อิเล็คทรอนิกส์ขนาดเล็ก (standard microelectronic fabrication process) ซึ่งได้แก่ photolithography, e-beam lithography, plasma etching และ soft lithography

- Plasma etching

Ogawa *et al.* (1993) สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำแบบใสที่ใช้วิธีการกัดด้วยพลาสมา ใช้ส่วนผสมของ CHF_3 กับก๊าซ O_2 และปรับพื้นผิวให้ไม่ชอบน้ำด้วย heptadecafluorodecyltrichlorosilane (HFTS) หลังจากนั้นนำมากัดด้วยพลาสมาทั่วทั้งแผ่นได้ความขรุขระที่มีลักษณะเป็นหลุมบนแผ่นแก้วและมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง 92% แต่ไม่มีรายงานของค่ามุมสัมผัสแสดงไว้

Teshima *et al.* (2005) สร้างพื้นผิวที่ขรุขระลักษณะเป็นแท่งเข็มกระจายกันอย่างหนาแน่น เส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร และความสูงประมาณ 500 นาโนเมตร บนพื้นผิวของแผ่น poly(ethylene terephthalate)(PET) ใช้วิธีการกัดด้วยพลาสมาของก๊าซออกซิเจน และปรับสภาพพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำโดยการเคลือบด้วยไอเคมีของ fluorosilane เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 90%

Vourdas *et al.* (2007) สร้างพื้นผิวบน PMMA โดยใช้ส่วนผสมของก๊าซ O_2 บริสุทธิ์และก๊าซ C_4F_8 เมื่อกัดด้วยพลาสมาจะได้พื้นผิวขรุขระลักษณะเป็นแท่งเข็มกระจายกันเป็นกลุ่มก่อน ความสูงประมาณ 100-200 นาโนเมตร ความกว้าง 80-400 นาโนเมตร และปรับสภาพพื้นผิวให้ไม่ชอบน้ำโดยการเคลือบไอเคมีของ fluorosilane มีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 90%

Han and Moon (2015) ได้สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดด้วยวิธีการกัดด้วยพลาสมา โดยใช้ส่วนผสมของ $\text{He}/\text{CH}_4/\text{C}_4\text{H}_8$ เป็นเวลา 50 นาที ลงบนแผ่นแก้วสไลด์ โดยใช้อัตราการไหล

ของก๊าซผสม 0-24% ได้ค่ามุมสัมผัส 176.2° และในรายงานไม่ได้แสดงเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง

Ebert and Bhushan (2016) สร้างพื้นผิวโดยใช้การกัดด้วยพลาสมาของ O_2/CF_4 ลงบนแผ่น PDMS ปรับสภาพพื้นผิวให้พื้นผิวมีสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด 2 วิธี คือ พลาสมาด้วย C_4H_8 30 นาที และเคลือบไอเคมีของ Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (PFOTS) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มุมสัมผัสหลังจากปรับสภาพพื้นผิวด้วยพลาสมา $163-167^\circ$ และหลังวิธีเคลือบไอเคมี มุมสัมผัส $165-169^\circ$ เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงทั้งสองวิธีมีค่าน้อยกว่า 85%

- Photolithography/e-beam lithography

Hong and Pan (2010) สร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยวิธีลิโทกราฟีแบบใช้แสง (photolithography) โดยการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนของ polytetrafluoroethylene (PTFE) และฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ลงบนพื้นผิว มุมสัมผัสมากกว่า 150° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 80%

Feng *et al.* (2011) สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดด้วยวิธีลิโทกราฟีของลำแสงอิเล็กตรอน (e-beam lithography) โดยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงโมเลกุลของ SU-8 ลงบนแผ่นซิลิกอน และฉายลำแสงอิเล็กตรอนแบบลายจุดลงบนพื้นผิว ได้ค่ามุมสัมผัสมากกว่า 150°

- Soft lithography

การพิมพ์แบบอ่อนมีข้อได้เปรียบคือ มีต้นทุนในการผลิตต่ำและมีกระบวนการที่ง่าย โดยการพิมพ์แบบอ่อนนี้รวมทั้งการหล่อแบบ (molding) การประทับ (stamping) และการถ่ายโอน (transferring)

Kim *et al.* (2007) ได้สร้างพื้นผิวโดยการพิมพ์ที่มีขนาดเล็ก เส้นผ่านศูนย์กลาง 50 นาโนเมตร ความสูง 100 นาโนเมตร ลงบน propoxylate triacrylate (PPT) จาก anodic aluminum oxide (AAO) membrane ส่วนพลังงานพื้นผิวที่ต่ำได้จาก polydimethylsiloxane (PDMS) แรงยึดติดจะอ่อนลงเมื่ออยู่บน AAO membrane พื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำนี้ จะมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงอยู่ที่ 90%

Im *et al.* (2010) ได้สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำแบบใส จาก PDMS เมื่อ PDMS ถูกเคลือบลงบน fluoropolymer และ Teflon AF2400 พื้นผิวทั้งสองมีความใสและไม่ชอบน้ำ ขณะเดียวกันมีการเปลี่ยนธรรมชาติห้กระหว่างอากาศกับ Teflon และ Teflon กับ PDMS ทำให้มีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงเพิ่มขึ้น จาก 72% เป็น 77%

Martin and Bhushan (2017) ได้สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่ประกอบด้วย 2 วิธี คือการพิมพ์ลงบน polydimethylsiloxane (PDMS) และการเคลือบด้วยอนุภาคซิลิกาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 นาโนเมตร และปรับสภาพพื้นผิวด้วยไอเคมีของหมู่ฟังก์ชัน fluorosilane ได้ค่ามุมสัมผัส 157° และมุมกลิ้ง น้อยกว่า 1° และในรายงานไม่ได้แสดงเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง

2. กระบวนการสังเคราะห์จากเล็กไปใหญ่ (Bottom-up fabrications)

- Sol-gel process

เป็นกระบวนการทางเคมีที่อาศัยการเกาะตัวกันของสารตั้งต้นระดับโมโนเมอร์ โดยทั่วไป กระบวนการโซล-เจลเป็นกระบวนการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า sol ซึ่งส่วนมากอยู่ในรูปของสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมครอน เป็นของแข็งที่เรียกว่า gel ปฏิกริยาที่สำคัญในกระบวนการโซล-เจลมี 3 ปฏิกริยา คือ hydrolysis, water condensation และ alcohol condensation ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการนี้ คือ pH ตัวเร่งปฏิกริยา อัตราส่วนโมลของน้ำ และโลหะ และอุณหภูมิ (จตุรรัตน์ อาชวรัตน์ถาวร, 2005)

Nakajima *et al.* (2000) ได้สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำแบบไฮโดรโฟบิก โดยมี silica, tetraethyl orthosilicate (TEOS), acrylic polymer เป็นส่วนประกอบ และปรับสภาพพื้นผิวให้ไม่ชอบน้ำด้วย heptadecafluorodecyltrimethoxysilane (HFDS) ได้พื้นผิวที่มีขนาดความขรุขระตั้งแต่ 29-325 นาโนเมตร เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 90% หลังจากนั้นพวกเขาได้เตรียมฟิล์มซิลิกาที่มีพื้นผิวไม่ชอบน้ำแบบไฮโดรโฟบิก โดยใช้ส่วนผสมระหว่าง titanium acetylacetonate (TiO_2) กับ aluminum acetylacetonate (AACA) หลังจากกระเหิดและเผา ได้ความขรุขระ 100-300 นาโนเมตร และปรับสภาพพื้นผิวไม่ชอบน้ำด้วย fluoroalkylsilane (FAS) โดยผลการทดลองที่ได้มีความใสและไม่ชอบน้ำยิ่งยวด เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 85% และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ TiO_2 พบว่าพื้นผิวมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้น

Wei *et al.* (2014) ได้สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวด โดยมี silica sol ผสมกับ methoxytrimethylsilane (MOTMS) โดยใช้วิธีการสร้างชั้นฟิล์มโดยใช้การจุ่มเคลือบและการพ่นมุมสัมผัสของการจุ่มเคลือบ 152° และสำหรับการพ่น มุมสัมผัสมากกว่า 160° มุมกลิ้งน้อยกว่า 10° เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 85%

Huang and Lin (2014) ใช้กระบวนการ sol-gel ในการสร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวด และมีความใสด้วยวิธีการจุ่มเคลือบ 60วินาที ปรับพื้นผิวพลังงานต่ำด้วย trichloro

(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (PFOTS) มีมุมสัมผัส 160° มุมกึ่งน้อยกว่า 10° เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 77% หลังจากนั้นทดสอบความคงทนด้วยการสั่นด้วยคลื่นเสียงที่มีความถี่สูง ultrasonic ทำให้เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงเพิ่มขึ้นมากกว่า 90%

Rezayi and Entezari (2017) ใช้กระบวนการ sol-gel-dip coating ในการสร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดของ fluorine doped tin oxide (FTO) และสร้างพื้นผิวพลังงานต่ำโดยใช้ trimethylchlorosilane (TMCS) ได้มุมสัมผัส 156° และมุมกึ่ง 25°

- Microphase separation

Yabu and Shimomura (2005) พื้นผิวมีความขรุขระตั้งแต่ 200-300 นาโนเมตร จนถึง 5 ไมโครเมตร สามารถควบคุมได้จากการเปลี่ยนแปลงความหนาของฟิล์มจาก 100 ไมโครเมตร ถึง 1 มิลลิเมตร โดยเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงน้อยกว่า 80 ของพื้นผิวที่มีความขรุขระขนาด 2 ไมโครเมตร และ มากกว่า 80% ของพื้นผิวที่มีความขรุขระ 300 นาโนเมตร

Kato and Sato (2012) ได้สร้างพื้นผิวที่ใสและไม่ชอบน้ำยิ่งยวดบนกระจก และสิ่งทอสังเคราะห์ โดยมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านมากกว่า 95% ใช้วิธีการแยกเฟสที่ชื่อว่า polymerization-induced phase separation (PIPS) ระหว่าง porogens กับโครงข่ายพอลิเมอร์ หลังจากนั้นไปอบ UV สังเกตเห็นพื้นผิวมีความขรุขระ ความหนาของพื้นผิวควบคุมได้จากความเร็วของการเคลือบผิวแบบ spin coating โดยความขรุขระที่วัดได้จะมีขนาดตั้งแต่ 15.5 นาโนเมตร ถึง 400 นาโนเมตร

- Templating

Kim *et al.* (2007) ได้สร้างพื้นผิวที่มีลักษณะเป็นแท่งเข็ม โดยการพิมพ์ที่ใช้ AAO เป็นแม่แบบ ความขรุขระของ AAO membranes สามารถทำให้เกิดความขรุขระบนพื้นผิวได้ ความใสและความไม่ชอบน้ำทำได้ง่ายโดยการเคลือบด้วยไอของ n-octadecyltrimethoxysilane (ODS) หรือ fluoroalkylsilane (FAS) ลงบน membranes ทำให้มีมุมสัมผัสมากกว่า 153° และ เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง 70% พื้นผิวมีความขรุขระขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50 นาโนเมตร

Xiu *et al.* (2009) เตรียมฟิล์มซิลิกาที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวด โดยการสกัดจาก choline chloride และ urea หลังจากปรับสภาพพื้นผิวด้วย trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (PFOTS) มุมสัมผัสที่ได้คือ 170° เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงสูงกว่า 90%

- Nanoparticle assembly

การจัดเรียงอนุภาคนาโนเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สำคัญในการสร้างพื้นผิวที่มีความขรุขระระดับนาโน การเตรียมและการสังเคราะห์ฟิล์มที่ไม่ชอบน้ำสามารถใช้อนุภาคนาโนอย่างเช่น TiO_2 , ZnO , หรือแม้แต่ silica ที่มีราคาถูก ง่ายต่อการนำไปใช้ประโยชน์ มีขนาดเล็กและมีความคงทนสูง วิธีการจัดเรียงอนุภาคนาโนจะสามารถสร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำที่ใสได้ เพราะใช้ขนาดของอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร สร้างพื้นผิวบนพื้นที่ใหญ่ๆ ที่เรียบได้ โดยการจัดเรียงตัวเองนั้นสามารถกระทำได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยง (spin-assisted LBL self-assembly), การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่ม (dip-assisted LBL self-assembly), การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่น (spray-assisted LBL self-assembly) แตกต่างจากการเคลือบแบบธรรมดา (normal spin coating, dip coating, spray coating) ซึ่งการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นเป็นกระบวนการสังเคราะห์โดยการจัดเรียงโมเลกุลอย่างเป็ระเบียบได้ด้วยตัวเองด้วยแรงทางไฟฟ้า (electrostatic self-assembly) ของประจุบวกและประจุลบ แต่อย่างไรก็ตาม พื้นผิวที่มีความขรุขระสามารถสร้างด้วยวิธีต่างๆ และสามารถควบคุมตัวทำลาย ความเข้มข้น วิธีการเคลือบ และความเร็วในการเคลือบด้วยไอ ซึ่งยากสำหรับ top-down process

การเคลือบแบบธรรมดา (Normal Coatings)

- การเคลือบแบบจุ่ม (Dip coating)

Xu and He (2012) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบจุ่ม โดยใช้อนุภาคซิลิกา กลวง ชั้นแรกเตรียมอนุภาคซิลิกา (PAA, ammonia, ethanol, TEOS = Hollow Silica Nanoparticles(HSNs)) ผสม 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTS) ลงใน HSNs และปรับ pH 4 คนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 30-60 นาที ทำการเคลือบแบบจุ่มและเปลี่ยนความเข้มข้นของ APTS ที่ความเข้มข้นต่างๆ ปรับสภาพพื้นผิวด้วยการเคลือบไอทางเคมีของ 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrimethoxysilane (POTS) ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มุมสัมผัสที่มากกว่า 156° มุมกลิ้งน้อยกว่า 2° เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง 83.7% และที่เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง 92% ได้ค่ามุมสัมผัส 146° และมุมกลิ้งน้อยกว่า 6°

Wei et al. (2014) ได้สังเคราะห์ พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบจุ่มและแบบพ่น ในการเตรียมอนุภาคซิลิกานาโน จะใช้ sol-gel process ใช้ silica sol 10 กรัม ผสมกับ methoxytrimethylsilane (MOTMS) โดยการทดลองจะเปลี่ยนแปลง

น้ำหนักของ MOTMS 0-1 กรัม ขั้นตอนในการเคลือบแบบจุ่มใช้อัตราในการจุ่ม 40 มิลลิเมตร ต่อนาที และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150° เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ฟิล์มแห้ง โดยการเคลือบแบบจุ่มให้มุมสัมผัสที่ 152.8° และมุมกลิ้งน้อยกว่า 10° การเคลือบแบบพ่นให้มุมสัมผัสที่ 160° ทั้งสองวิธีมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 90%

- การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

Nakajima *et al.* (2000) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงโดยใช้ สารละลายผสมระหว่าง aluminum acetylacetonate (AACA), titanium acetylacetonate (TACA), aluminium oxide hydroxide (AlOOH), Ethyl Alcohol (C₂H₅OH) ผสมรวมกัน ต่อจากนั้นทำการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงบน pyrex glass และ TiO₂ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 20 วินาที ปรับสภาพพื้นผิวด้วย (heptadecafluorodecyl)trimethoxysilane แห้งเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้น ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่ามุมสัมผัสบนพื้นผิวของ pyrex glass 148.1° และค่ามุมสัมผัสบนพื้นผิวของ TiO₂ ที่ 71.4 wt% 155.6° และค่าการส่องผ่าน TiO₂ ที่น้อยกว่า 20 wt% จะให้เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงสูงถึง 100%

Xu *et al.* (2012) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงโดยใช้ซิลิกานาโน 50 กรัม ผสมกับ toluene 50 มิลลิลิตร และ (heptadecafluoro-1,1,2,2,-tetrahydrodecyl) dimethylchlorosilane (HDFTHD) 5 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน หลังจากนั้นเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงบนแผ่นซิลิกอนของ 3-(triethoxysilyl)-propyl succinic anhydride (TESPSA Si wafers) ที่ความเร็ว 150 รอบต่อนาที เป็นเวลา 20 วินาที สำหรับการเคลือบแบบจุ่มแห้งแผ่นซิลิกอนในสารละลาย decafluoropentane ของ F-SiO₂ ที่ความเข้มข้นต่างๆ เป็นเวลา 10 วินาที ได้ค่ามุมสัมผัสที่มากกว่า 150° มุมกลิ้งน้อยกว่า 5° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 95%

Nagappan *et al.* (2014) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง โดยกระบวนการเตรียมใช้สาร polymethylhydroxysiloxane และ silica ormosil aerogels ในการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงบนแผ่นแก้วสไลด์ โดยใช้ความเร็ว 1000 รอบต่อนาที หมุนเหวี่ยงเป็นเวลา 60 วินาที โดยค่ามุมสัมผัสมากกว่า 170° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 80%

Tuvshindorj *et al.* (2014) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง โดยจะแบ่งขนาดของรูพรุนบนพื้นผิวเป็น 3 แบบ nanoporous hydrophobic coating (NC), microporous hydrophobic coating (MC), microporous-nanoporous hydrophobic coating (MNC) และทำการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงบนแผ่นแก้วสไลด์ พื้นผิวแบบ MC จะมีค่ามุมสัมผัส 162° มุมกลิ้งน้อยกว่า 1° พื้นผิวแบบ NC มีค่ามุมสัมผัส 145° เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงบนพื้นผิวแบบ NC มากกว่า 90% ส่วนพื้นผิวแบบ MC และ MNC เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 70% ทั้งสองแบบ

Pawar *et al.* (2017) ได้สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง โดยใช้อนุภาคซิลิกาผสมกับเฮกเซน คนให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที เติมนมethyltrichlorosilane และคนให้เข้ากันเป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงและให้ความร้อนที่ 150°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ได้ค่ามุมสัมผัส 158° และมุมกลิ้ง 9° แต่ไม่มีรายงานเกี่ยวกับเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง

วิธีการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงโดยใช้ fluorosilane modified silica (F-SiO_2) จะได้พื้นผิวที่มีความขรุขระสม่ำเสมอ ในขณะที่การเคลือบแบบจุ่มจะได้พื้นผิวที่มีความขรุขระค่อนข้างกระจายตัว แต่อย่างไรก็ตามทั้งสองวิธีเป็นการสร้างพื้นผิวบนวัสดุที่มีข้อจำกัดเกี่ยวกับขนาดและรูปร่าง ดังนั้นการเคลือบแบบพ่นเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถสร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสบนวัสดุที่มีรูปร่างได้หลากหลาย ง่ายและรวดเร็ว

- การเคลือบแบบพ่น (Spray coating)

Ogihara *et al.* (2012) ได้สร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำแบบไฮโดรโฟบิก โดยใช้การฉีดเคลือบของแอลกอฮอล์ที่มีการแขวนลอยของอนุภาคซิลิกานาโน เมื่อเพิ่มจำนวนครั้งของการฉีดเคลือบพบว่าสมบัติความไม่ชอบน้ำของพื้นผิวเพิ่มขึ้นในขณะที่ความใสลดลง จำนวนครั้งของการฉีดพ่นอยู่ที่ 20-30 ครั้ง มุมสัมผัสมีค่าประมาณ 155°

Mahadik *et al.* (2012) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบพ่น การเตรียมแบบ sol-gel ชั้นแรกเตรียม sol ที่มีส่วนผสมของแอลกอฮอล์ ชั้นที่สองพ่น sol ลงบนแผ่นแก้วสไลด์ที่มีอุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 3 นาที ชั้นที่สามปรับสภาพพื้นผิวด้วย trimethylchlorosilane (TMCS) ที่ผสมในเฮกเซน เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ค่ามุมสัมผัสที่วัดได้ประมาณ 167° และมุมกลิ้งประมาณ 2°

Huang *et al.* (2014) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการเคลือบแบบพ่น ในการบวนการเตรียมสารแบบ sol-gel โดยการนำ tetraethoxysilane (TEOS) ผสมน้ำที่ pH 2 คนให้เข้ากันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ silica acid จากนั้นนำ silica acid ผสมกับอนุภาคซิลิกา (20 นาโนเมตร) ใส่ลงในเอทานอล คนให้เข้ากันด้วยเครื่องที่ใช้ความถี่สูง (ultrasonic) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก็จะได้ sol-gel solution และพ่นลงบนแผ่นแก้วสไลด์ เป็นเวลา 3 วินาที และปรับสภาพพื้นผิวด้วย n-octyltrichlorosilane (C8) และ trichloro(1H,1H,-2H,2H-perfluorooctyl)silane (PFOTS) ที่ความร้อน 80°C เป็นเวลา 20 นาที หลังจากนั้นแช่ในเอทานอลและล้างด้วยน้ำเป็นเวลา 1 นาที ค่ามุมสัมผัสที่ได้ประมาณ 160° มุมกลิ้งน้อยกว่า 10° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 76%

Yokoi *et al.* (2015) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส โดยใช้เทคนิคการเคลือบแบบพ่น ลงบนโครงสร้างแบบตาข่าย (mesh Structure) ขั้นตอนในการเตรียม mesh structure เริ่มจากนำ polyester mesh ผสมกับ NaOH ผสมให้เข้ากันที่ อุณหภูมิ 75°C เป็นเวลา 140 นาที จะได้ hydrolyzed polyester mesh และผสมกับ 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane (PFDTs) ผสมให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 180 นาที ได้เป็นโครงสร้างตาข่ายของ PFDTs และพ่นอนุภาคซิลิกานาโน จะได้โครงสร้างตาข่ายของอนุภาคซิลิกานาโนผสมกับ PFDTs ได้ค่ามุมสัมผัสมากกว่า 150° มุมกลิ้งน้อยกว่า 25° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง 79%

Li *et al.* (2016) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ใช้เทคนิคการเคลือบแบบพ่น โดยใช้อนุภาคซิลิกาละลายในเอทานอล และ trimethoxypropylsilane (PTMS) กับ HCl ผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำมาพ่นลงบนแผ่นแก้วสไลด์ ได้ค่ามุมสัมผัส 158° มุมกลิ้ง 4° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 80%

Zhang *et al.* (2017) สร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยการเคลือบแบบพ่น โดยใช้แท่งคาร์บอนผสมกับ poly(dimethylsiloxane) (PDMS) และนำมาพ่นลงบนแผ่นแก้วสไลด์ หลังจากนั้นให้ความร้อน 550°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้โครงสร้างของแท่งซิลิกานบนพื้นผิว จากนั้นเคลือบด้วยไอเคมีของ PDMS 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้พื้นผิวที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวดแบบใส ได้ค่ามุมสัมผัส 165° มุมกลิ้งน้อยกว่า 3° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 83%

การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นด้วยแรงทางไฟฟ้า (electrostatic self-assembly)

- การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่ม (dip-assisted LBL self-assembly) (DA-LBL)

Bravo *et al.* (2007) ได้สร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มของสารละลายพอลิอิเล็กโทรไลต์และอนุภาคนาโนขนาด 20 นาโนเมตร และ 50 นาโนเมตร หลังจากที่เขาด้วยความร้อน 550°C และปรับสภาพพื้นผิวด้วย trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane (PFOTS) ได้มุมสัมผัสมากกว่า 160° เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง 90%

Zhang *et al.* (2007) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสและป้องกันการสะท้อนของแสง ด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มระหว่าง Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA), อนุภาคซิลิกานาโนขนาด 200 นาโนเมตร และ sodium silicate (pH 11.4) แล้วล้างด้วยน้ำ เป่าให้แห้งด้วย N_2 ปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของพื้นผิวด้วยการพันธไอทางเคมีของ 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrimethoxysilane (POTS) เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง ได้ค่ามุมสัมผัส 154° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 98%

Amigoni *et al.* (2009) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสโดยใช้อนุภาคซิลิกานาโนระหว่างหมู่ฟังก์ชันเอมีน (amine-functionalized) กับหมู่ฟังก์ชันอีพอกซี (epoxy-functionalized) ด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นแบบโควาเลนต์ ปรับสภาพพื้นผิวด้วย 2-perfluorohexylethyl-4-formylthiobenzoate (Aldehyde F), Na_2SO_4 , EtOH โดยค่ามุมสัมผัสที่ได้มากกว่า 150° และมุม hysteresis 12°

Li *et al.* (2009) ได้สังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่ม ชั้นแรก PDDA-sodium silicate ขนาด 13.2 นาโนเมตร กับ PAA จุ่มเคลือบ ชั้นที่สอง PAH (pH7.5) 3 นาที กับ อนุภาคซิลิกานาโน (14 นาโนเมตร) 2 นาที ปรับสภาพพื้นผิวด้วยการพันธไอทางเคมีของ 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrimethoxy silane (POTS) ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ค่ามุมสัมผัสสูงสุดที่ 157° มุมกลับที่ 1° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 95%

Ling *et al.* (2009) สร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มลงบนแผ่นแก้วที่ใช้อนุภาคนาโนของซิลิกาขนาด 60 นาโนเมตร กับ (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTS) และปรับสภาพพื้นผิวโดยการพ่นไอเคมีของ 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrimethoxysilane (POTS) พบว่าการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาที่ดี แต่ไม่มีรายงานเกี่ยวกับมุมสัมผัสและเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง

Cao and Gao (2010) สร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มระหว่างอนุภาคซิลิกา ขนาด 20 นาโนเมตร กับ polystyrene (PS) ขนาด 60 นาโนเมตร หลังจากการเผาด้วยความร้อน 550°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปรับสภาพพื้นผิวด้วย (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)dimethylchlorosilan (TFCS) ได้มุมสัมผัสมากกว่า 160° เปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากกว่า 90%

Karunakaran *et al.* (2011) สร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มของอนุภาคซิลิกานาโนขนาด 100, 50 และ 20 นาโนเมตร กับ (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTS) โดยใช้ชั้นสเตรทที่แตกต่างกัน ปรับสภาพพื้นผิวโดยการพ่นด้วยไอเคมีของ 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrimethoxysilane (POTS) พบว่าอนุภาคนาโนขนาดใหญ่จะติดอยู่บนพื้นผิวได้ดีกว่าขนาดเล็ก รวมทั้งความเข้มข้นของอนุภาคก็มีผลต่อการเคลือบของอนุภาคบนพื้นผิว แต่ไม่มีรายงานเกี่ยวกับมุมสัมผัสและเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง

- การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่น (spray-assisted LBL self-assembly) (SA-LBL)

การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นเป็นเทคนิคที่สร้างพื้นผิวแบบง่ายและรวดเร็ว ประหยัดเวลา สามารถใช้กับพื้นผิวที่หลากหลาย

Nogueira *et al.* (2011) ได้ทดลองนำวิธีการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นกับการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มมาเปรียบเทียบ วิธีการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นทำการทดลองได้เร็วกว่าการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มประมาณ 24 เท่า เพราะการจัดเรียงตัวเองของพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่แข็งแรงจากวิธีการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นจะเร็วกว่าการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่ม ทำให้วิธีการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นเป็นที่สนใจ และเป็นประโยชน์ให้กับเทคโนโลยีการเคลือบเป็นอย่างมาก

Lee *et al.* (2013) สร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส ด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่น โดยใช้อนุภาคซิลิกาผสมกับน้ำ และอนุภาคซิลิกาผสมกับเฮกซะเดคเคน (hexadecane) ทดสอบอนุภาคซิลิกาที่ความเข้มข้นต่างๆ และพ่นลงบนแผ่นแก้วสไลด์ ได้ค่ามุมสัมผัสประมาณ 150° และเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงประมาณ 98%

Sung *et al.* (2013) ได้สร้างพื้นผิวระหว่างวิธีการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มและการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่น เพื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงความร้อน โดยใช้พอลิเมอร์ poly(ethylene oxide) (PEO)/poly(acrylic acid) (PAA) และ poly(ethylene oxide) (PEO)/ poly(methacrylic acid) (PMAA) โดยผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของทั้งสองวิธีไม่ต่างกัน แต่ที่ต่างกันของฟิล์มที่ใช้พอลิเมอร์ PEO/PMMA ลักษณะพื้นผิวจะแยกเฟสกัน เมื่อนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง

Carosio *et al.* (2013) ได้สร้างพื้นผิวบนเส้นใยสังเคราะห์ ที่มีสมบัติต้านทานการลุกลาม โดยใช้อนุภาคซิลิกาที่มีประจุต่างกันในการสร้างพื้นผิว เปรียบเทียบ 2 วิธี คือ SA-LBL และ DA-LBL พบว่าวิธี SA-LBL ให้ผลดีกว่า DA-LBL ทั้งในเรื่องการเกาะติดของซิลิกา เวลาในการเผาไหม้ และการต้านทานการเผาไหม้

Park *et al.* (2014) ได้สังเคราะห์อนุภาคกราฟีนระดับไมโคร โดยใช้เทคนิค SA-LBL นำสารละลายกราฟีนออกไซด์พ่นบน ซับสเตรทที่อุณหภูมิสูง และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 600°C หลังจากนั้นนำมาวิเคราะห์สมบัติต่างๆ

Zhao *et al.* (2015) ได้สร้างพื้นผิวโดยเทคนิคการจัดเรียงที่ละชั้น เปรียบเทียบระหว่างวิธี DA-LBL และ SA-LBL โดยใช้พอลิเมอร์ระหว่าง polyethyleneimine (PEI) และ ammonium polyphosphate (APP) ในการสังเคราะห์พื้นผิว พบว่าเมื่อนำมาวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน วิธี SA-LBL มีสมบัติทนความร้อนได้ดีกว่าวิธี DA-LBL

ความแข็งแรงของพื้นผิว

การสร้างพื้นผิวให้มีความแข็งแรงและอายุการใช้งานที่มากขึ้น เมื่อพื้นผิวได้รับแรงกระทำ จะไม่ทำให้เกิดการหลุดลอกหรือเสียหายจะนำมาประยุกต์ใช้ในการสร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวด ในปัจจุบัน สารอนินทรีย์ทั้งขนาดไมโครและนาโนได้รับการทดสอบความคงทนของพื้นผิวพอลิเมอร์ด้วยหลายวิธี เช่น การเคลือบสารบนพื้นผิวของพลาสติก เริ่มจากการทดสอบก่อนและหลังการเคลือบหรือใช้ตัวทำละลายที่มีผลต่อพื้นผิวแล้วนำไปเปรียบเทียบสมบัติทางแสง จาก การทดสอบความแข็งแรงของพื้นผิวโดยการสร้างรอยขีดข่วนด้วยทรายและการฉีกพื้นด้วยน้ำมีการเปลี่ยนแปลงของมุมสัมผัสและพื้นผิวก่อนและหลังทดลองเพื่อนำมาเปรียบเทียบกัน

Rios *et al.* (2008) ทดสอบความคงทนของพื้นผิวโดยการปรับปรุงแรงยึดเกาะและโครงสร้างที่เสถียร สามารถนำอนุภาคซิลิกานาโนมาติดหุ้มฟังก์ชันของ aminosilane

Jung and Bhushan (2009) ทดสอบความคงทนของพื้นผิวโดยการฉีกพื้นด้วยน้ำลงบนพื้นผิว โดยจะใช้น้ำ DI ปล่อยลงให้สัมผัสพื้นผิวโดยพื้นผิวกับแนวระดับทำมุมกัน 45° และจะเปลี่ยนแปลงแรงดันของน้ำตั้งแต่ 10-50 กิโลปาสกาล ปล่อยน้ำโดยใช้เวลานานถึง 24 ชั่วโมง เพื่อประเมินผลความแข็งแรงของพื้นผิว

Deng *et al.* (2011) ทดสอบความคงทนของพื้นผิวโดยการเคลือบอนุภาคซิลิกาเป็นชั้นบาง ๆ โดยการพ่นด้วยไอเคมีของ tetraethoxysilane (TEOS)

Deng *et al.* (2011) ทดสอบความคงทนของพื้นผิวโดยการสร้างรอยขีดข่วนด้วยทราย เพื่อทดสอบความแข็งแรงของพื้นผิว โดยขนาดของเกรนจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 100 ไมโครเมตร ถึง 300 ไมโครเมตร ความสูงจากจุดปล่อยจนถึงพื้นผิวประมาณ 30 เซนติเมตร โดยพื้นผิวต้องทำมุมกับแนวระดับ 45° แรงหรือพลังงานที่มากกระทำบนพื้นผิวจะขึ้นอยู่กับขนาด น้ำหนัก และความเร็วของทรายที่ถูกปล่อยลงมา

Xu *et al.* (2012) ทดสอบความคงทนของพื้นผิวโดยใช้ AFM ที่มีแรงจากคานขนาด 10 มิลลินิวตัน ลากลงบนพื้นผิวแต่อย่างไรก็ตามถ้าไม่มีปฏิกิริยาทางเคมีหรือพันธะระหว่างอนุภาคกับอนุภาคบนพื้นผิว การเคลือบลงบนพื้นผิวจะหลุดออกโดยง่ายจากการลอกด้วยสก็อต เทป

Huang *et al.* (2014) ทดสอบความทนทานของพื้นผิวหลังจาก sonicate ที่มากกว่า 120 นาทีจะทำให้พื้นผิวได้รับความเสียหายและทดลองหยดน้ำ 1000 มิลลิลิตร บนพื้นผิวและทรายซิลิกาจำนวน 20 กรัม จากการทดลอง n-octyltrichlorosilane (C8) และ trichloro(1H,1H,2H,2H

-perfluorooctyl)silane (PFOTS) ที่ปรับสภาพลงบนพื้นผิวพบว่า PFTOS มีความคงทนและสามารถนำมาประยุกต์การใช้งานได้ดี

Yokoi *et al.* (2015) ได้ทดสอบความคงทนของพื้นผิวโดยการแช่ในสารละลายกรด-เบส pH ตั้งแต่ 2-14 พบว่ามุมสัมผัสลดลงไม่เกิน 5°

Jiang *et al.* (2016) ได้ทดสอบความคงทนของพื้นผิว โดยการอบด้วย polyorganosiloxane ที่อุณหภูมิ 430°C เป็นเวลา 30 นาที พบว่าพื้นผิวสามารถคงสมบัติความไม่ชอบน้ำที่ยั่งยืนได้มากกว่า 120 วัน

Zhang *et al.* (2017) ได้ทดสอบความคงทนของพื้นผิวโดยการหยดน้ำ 100 มิลลิลิตร ที่ความสูง 30 เซนติเมตร เป็นเวลา 80 วินาที พื้นผิวทำมุมกับแนวระดับ 45° หลังจากหยดน้ำเป็นจำนวน 5 ครั้ง มุมสัมผัสลดลงไม่เกิน 10° และมุมกลิ้งเพิ่มขึ้นมากกว่า 5° อีกหนึ่งวิธีในการทดสอบ คือ แช่ในสารละลายที่ pH ต่างกัน เป็นเวลา 48 ชั่วโมง มุมสัมผัสลดลงไม่เกิน 5° และมุมกลิ้งเพิ่มขึ้นมากกว่า 7°

Zhang *et al.* (2017) ได้ทดสอบความคงทนของพื้นผิวเชิงกลโดยใช้สก็อตเทปติดที่ความดัน 10 กิโลปาสคาล และลอกออกเป็นจำนวน 30 รอบ มุมสัมผัสลดลงไม่เกิน 5° หลังจากนั้นทดสอบโดยการฉีดน้ำที่ความสูง 2.5 เมตร ความเร็วในการไหลของน้ำ 7 เมตรต่อวินาที พื้นผิวทำมุมกับแนวระดับ 45° เมื่อใช้น้ำมากกว่า 20 ลิตร พบว่ามุมสัมผัสลดลง 15° ทดสอบเชิงเคมี โดยแช่ในสารละลายกรด-เบส ที่ pH ต่างๆ มุมสัมผัสลดลงไม่เกิน 15° และทดสอบแช่ในสารละลายเกลือ NaCl ที่ความเข้มข้นต่างๆ เป็นเวลา 1 สัปดาห์ พบว่ามุมสัมผัสไม่เปลี่ยนแปลง ทดสอบสมบัติเชิงความร้อนให้ความร้อนกับพื้นผิวที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 0-500 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 0-400 °C มุมสัมผัสไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ที่อุณหภูมิ 500 °C สมบัติของพื้นผิวเปลี่ยนเป็นชอบน้ำที่ยั่งยืน

1.3 วัตถุประสงค์

1.1 เพื่อสังเคราะห์พื้นผิวที่มีความขรุขระระดับนาโนระหว่างพอลิเมอร์และอนุภาคซิลิกาที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำที่ยั่งยืนและมีความใส ด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์

1.2 เพื่อศึกษาปัจจัยของกระบวนการสังเคราะห์ เช่น ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่ เวลาในการพ่นสเปรย์ของอนุภาคซิลิกาที่ความเข้มข้นต่างๆ รวมถึงเวลาในการพ่นไอร้อนเคมีของหมู่ฟังก์ชันฟลูออโรอัลคิลซิลาน (fluoroalkylsilane) ที่ส่งผลต่อขนาดความขรุขระ สภาพไม่ชอบน้ำที่ยั่งยืนของพื้นผิว ค่าการส่งผ่านและการสะท้อนของแสง

1.3 เพื่อศึกษาความคงทนของพื้นผิวต่อผลของความดันจากภายนอก การกัดเซาะด้วย กระแสน้ำและการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต

1.4 ขอบเขตการศึกษา

สังเคราะห์พื้นผิวที่มีโครงสร้างในระดับนาโนระหว่างพอลิเมอร์และอนุภาคซิลิกา โดยพื้นผิวมีความขรุขระและมีพลังงานพื้นผิวดำ ทำให้มีสมบัติของความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด และที่สำคัญต้องการพื้นผิวที่มีความใส เทคนิคในการสังเคราะห์พื้นผิวที่ง่ายและระดับความหนาของพื้นผิวอยู่ในระดับนาโนเมตร คือ เทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์และปรับสภาพพื้นผิวให้มีพลังงานต่ำด้วยการพ่นไอร่อนเคมีของหมู่ฟังก์ชันฟลูออโรอัลคิลซิลิเลน (fluoroalkylsilane) หลังจากนั้นศึกษาผลของปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่และเวลาในการพ่นไอร่อนของสเปรย์ ลักษณะความขรุขระของพื้นผิวและความหนาของฟิล์ม มุมสัมผัสและมุมกลิ้งของพื้นผิว สมบัติการส่องผ่านและการสะท้อนแสงของฟิล์ม ว่ามีสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวดพร้อมทั้งมีความใส รวมทั้งการศึกษาความคงทนและอายุการใช้งานของพื้นผิว เพื่อที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

บทที่ 2

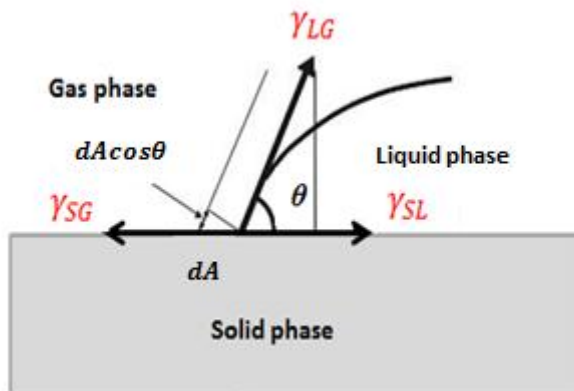
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการที่ใช้เป็นองค์ความรู้ของการอ้างอิงในการทำวิจัย ซึ่งประกอบด้วยทฤษฎีพื้นฐานของสภาวะการเปียก (wetting theory) ของพื้นผิวโดยพิจารณาจากสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamics) เพื่อใช้ในการอธิบายและคำนวณมุมสัมผัสของพื้นผิว (contact angle) พลังงานพื้นผิว (surface energy) บนพื้นฐานของแบบจำลองสภาวะการเปียกบนผิวขรุขระของ Wenzel และ Cassie-Baxter ที่ใช้อธิบายผลของความขรุขระบนพื้นผิวต่อมุมสัมผัสของของเหลว แบบจำลองและการต่อยอดแบบจำลองของ Cassie-Baxter สำหรับพื้นผิวที่มีลักษณะหรือรูปร่างของความขรุขระประมาณเป็นทรงกลม (spherical texture) ผลของความขรุขระต่อความใส (effect of surface roughness on transparency) จากนั้นจะกล่าวถึงหลักการของการสังเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองทีละชั้น (layer-by-layer self-assembly) ด้วยแรงทางไฟฟ้า การจัดเรียงตัวเองทีละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยง (spin-assisted LBL self-assembly) การจัดเรียงตัวเองทีละชั้นโดยอาศัยการจุ่ม (dip-assisted LBL self-assembly) และการจัดเรียงตัวเองทีละชั้นโดยอาศัยการพ่น (spray-assisted LBL self-assembly)

2.1 ภาวะการเปียก (wetting state)

ภาวะการเปียก (wetting state) คือ ความสามารถของของเหลวที่สัมผัสกับพื้นผิวของแข็ง เป็นผลจากปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุล ระดับของภาวะการเปียกอธิบายโดยความสมดุลของแรงระหว่างแรงยึดติด (adhesive) และแรงเชื่อมแน่น (cohesive) โดยที่แรงยึดติดเป็นแรงระหว่างโมเลกุลของเหลวและของแข็ง ทำให้ของเหลวกระจายทั่วพื้นผิว ส่วนแรงเชื่อมแน่นเป็นแรงภายในระหว่างโมเลกุลของเหลวเองทำให้ของเหลวรวมตัวเข้าด้วยกันเป็นหยดทรงกลม ภาวะการเปียกเกี่ยวข้องโดยตรงกับพลังงานพื้นผิวรวมของระบบ ในระบบที่มีหยดน้ำเป็นของเหลวอยู่บนพื้นผิวของแข็งที่ประกอบด้วย สสาร 3 เฟส คือ ของแข็ง (solid) ของเหลว (liquid) และแก๊ส (gas) โดยแต่ละรอยต่อเฟสจะมีพลังงานพื้นผิวร่วม (interface energy) จะขึ้นอยู่กับชนิดของสสารที่รอยต่อ พลังงานพื้นผิวรวมของระบบสามารถคำนวณได้จากพลังงานอิสระกิบส์ (Gibb free energy) ซึ่งพลังงานอิสระกิบส์คือพลังงานที่สามารถเปลี่ยนเป็นงาน (work) รวมของระบบที่

สภาวะความดัน (pressure) อุณหภูมิ (temperature) และจำนวนอนุภาคคงที่ โดยจะมีค่าเท่ากับผลรวมของพลังงานพื้นผิวร่วมทุกเฟส ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงพลังงานพื้นผิวของระบบทั้ง 3 เฟส คือ ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส

ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระกิบส์และพลังงานพื้นผิวของแต่ละเฟสจะแสดงตามสมการที่ (2.1)

$$dG = \sum_i \gamma_i dA_i = \gamma_{SG} dA - \gamma_{SL} dA - \gamma_{LG} \cos\theta dA \quad (2.1)$$

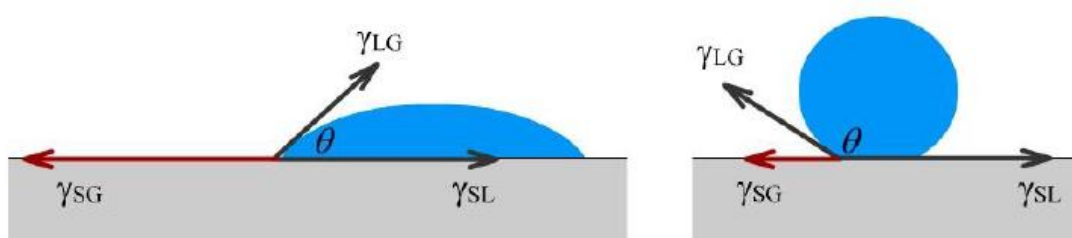
- เมื่อ dG คือ พลังงานอิสระกิบส์
 $\sum_i \gamma_i dA_i$ คือ ผลรวมของพลังงานพื้นผิวแต่ละเฟส
 γ_{SG} คือ พลังงานพื้นผิวระหว่างของแข็งและแก๊ส
 γ_{SL} คือ พลังงานพื้นผิวระหว่างของแข็งและของเหลว
 γ_{LG} คือ พลังงานพื้นผิวระหว่างของเหลวและแก๊ส
 θ คือ มุมสัมผัส

ระบบใด ๆ พยายามปรับตัวเข้าสู่สมดุลที่พลังงานน้อยที่สุดหรือพลังงานอิสระกิบส์ของระบบที่สมดุลเทอร์โมไดนามิกส์มีค่าต่ำสุด ($dG/dA = 0$) หลักการพลังงานอิสระกิบส์นี้สามารถใช้ในการอธิบายขนาดของมุมสัมผัสและการเกาะติดของของเหลวบนพื้นผิวเรียบได้ ในกรณีที่หยดน้ำบริสุทธิ์ตั้งอยู่บนผิวเรียบที่มีองค์ประกอบเดียว ที่ความดัน อุณหภูมิ และตำแหน่งคงที่ สมการที่ (2.1) ให้ผลสอดคล้องกับสมการของยัง (Young's equation) (Roseholm, 2007) มุมสัมผัส

ของของเหลวที่หยดบนพื้นผิวอธิบายโดยพลังงานระหว่างผิวหน้าของของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ดังสมการที่ (2.2)

$$\cos\theta_0 = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL})/\gamma_{LG} \quad (2.2)$$

ในขณะที่ θ_0 เป็นมุมสัมผัสบนพื้นผิวที่แบนราบของแข็งหรือมุมสัมผัสของ Young ค่า γ_{SG} , γ_{SL} และ γ_{LG} เป็นพลังงานพื้นผิวร่วมระหว่างของแข็ง-แก๊ส ของแข็ง-ของเหลว และ ของเหลว-แก๊ส ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงมุมสัมผัสบนพื้นผิวของแข็งที่มีพลังงานพื้นผิวสูง (ซ้าย) และพลังงานพื้นผิวต่ำ (ขวา)

จากรูปที่ 2.2 ลักษณะของของเหลวบนพื้นผิวที่มีพลังงานพื้นผิวต่างกัน เมื่อพลังงานพื้นผิวสูง (ซ้าย) การเปียกของพื้นผิวอยู่ในระดับดีมากและมีการกระจายตัวของของเหลวออกเป็นบริเวณกว้างทำให้มุมสัมผัสมีขนาดเล็กลง ในกรณีพลังงานพื้นผิวต่ำ (ขวา) ภาวะการเปียกของพื้นผิวอยู่ในระดับไม่ดีและของเหลวสัมผัสกับพื้นผิวเพียงเล็กน้อยโดยจะก่อตัวเป็นหยดกลม นอกจากนี้ นิยมใช้มุมสัมผัสจำแนกสมบัติการเปียกของน้ำบริสุทธิ์บนพื้นผิวออกเป็น 4 ประเภท ดังตารางที่ 2.1 (Yuan *et al.*, 2013)

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปียกของน้ำบนพื้นผิว

สมบัติการเปียกบนพื้นผิวของน้ำบริสุทธิ์	มุมสัมผัส ($^{\circ}$)
1) สมบัติความไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวด (super hydrophobic)	มากกว่า 150
2) สมบัติความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic)	90–150
3) สมบัติความชอบน้ำ (hydrophilic)	10–90
4) สมบัติความชอบน้ำอย่างยิ่งยวด (super hydrophilic)	น้อยกว่า 10

จากการจำแนกประเภทของสมบัติการเปียกน้ำบนพื้นผิวตามมุมสัมผัสของน้ำ ทำให้พลังงานพื้นผิวของแข็งกับของเหลวที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อกันสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ พลังงานพื้นผิวสูง (high-energy surface) และพลังงานพื้นผิวต่ำ (low-energy surface) ของแข็งจำพวก โลหะ (metals) แก้ว (glasses) และเซรามิก (ceramics) เป็นของแข็งจำพวกที่มีพลังงานพื้นผิวที่สูง และของเหลวเป็นโมเลกุลที่ดีที่สุดที่ทำให้ภาวะการเปียกสมบูรณ์บนพื้นผิวที่มีพลังงานพื้นผิวสูง ส่วนของแข็งอีกจำพวกหนึ่ง เช่น fluorocarbons และ hydrocarbon เป็นโมเลกุลที่เกิดขึ้นโดยแรงทางกายภาพ ของแข็งจำพวกนี้ยึดกันด้วยแรงอย่างอ่อนและมีพลังงานพื้นผิวที่ต่ำ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ ชนิดของของเหลวที่เลือกซึ่งทำให้พลังงานพื้นผิวต่ำสามารถอยู่ในภาวะการเปียกที่สมบูรณ์หรือไม่ก็เปียกเฉพาะบางส่วน (Schrader *et al.*, 1992; Gennes *et al.*, 1985) ดังนั้นจะเห็นว่าค่ามุมสัมผัส (θ) ขึ้นกับพลังงานพื้นผิวของพื้นผิววัตถุ (γ_{SG}) ซึ่งพลังงานพื้นผิวของวัตถุนั้นมีความสัมพันธ์กับองค์ประกอบทางเคมีของผิวชั้นนอกสุด พลังงานพื้นผิวของหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่มีพลังงานต่ำสามารถจัดเรียงได้ดังนี้คือ $\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{CF}_2 > \text{CF}_2\text{H} > \text{CF}_3$ (Hare *et al.*, 1954) เช่น พื้นผิวเรียบที่เคลือบด้วย polytetrafluoroethylene (PTFE) หรือเทฟลอนซึ่งมีหมู่ฟังก์ชัน $(\text{CF}_2)_n$ ให้มุมสัมผัสเฉลี่ยประมาณ 100° พลังงานพื้นผิวประมาณ 18 mJ/m^2 (Yasuda *et al.*, 1994) ส่วนพื้นผิวเรียบที่ปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันด้วย CF_3 ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำสุดให้มุมสัมผัสเฉลี่ยประมาณ 120° พลังงานพื้นผิวประมาณ 6 mJ/m^2 (Wang *et al.*, 1997)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของหมู่ฟังก์ชัน CF_3 (ซ้าย) และ $(\text{CF}_2)_n$ (ขวา)

มุมสัมผัสบนพื้นผิวที่ปรับเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำสุดซึ่งมีมุมสัมผัส 120° เป็นมุมสัมผัสโตที่สุดสำหรับพื้นผิวเรียบ แต่ยังไม่เพียงพอทำให้พื้นผิวที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำอย่างยิ่งยวดได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีปัจจัยอื่นที่ทำให้มุมสัมผัสของหยดน้ำมีค่าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งก็คือการสร้างความขรุขระบนพื้นผิวเพื่อเพิ่มมุมสัมผัสให้โตเพิ่มขึ้น ส่งผลให้หยดของเหลวสามารถกลิ้งออกจากพื้นผิวได้อย่างง่ายและเกิดเป็นสมบัติการทำความสะอาดตัวเองได้ (Hong *et al.*, 2014) โดยที่ผลของความขรุขระบนพื้นผิวที่มีต่อมุมสัมผัสสามารถอธิบายด้วยแบบจำลองของ Wenzel หรือแบบจำลองของ Cassie-Baxter

2.2 แบบจำลองสภาพการเปียกบนผิวขรุขระของ Wenzel

หยดน้ำบนพื้นผิวที่มีความขรุขระสามารถแบ่งออกเป็น 2 องค์ประกอบหลัก สอดคล้องกับสองสถานะสมดุลของหยดน้ำ แบบจำลองของ Wenzel ซึ่งเป็นแบบจำลองแรกที่อยู่ภายใต้การอธิบายไว้ว่า หยดน้ำบนพื้นผิวที่แทรกซึมลงไปในความขรุขระไว้ว่า พื้นผิวสัมผัสยังผลระหว่างผิวสัมผัสของแข็ง-ของเหลวที่ขรุขระมีค่ามากกว่าบนพื้นผิวที่เรียบ เนื่องจากความขรุขระระดับเล็กช่วยเพิ่มผิวสัมผัส ทำให้สามารถขยาย (amplified) มุมสัมผัสได้ (Wenzel 1936) ดังรูปที่ 2.4

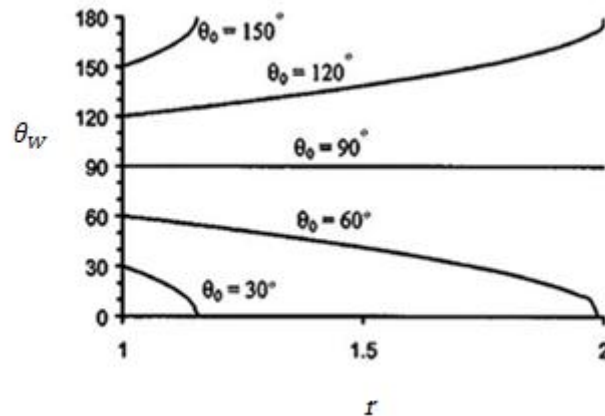


รูปที่ 2.4 แสดงหยดน้ำบนพื้นผิวที่มีความขรุขระของแบบจำลอง Wenzel

ในแบบจำลองของ Wenzel สามารถทำนายได้ว่าความขรุขระบนพื้นผิวทำให้ประสิทธิภาพของมุมสัมผัสบนพื้นผิวเพิ่มขึ้น พลังงานพื้นผิวยังผลระหว่างของแข็งและของเหลวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มุมสัมผัสเปลี่ยน และสามารถคำนวณได้จากสมการมุมสัมผัสของ wenzel (θ_w) ดังนี้

$$\cos\theta_w = r\cos\theta_0 \quad (2.3)$$

โดยที่ θ_w คือ มุมสัมผัสที่ปรากฏบนผิวขรุขระในแบบจำลองของ Wenzel, θ_0 คือมุมสัมผัสบนผิวเรียบ r คือแฟกเตอร์ความขรุขระ (roughness factor) กำหนดโดยอัตราส่วนของพื้นผิวขรุขระต่อพื้นผิวเรียบ ดังนั้นค่า $r > 1$ เสมอ (Hansen and Autumn 2005)

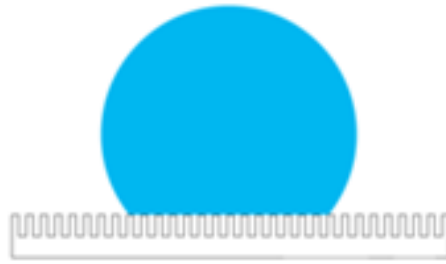


รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของ Wenzel (θ_W) กับอัตราส่วนของพื้นผิวขรุขระต่อพื้นผิวเรียบ (r)

สมการที่ (2.3) สามารถนำมาพล็อตกราฟของ θ_W เทียบกับ r ได้ดังรูปที่ 2.5 จากกราฟเห็นได้ว่าการขยายของมุมสัมผัสขึ้นอยู่กับค่า θ_0 เริ่มต้น ถ้าพื้นผิวเรียบมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (เช่น $\theta_0 = 120^\circ$) θ_W จะมีค่าเพิ่มขึ้นไปในทางบวกตามค่า r ที่เพิ่มขึ้น จนมุมสัมผัสของของ Wenzel มีค่าเพิ่มขึ้นจนเข้าใกล้ 180° ทำให้พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) แต่ถ้าพื้นผิวเรียบมีสมบัติชอบน้ำ (เช่น $\theta_0 = 60^\circ$) θ_W จะถูกขยายไปในทางลบตามค่า r ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้มุมสัมผัสของ Wenzel มีค่าลดลงจนเข้าใกล้ 0° ทำให้พื้นผิวมีสมบัติชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophilic) สังเกตว่าความขรุขระจะไม่มีผลต่อการขยายมุมสัมผัสสำหรับ $\theta_0 = 90^\circ$ (Nosonovsky *et al.*, 2005)

2.3 แบบจำลองสภาพการเปียกบนผิวขรุขระของ Cassie-Baxter

ต่อมา Cassie & Baxter ได้นำเสนอแบบจำลองที่อธิบายถึงหยดน้ำบนพื้นผิวขรุขระของพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด ซึ่งแตกต่างจากแบบจำลองของ Wenzel โดยที่แบบจำลองของ Cassie-Baxter อธิบายว่าหยดน้ำบนพื้นผิวขรุขระไม่แทรกซึมลงไปร่องความขรุขระ แต่หยดน้ำจะตั้งอยู่บนความขรุขระของพื้นผิวและมีอากาศแทรกอยู่ในช่องความขรุขระแทน เปรียบเสมือนว่าองค์ประกอบของพื้นผิวจะแบ่งออกเป็นสองชนิด (heterogeneous) คือ ของแข็งและอากาศผสมกันดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงหยดน้ำบนพื้นผิวที่มีความขรุขระของแบบจำลอง Cassie-Baxter

จะเห็นว่าเมื่อองค์ประกอบของอากาศเพิ่มเข้ามาในความขรุขระบนพื้นผิวส่งผลให้พลังงานพื้นผิวเฉลี่ยมีค่าต่ำลง ทำให้มุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวมีขนาดใหญ่ขึ้น และสามารถคำนวณหามุมสัมผัสของ Cassie-Baxter (θ_{CB}) ได้จากสมการที่ (2.4)

$$\cos\theta_{CB} = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (2.4)$$

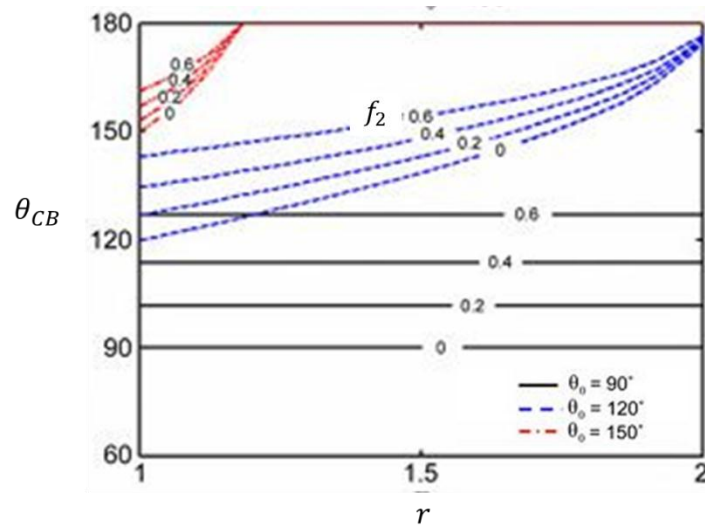
เมื่อ θ_{CB} คือ มุมสัมผัสของ Cassie-Baxter, f_1 คือสัดส่วนผิวสัมผัสของของเหลว-ของแข็ง f_2 คือสัดส่วนผิวสัมผัสของของเหลว-อากาศ θ_1 คือมุมสัมผัสของหยดน้ำที่สัมผัสผิวเรียบและ θ_2 คือมุมสัมผัสของหยดน้ำที่สัมผัสกับอากาศ และเนื่องจาก $f_1 + f_2 = 1$ และ $\theta_2 = 180^\circ$ (หยดน้ำในอากาศเป็นทรงกลม) สามารถเขียนสมการมุมสัมผัสของ Cassie-Baxter ใหม่ได้ตั้งสมการที่ (2.5)

$$\cos\theta_{CB} = f_1(\cos\theta_1 + 1) - 1 \quad (2.5)$$

และถ้าหากรวมผลของแฟกเตอร์ความขรุขระด้วย สมการ (2.5) เขียนใหม่ได้เป็น (Jung and Bhushan 2006)

$$\cos\theta_{CB} = f(r\cos\theta + 1) - 1 \quad (2.6)$$

เมื่อพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของ Cassie & Baxter (θ_{CB}) กับอัตราส่วนความขรุขระต่อพื้นผิวเรียบ (r) โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนผิวสัมผัสของของเหลวกับอากาศ (f_2) แสดงดังรูปที่ 2.7



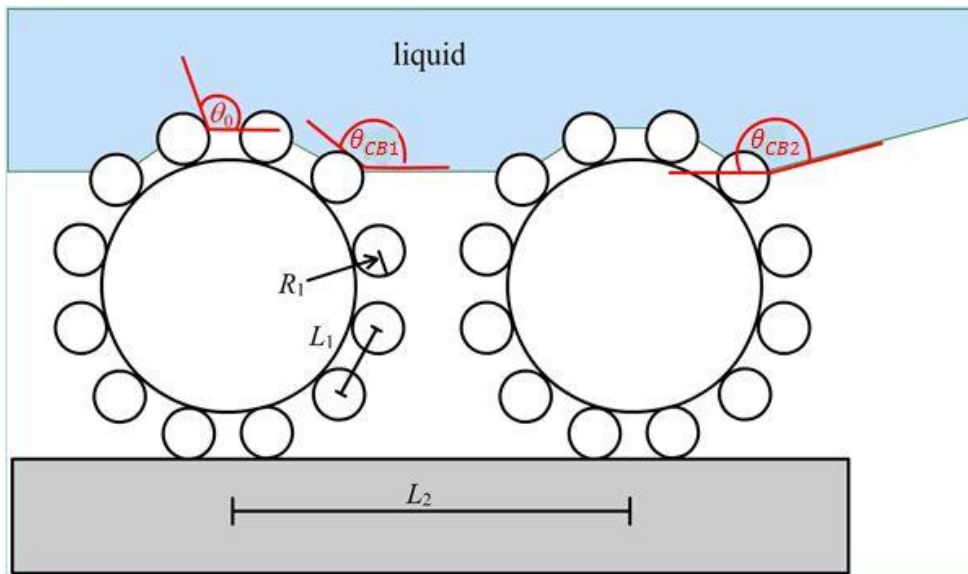
รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของ Cassie & Baxter (θ_{CB}) กับอัตราส่วนของพื้นผิวขรุขระต่อพื้นผิวเรียบ (r)

จากรูปที่ 2.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของ Cassie & Baxter กับอัตราส่วนของพื้นผิวขรุขระต่อพื้นที่ผิวเรียบ จะเห็นได้ว่าการขยายมุมสัมผัสขึ้นอยู่กับค่า θ_0 เริ่มต้นและสัดส่วนผิวสัมผัส f_2 ถ้า $\theta_0 = 120^\circ$ และ 150° สัดส่วนผิวสัมผัส f_2 มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0, 0.2, 0.4 และ 0.6 พบว่า θ_{CB} จะถูกขยายไปในทางบวกตามค่า r ที่เพิ่มขึ้นจนมุมสัมผัสของ Cassie & Baxter มีค่าเพิ่มขึ้นจนเข้าใกล้ 180° ทำให้พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (superhydrophobic) แต่ถ้า $\theta_0 = 90^\circ$ สัดส่วนผิวสัมผัส f_2 มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0, 0.2, 0.4 และ 0.6 สังเกตว่าความขรุขระและสัดส่วนผิวสัมผัส f_2 จะไม่มีผลต่อการขยายมุมสัมผัสของ Cassie & Baxter (Jung and Bhushan 2006)

2.3.1 แบบจำลอง Cassie-Baxter สำหรับพื้นผิวขรุขระทรงกลมในหลายระดับ (spherical texture of hierarchical scale)

สำหรับความขรุขระบนพื้นผิวในหลายระดับ ที่สามารถใช้แบบจำลองของ Cassie-Baxter ในการอธิบายมุมสัมผัส มีด้วยกันหลายประเภท สามารถออกแบบความขรุขระของพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้พื้นผิวมีพลังงานต่ำได้ การเลือกประเภทความขรุขระบนพื้นผิวต้องคำนึงถึงขนาดที่

เหมาะสม ระยะห่างระหว่างพื้นผิวที่ส่งผลต่อมุมสัมผัสตามแบบจำลองของ Cassie-Baxter ให้พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด โดยจะกล่าวถึงความขรุขระของพื้นผิวในหลายระดับที่ประมาณว่าเป็นทรงกลม เช่น การสังเคราะห์อนุภาคนาโนต่างๆ เพื่อนำมาสร้างความขรุขระบนพื้นผิว พื้นผิวที่มีความขรุขระเป็นทรงกลมมีรัศมี R_1 , R_2 ระยะห่างระหว่างทรงกลม L_1 , L_2 แบบจำลองของพื้นผิวนี้แสดงดังรูปที่ 2.8 (Aoythip *et al.*, 2016)



รูปที่ 2.8 แสดงแบบจำลองของพื้นผิวที่มีความขรุขระเป็นทรงกลมในหลายระดับ

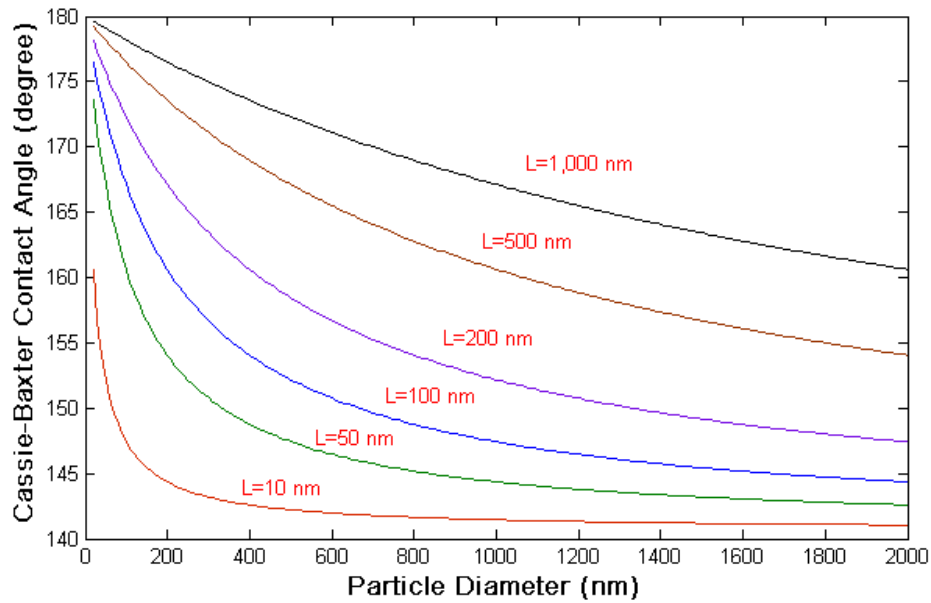
โดยสามารถหามุมสัมผัสตามแบบจำลองของ Cassie-Baxter (θ_{CB1}) ได้จากความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.7) ถึง (2.8)

$$\cos\theta_{CB1} = -1 + \frac{1}{\Gamma_1} \left[\frac{\pi}{2\sqrt{3}} (1 + \cos\theta_0)^2 \right] \quad (2.7)$$

โดยที่

$$\Gamma_1 = (L_1/2R_1)^2 \quad (2.8)$$

เมื่อ θ_{CB1} คือ มุมสัมผัส Cassie-Baxter ของความขรุขระระดับที่หนึ่ง Γ_1 คือ อัตราส่วนของระยะห่างระหว่างทรงกลม (L_1) กับรัศมีทรงกลม (R_1) ของความขรุขระระดับที่หนึ่ง θ_0 คือ มุมสัมผัสบนผิวเรียบและเมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของ Cassie-Baxter (θ_{CB1}) กับเส้นผ่านศูนย์กลางของทรง ($2R$) ที่ระยะห่างระหว่างทรงกลมต่างๆ จะแสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของ Cassie-Baxter (θ_{CB1}) กับ เส้นผ่านศูนย์กลางทรงกลม ($2R$)

จากกราฟจะเห็นได้ว่า มุมสัมผัสของ Cassie-Baxter จะขึ้นอยู่กับ ขนาดของอนุภาคหรือทรงกลม บนพื้นผิว และ ระยะห่างระหว่างทรงกลม ขนาดของทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลม น้อยกว่า 200 นาโนเมตร ที่ระยะห่างของทรงกลมต่างๆพบว่าจะให้มุมสัมผัสของ Cassie-Baxter สูงกว่า เมื่อเทียบกับขนาดของทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมมากกว่า 200 นาโน เมตร สำหรับพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดมุมสัมผัสมากกว่า 150° พบว่าขนาดของทรงกลมที่ มีเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกลมน้อยกว่า 2 ไมโครเมตร มีขนาดของระยะห่างที่เหมาะสมอยู่ที่ ประมาณ 500-1,000 นาโนเมตร ที่สำคัญความขรุขระบนพื้นผิวจะส่งผลต่อความใสของพื้นผิว ด้วย เนื่องจากในปัจจุบัน ได้นำสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดไปประยุกต์การใช้งานด้านอุตสาหกรรม หลายประเภท และสามารถหามุมสัมผัสตามแบบจำลองของ Cassie-Baxter (θ_{CB2}) ได้จาก ความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.9) ถึง (2.10)

$$\cos\theta_{CB2} = -1 + \frac{1}{\Gamma_2} \left[\frac{\pi}{2\sqrt{3}} (1 + \cos\theta_{CB1})^2 \right] \quad (2.9)$$

โดยที่

$$\Gamma_2 = (L_2/2R_2)^2 \quad (2.10)$$

เมื่อ θ_{CB2} คือ มุมสัมผัส Cassie-Baxter ของความขรุขระระดับที่สอง θ_{CB1} คือ มุมสัมผัส Cassie-Baxter ของความขรุขระระดับที่หนึ่ง Γ_2 คือ อัตราส่วนของระยะห่างระหว่างทรงกลม (L_2) กับรัศมีทรงกลม (R_2) ของความขรุขระระดับที่สอง (Chhatre *et al.*, 2010)

2.4 ผลของความขรุขระต่อความใส (Effect of surface roughness on transparency)

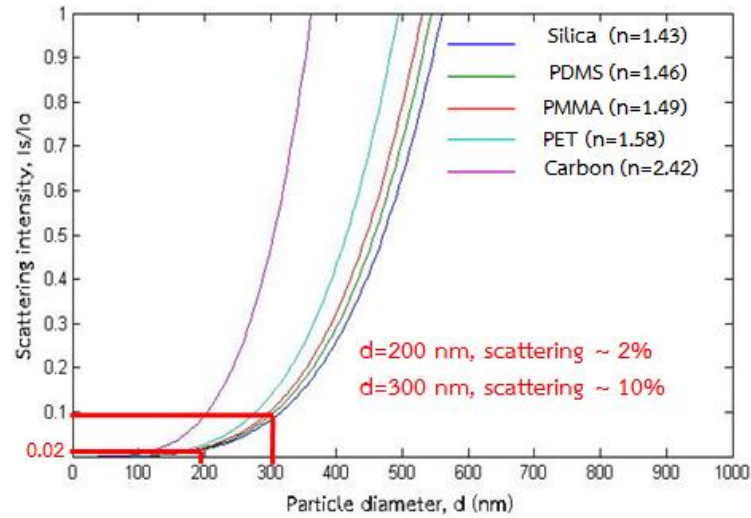
เมื่อความขรุขระบนพื้นผิวไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้นมุมสัมผัสระหว่างพื้นผิวก็เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความใสของพื้นผิวจะลดลงซึ่งเกิดจากการกระเจิงของแสงบนพื้นผิวที่ขรุขระ โดยสามารถอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากสมการการกระเจิงแสงแบบเรย์เล (Rayleigh scattering) และการกระเจิงแสงแบบมี (Mie scattering) โดยสมการการกระเจิงแสงแบบ Rayleigh เป็นสมการที่เข้าใจง่ายแต่จะมีข้อจำกัดเกี่ยวกับความยาวคลื่นคือ แสงความยาวสั้นสามารถเกิดการกระเจิงได้ดีกว่าแสงความยาวคลื่นยาว ส่วนสมการการกระเจิงแสงแบบ Mie เป็นสมการที่อธิบายได้ยากแต่สามารถใช้อธิบายการกระเจิงของแสงทุกช่วงความยาวคลื่นและทุกช่วงของขนาดอนุภาค

2.4.1 การกระเจิงของแสงแบบเรย์เล (Rayleigh scattering)

ในการกระเจิงของแสงแบบเรย์เล (Kerker 1969) เมื่อแสงเดินทางผ่านพื้นผิวที่มีความขรุขระ ความเข้มแสงที่กระเจิงสามารถอธิบายได้จากสมการที่ 2.11

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1+\cos^2\theta}{2S^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)^2 \left(\frac{d}{2}\right)^6 \quad (2.11)$$

เมื่อ I คือความเข้มแสงที่กระเจิง I_0 คือความเข้มแสงที่ตกกระทบ S คือระยะห่างระหว่างอนุภาคและหัววัด n คือ ดัชนีหักเหของอนุภาค d คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค λ คือ ความยาวคลื่นแสง จากสมการที่ (2.11) ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงที่กระเจิงกับเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคสามารถอธิบายได้ว่า ความเข้มแสงที่กระเจิงแปรผันกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางยกกำลังหก เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงที่กระเจิงกับเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

เมื่อพื้นผิวมีความขรุขระหรือเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคน้อยกว่า 100 นาโนเมตร ความเข้มของการกระเจิงแสงของเรย์เลอยู่ในช่วงที่มองเห็นขึ้นอยู่กับวัสดุต่างๆ เช่น ซิลิกา ($n=1.43$), PDMS ($n=1.46$), PMMA ($n=1.49$), PET ($n=1.58$), และคาร์บอน ($n=2.42$) แต่อย่างไรก็ตาม ความเข้มของการกระเจิงของแสงเพิ่มขึ้น เมื่อขนาดความขรุขระของพื้นผิวมากกว่า 100 นาโนเมตร (Rahmawan *et al.*, 2013) เช่น ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค 200 นาโนเมตร ความเข้มการกระเจิงแสง 2% และที่ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค 300 นาโนเมตร ความเข้มการกระเจิงแสงเพิ่มขึ้นเป็น 10%

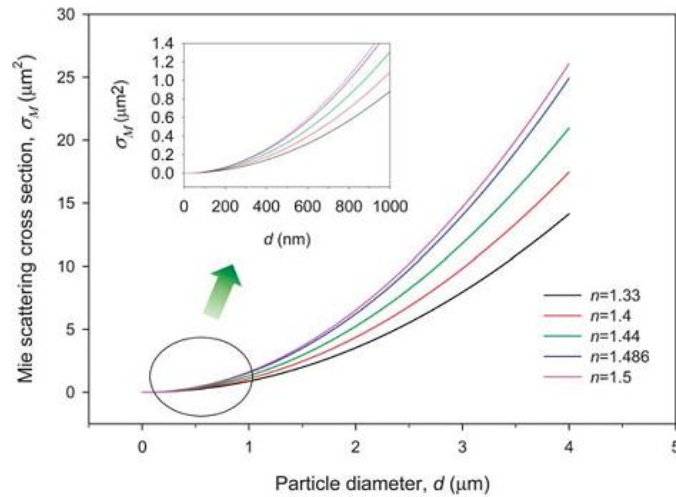
2.4.2 การกระเจิงของแสงแบบมี (Mie scattering)

เมื่อขนาดความขรุขระของพื้นผิวมีขนาดเท่ากันหรือมากกว่าความยาวของคลื่นแสง จำเป็นต้องใช้ทฤษฎีการกระเจิงแสงของมีที่ค่อนข้างซับซ้อนกว่าในการอธิบาย และภาคตัดขวางของการกระเจิง (σ_M) สามารถอธิบายได้จากสมการที่ (2.12) (Kerker 1969)

$$\sigma_M = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{m=1}^{\infty} (2m+1)(|a_m|^2 + |b_m|^2) \quad (2.12)$$

เมื่อ σ_M คือ การกระเจิงของภาคตัดขวาง λ คือ ความยาวคลื่นแสง m คือ 1, 2, 3, ..., a_m และ b_m คือ สัมประสิทธิ์ของมี ซึ่งหมายถึงความเป็นขั้วแม่เหล็ก (magnetic pole) และขั้วไฟฟ้า (electric pole) ตามลำดับ ภาคตัดขวางของการกระเจิงมีค่าเพิ่มขึ้นแบบเอ็กโปเนนเชียล เมื่อเส้น

ผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเพิ่มขึ้นและดัชนีหักเหเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.11 (Rahmawan *et al.*, 2013) และสามารถคำนวณกำลังของแสงที่กระเจิงแบบ Mie ได้จาก $P_s = \sigma_M I_0$



รูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการกระเจิงภาคตัดขวางของมี กับเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

เมื่อพื้นผิวมีความขรุขระหรือเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคน้อยกว่า 1,000 นาโนเมตร ภาคตัดขวางการกระเจิงของแสงมีค่าประมาณ 1.0-1.4 ตารางไมโครเมตร ขึ้นอยู่กับดัชนีหักเหของวัสดุต่างๆ พื้นผิวมีความขรุขระหรือเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคน้อยกว่า 200 นาโนเมตร ภาคตัดขวางการกระเจิงของแสงมีค่าน้อยกว่า 0.2 ตารางไมโครเมตร และที่พื้นผิวมีความขรุขระหรือเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคน้อยกว่า 100 นาโนเมตร ภาคตัดขวางการกระเจิงของแสงมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ซึ่งทุกค่าดัชนีหักเหมีค่าภาคตัดขวางการกระเจิงของแสงประมาณว่าเป็นค่าเดียวกัน ดังนั้นขนาดของความขรุขระหรือเส้นผ่านศูนย์กลางที่เหมาะสมสำหรับพื้นผิวไม่ขบร้ายิ่งยวดที่มีความใส่น้อยกว่า 100 นาโนเมตร

2.5 การจัดเรียงตัวเอง (Self-assembly)

การจัดเรียงตัวเอง (self-assembly) เป็นกระบวนการสังเคราะห์โดยจัดวางโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบได้ด้วยตนเอง โดยมีแนวคิดพื้นฐานว่าโมเลกุลจะอยู่ในสภาวะที่ใช้ระดับพลังงานต่ำสุดและมีความเสถียรสูงสุด การจัดเรียงตัวเองโดยจัดวางโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบ เป็นวิธีการผลิตโครงสร้างนาโนจากเล็กไปใหญ่ (bottom-up) โดยที่โครงสร้างนาโนนั้นจะเกิดการรวมตัวเข้าด้วยกันจากแรงไอออนิก (ionic interactions) พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) พันธะโคออร์ดิ

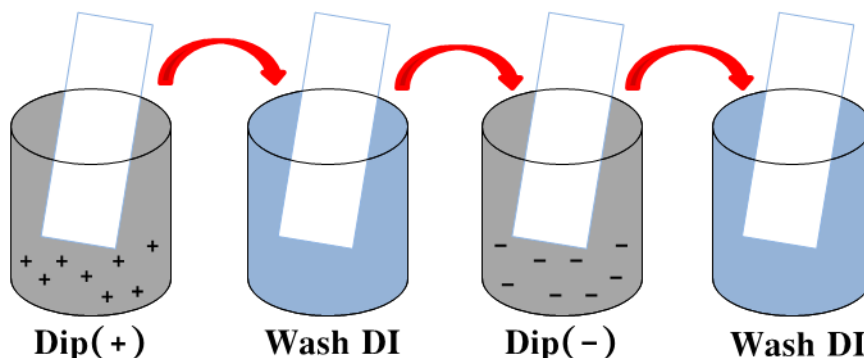
เนชัน (coordination) แรงแผ่กระจายลอนดอน (London dispersion forces) แรงและพลังงานที่เกิดจากการที่ไม่ชอบน้ำจากส่วนต่างๆ ของโมเลกุล (hydrophobic effects) (สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล 2013) วิธีการจัดเรียงตัวเองที่มีอยู่แล้วในธรรมชาติและถูกธรรมชาติพิสูจน์ให้เห็นแล้วว่าสามารถนำมาใช้สร้างโครงสร้างที่ซับซ้อนได้จริงอย่างมีประสิทธิภาพ เช่น เซลล์ต่างๆ เกิดจากการจัดเรียงตัวเองของโมเลกุลของ โปรตีน ไขมัน และคาร์โบไฮเดรตชั้นโมเลกุลด้วยตัวของมันเอง การเรียงตัวเองแบบที่ง่ายที่สุดและเป็นที่ยอมรับในการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนคือการเรียงตัวเองของอนุภาคนาโนเป็นฟิล์มบางสองมิติลงบนพื้นผิวที่เตรียมไว้ โครงสร้างที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า self-assembled monolayer หากมีการเรียงตัวของอนุภาคนาโนมากกว่าสองชนิดและมีมากกว่าหนึ่งชั้น ฟิล์มที่ได้จะเรียกเป็น self-assembled multilayers หรือ บางครั้งอาจจะเรียกกระบวนการนี้ว่า layer-by-layer (LBL) assembly

2.5.1 การจัดเรียงตัวเองของอนุภาคนาโน (Nanoparticle assembly)

การจัดเรียงอนุภาคนาโนเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สำคัญในการสร้างพื้นผิวที่มีความขรุขระระดับนาโน น่าจะสามารถสร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำที่ใสได้เพราะใช้ขนาดของอนุภาคนาโนที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร สร้างพื้นผิวบนพื้นที่ใหญ่ๆ ที่เรียบได้ โดยจะมีอยู่หลายวิธีด้วยกัน คือ การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่ม (dip-assisted LBL self-assembly) การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยง (spin-assisted LBL self-assembly) และการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่น (spray-assisted LBL self-assembly)

- การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่ม (dip-assisted LBL self-assembly)

การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มเป็นเทคนิคในการสร้างพื้นผิวที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางเพราะเป็นกระบวนการที่ง่ายและราคาถูก เนื่องจากการใช้ปิเกตอร์ได้หลายขนาดอาจช่วยให้การทดลองเสร็จสิ้นได้อย่างรวดเร็ว ในขั้นแรกแช่พื้นผิวในสารละลายพอลิอิเล็กโทรไลต์ (ประจุบวกหรือประจุลบ) เป็นเวลาหลายนาทีและตามด้วยขั้นตอนการล้าง หลังจากนั้นแช่พื้นผิวในสารละลายพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีประจุตรงข้ามกับการแช่ครั้งแรกเป็นเวลาหลายนาทีและตามด้วยการล้าง เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการทั้ง 4 ขั้นตอนในหนึ่งรอบทำให้ได้ฟิล์มที่มีโครงสร้างเรียกว่า bilayer และกระบวนการทั้งหมดสามารถทำซ้ำ เพื่อให้ได้จำนวน bilayer ที่มากขึ้นและฟิล์มที่หนาขึ้น



รูปที่ 2.12 แสดงการสร้างพื้นผิวด้วยการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่ม

การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการจุ่มมีข้อดีหลายอย่าง อย่างแรกคือความต่างของจำนวนชั้น bilayer ทำให้ได้ความหนาของชั้นฟิล์มที่ต่างกัน อย่างที่สองช่วยควบคุมโครงสร้างของชั้นฟิล์มและสมบัติเชิงกลของพื้นผิว เช่น ความหนาและความขรุขระ และที่สำคัญที่สุดการสร้างพื้นผิวที่มีความหนาหลาย bilayer สามารถสร้างได้จากกระบวนการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้น (Xu, 2015) แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้ก็มีข้อเสียในเรื่องข้อจำกัดของขนาดและรูปร่างของวัสดุและใช้สารละลายเป็นจำนวนมากในการจุ่มเคลือบวัสดุที่มีขนาดใหญ่ทำให้สิ้นเปลือง

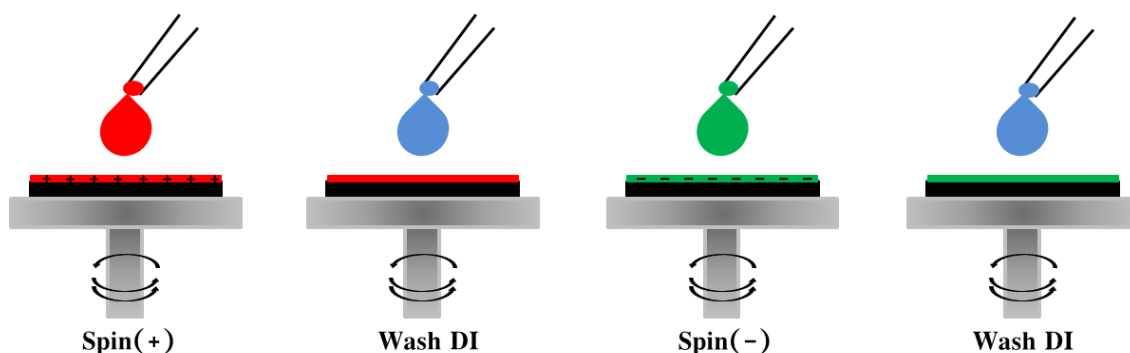
การควบคุมการแพร่กระจายทางจลศาสตร์ (kinetic diffusion control) ของการจัดเรียงตัวเองโดยอาศัยการจุ่มเคลือบสามารถอธิบายถึงการเกาะติดอนุภาคบนพื้นผิวสำหรับการจุ่มเคลือบที่ขึ้นกับเวลา ความหนาแน่นของอนุภาคบนพื้นผิวหรือจำนวนอนุภาคต่อพื้นที่สามารถอธิบายได้จากสมการที่ (2.13)

$$N(t) = 2C_0\sqrt{Dt/\pi} \quad (2.13)$$

เมื่อ $N(t)$ คือความหนาแน่นของอนุภาคที่สะสมบนพื้นผิวที่เวลาใด ๆ C_0 คือความเข้มข้นของอนุภาคหรือความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการจุ่มเคลือบ D คือค่าคงที่การแพร่ (diffusion coefficient) และ t คือเวลาในการจุ่มเคลือบ (Yi *et al.*, 2012) จากสมการที่ (2.13) จะเห็นว่าความหนาแน่นของอนุภาคบนพื้นผิวจะขึ้นอยู่กับเวลาและความเข้มข้นของสารละลาย

- การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยง (spin-assisted LBL self-assembly)

การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยงเป็นเทคนิคในการใช้สร้างชุดฟิล์มบางระดับนาโนบนพื้นผิวเรียบ ขั้นตอนของการสร้างฟิล์มด้วยเทคนิคนี้มีอยู่ 4 ขั้นตอนหลัก คือ หยดหยดของเหลวของสารละลายพอลิอิเล็กโทรไลต์ขนาดเล็กลงไปในจุดศูนย์กลางของแกนหมุนเหวี่ยง หลังจากนั้นหมุนเหวี่ยงสารละลายด้วยความเร็วที่ใช้จะขึ้นอยู่กับสมบัติของสารละลาย ขั้นตอนต่อมาเป็นขั้นตอนของการล้างเพื่อกำจัดสารละลายที่เป็นส่วนเกินออก ขั้นตอนต่อไปหยดสารพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีประจุตรงข้ามกับการหมุนเหวี่ยงครั้งแรกทำการหมุนเหวี่ยงในเวลาเท่ากันและขั้นตอนสุดท้ายเป็นขั้นตอนการล้าง หลังจากเสร็จทั้ง 4 ขั้นตอนในหนึ่งรอบทำให้ได้ความหนาของฟิล์มบาง 1 ชั้น แสดงขั้นตอนการสร้างพื้นผิวด้วยการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยงดังรูปที่ 2.13

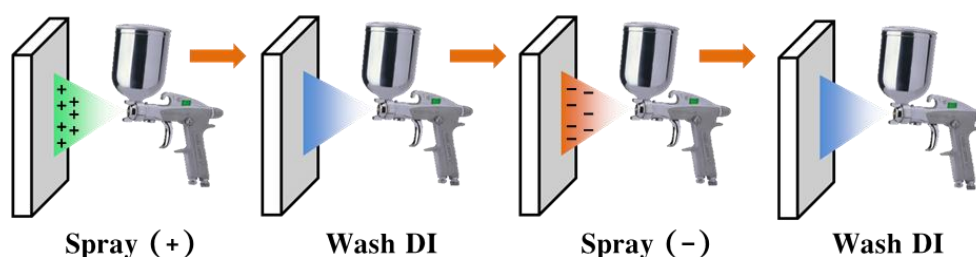


รูปที่ 2.13 แสดงการสร้างพื้นผิวด้วยการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยง

ข้อดีของการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยง คือประหยัดเวลาเพราะในแต่ละขั้นตอนใช้เวลาน้อย ใช้สารละลายน้อย ได้ฟิล์มที่เรียบ และควบคุมความหนาของฟิล์มได้โดยเปลี่ยนความเร็ว ข้อเสียของวิธีนี้มีข้อจำกัดของสารตั้งต้นเพราะสูญเสียในขณะหมุนเหวี่ยงและไม่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ การเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์ของสารตั้งต้น เช่น ความเข้มข้น ความหนืด และความเร็วที่ใช้ในการหมุนเหวี่ยง อาจทำให้สมบัติของฟิล์มหลังจากหมุนเหวี่ยงเปลี่ยนไป และข้อเสียอีกอย่างหนึ่งก็คือไม่สามารถสร้างพื้นผิวนิวส์ตูดที่มีขนาดใหญ่ได้เพราะความเร็วในการหมุนเหวี่ยงไม่เพียงพอ สำหรับความหนาและการแห้งของฟิล์มในเวลาอันจำกัดซึ่งนำไปสู่พื้นผิวของฟิล์มที่ไม่เรียบ (Xu, 2015)

- การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่น (spray-assisted LBL self-assembly)

การจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นเป็นเทคนิคในการสร้างฟิล์มบางระดับนาโน โดยใช้สารละลายบรรจุในหัวฉีดสเปรย์ซึ่งสามารถกำหนดอัตราการพ่นในขณะที่อยู่ในกระบวนการสังเคราะห์ฟิล์ม ในการสร้างฟิล์มบางหัวฉีดสเปรย์วางตั้งฉากพื้นผิวของวัสดุระหว่างพ่นสารละลายสัมผัสกับพื้นผิวโดยตรงทำให้สารละลายกระจายตัวพื้นผิวมีความเรียบเป็นเนื้อเดียวกัน กระบวนการสร้างฟิล์มบางด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นในขั้นแรกพ่นสารละลายพอลิอิเล็กโทรไลต์ลงบนพื้นผิวตามด้วยขั้นตอนการล้างโดยการพ่นน้ำเพื่อล้างโมเลกุลที่เกาะอย่างหลวมๆให้หลุดออก หลังจากนั้นพ่นสารละลายพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่มีประจุตรงข้ามกับการพ่นครั้งแรกแล้วตามด้วยขั้นตอนการล้าง เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการทั้ง 4 ขั้นตอนในหนึ่งรอบ ทำให้ได้ฟิล์มบางระดับนาโน 1 ชั้น แสดงขั้นตอนการสร้างพื้นผิวด้วยการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงการสร้างพื้นผิวด้วยการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่น

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสามารถควบคุมได้จากระยะห่างจากหัวฉีดสเปรย์กับพื้นผิวของวัสดุ ความหนืดของสารละลาย อัตราในการพ่น ข้อดีของการสร้างฟิล์มบางด้วยเทคนิคนี้มีด้วยกันหลายปัจจัยทั้งในเรื่องกระบวนการสร้างฟิล์มที่ง่าย รวดเร็ว ราคาถูกและไม่มีข้อจำกัดในเรื่องขนาดรูปร่างของพื้นผิววัสดุจึงน่าจะเป็นเทคนิคที่ดีกว่าการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการหมุนเหวี่ยงและการจุ่ม (Xu, 2015)

กลไกพื้นฐานของการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยการพ่นที่เกี่ยวข้องกับการควบคุมการแพร่กระจายทางจลศาสตร์ (kinetic diffusion control) สามารถอธิบายการเคลื่อนที่ของอนุภาคนาโนแบบสุ่มหลังจากฉีดพ่นไปยังพื้นผิวกับเวลา ความหนาแน่นของอนุภาคบนพื้นผิวหรือจำนวนอนุภาคต่อพื้นที่สามารถประมาณได้จากความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.14)

$$N(t) = N_{max}[1 - e^{-at}] \quad (2.14)$$

เมื่อ $N(t)$ คือความหนาแน่นของอนุภาคบนพื้นผิวที่เวลาใดๆ N_{max} คือความหนาแน่นสูงสุด α คืออัตราคงที่ ($\alpha = KCQ$) และ t คือเวลาที่ใช้ในการพ่น จากสมการที่ (2.14) พบว่าความหนาแน่นของอนุภาคบนพื้นผิวขึ้นอยู่กับเวลาในการพ่นเมื่อให้อัตราคงที่คงที่ โดยอัตราคงที่เป็นผลคูณระหว่างอัตราการไหล (Q) ความเข้มข้นของสารละลาย (C) และพารามิเตอร์อิสระ (K) (Mulhearn *et al.*, 2012) เมื่อเขียนกราฟระหว่างความหนาแน่นของอนุภาคบนพื้นผิวที่เวลาใดๆ กับเวลาที่ใช้ในการพ่น และหาความสัมพันธ์ของข้อมูลสมการคณิตศาสตร์แสดงค่าของอัตราคงที่ (α) และสามารถคำนวณหาค่าของพารามิเตอร์อิสระ (K) ได้

บทที่ 3 วิธีการวิจัย

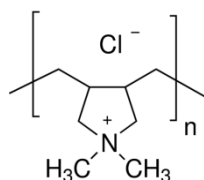
3.1 วัสดุอุปกรณ์ สารเคมี และเครื่องมือที่วิเคราะห์ผล

วัสดุและอุปกรณ์

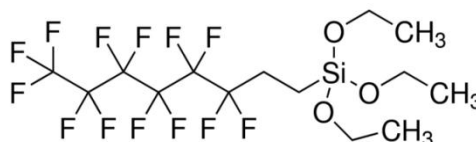
- ขวดรูปชมพูขนาด 500 มิลลิลิตร
- บีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร
- แ่งแก้วคนสารละลาย
- หลอดหยด
- แผ่นแก้วสไลด์ (Microscope Slides) ขนาด 25 × 75 มิลลิลิตร
- อ่างแช่แก้วสไลด์ที่ทำจากแก้ว
- อ่างแช่แก้วสไลด์ที่ทำจากพลาสติก
- จานเพาะเชื้อ
- ปากคีบ
- เครื่องชั่งสาร (Mettler-Toledo รุ่น PB 303-SDR)
- กระดาษชั่งสาร (Weighing Papers)
- फिल्मที่ใช้สำหรับเคลือบปิดภาชนะ (Parafilm)
- กรรไกร
- ช้อนตักสาร
- แ่งแม่เหล็กกวนสาร
- ถุงมือ
- ไมโครปิเปต
- หน้ากากป้องกันสารเคมี
- เครื่องวัดความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย (pH meter)
- เครื่องพ่นสาร (Air Brush รุ่น Beauty 60000) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.43±0.01 เซนติเมตร
- เครื่องพ่นไอน้ำ (steam spray ของ Lifeel รุ่น LW219) กำลังไฟฟ้า 1200 วัตต์
- เครื่องล้างด้วยอัลตราโซนิก (Sonicator)
- เครื่องสั่นด้วยโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer)
- เครื่องบดผสม
- ตู้ควั่นดูดอากาศ
- น้ำ DI (Deionized Water)

สารเคมี

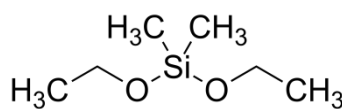
- Fumed Silica ชนิด KONASIL K-200 บริษัท OCI Corporation
- Poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) 20% บริษัท Sigma Aldrich
- 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane (POTS) 98% บริษัท Sigma Aldrich
- Diethoxydimethylsilane (DTDS) 97% บริษัท Sigma Aldrich
- Sodium 3-mercapto-1-propanesulfonate (MPS) บริษัท Sigma Aldrich
- เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol) 96% บริษัท Merck KGaA
- อะซิโตน (Acetone) 100% บริษัท เคมีภัณฑ์
- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogenperoxide) 30% บริษัท Merck KGaA
- แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide) 30% บริษัท Laba Chemie



รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ PDPA



รูปที่ 3.2 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ POTS



รูปที่ 3.3 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ DTDS

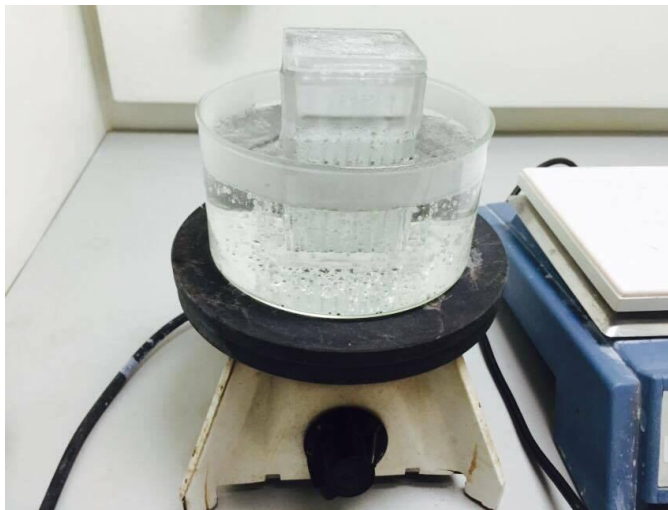
เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์

- Quartz Crystal Microbalance (QCM) รุ่น QCM200 จากบริษัท Stanford Research Systems
- Zeta Potential Analyzer รุ่น ZetaPALS บริษัท Brookhaven
- Contact Angle Meter รุ่น OCA-15EC จากบริษัท DataPhysics
- Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น Quanta-400
- Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEM-2010

- StellarNet Miniature UV-VIS Spectrometer บริษัท Stallarnet Inc.
- โปรแกรม MATLAB

3.2 การทำความสะอาดชั้นเซตรทโดยวิธี Base RCA Cleaning

ชั้นเซตรทที่ใช้เป็นแผ่นแก้วสไลด์ขนาด 25.4×76.2 มิลลิเมตร (1"×3") โดยวิธีการทำความสะอาดแผ่นแก้วสไลด์ให้สะอาดในระดับนาโนด้วยวิธี RCA Cleaning ซึ่งจะช่วยกำจัดโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่พื้นผิวของแผ่นแก้วสไลด์ (Werner Kern, 1990) มีขั้นตอนดังนี้ คือ ใช้กระดาษทิชชูที่ไม่มีขุยเช็ดทำความสะอาดแผ่นแก้วสไลด์ โดยเช็ดกับอะซิโตนให้ทั่ว และนำมาใส่ในอ่างพลาสติก เติมน้ำ DI ลงไปในอ่างพลาสติกให้เกือบเต็ม ปิดฝา แล้วเขย่าทำความสะอาด 2-3 ครั้ง คีบแผ่นสไลด์ไปวางไว้ในอ่างแช่แก้วสไลด์ที่ทำจากแก้ว เตรียมสารละลายผสมของ $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{DI water}$ ในอัตราส่วน 1:1:5 โดยปริมาตร แล้วเทลงอ่างแช่ที่ทำจากแก้ว พร้อมทั้งปิดฝาภาชนะ ให้ความร้อนกับอ่างน้ำร้อนจนมีอุณหภูมิในช่วง 65-75 องศาเซลเซียส นำอ่างแช่แก้วสไลด์ไปวางในอ่างน้ำร้อน ประมาณ 10 นาที หลังจากนั้นคีบแผ่นแก้วสไลด์มาใส่ในอ่างแช่ที่ทำด้วยพลาสติกที่เติมน้ำ DI ไว้เกือบเต็ม ล้างแก้วสไลด์ด้วยน้ำ DI 2-3 ครั้ง แล้วเป่าแผ่นแก้วสไลด์ให้แห้งด้วยกระแสลมจากเครื่องเป่าลม



รูปที่ 3.4 การทำความสะอาดชั้นเซตรทด้วยวิธี Base RCA Cleaning

3.3 การสังเคราะห์ฟิล์มนาโนด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์ (spray-assisted LBL)

3.3.1 การเตรียมสารละลาย

- PDDA เข้มข้น 10mM

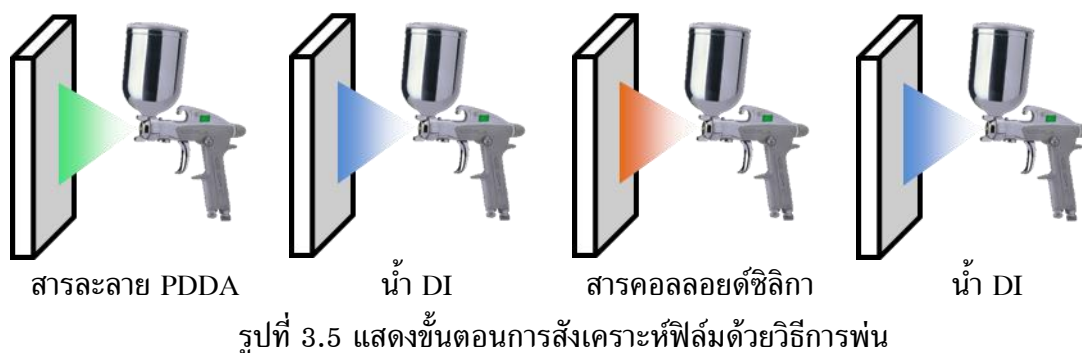
เตรียมบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ใส่ DI ลงไปปริมาตร 100 มิลลิลิตร ใช้ไมโครปิเปตดูดสาร PDDA ปริมาณ 0.81 มิลลิลิตร ใส่ลงในบีกเกอร์ คนให้เข้ากัน หลังจากนั้นนำมาวัด pH และบันทึกผล สารละลาย PDDA ไม่จำเป็นต้องปรับ pH เนื่องจาก PDDA เป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ที่แตกตัวในน้ำให้ประจุบวก และมีความแรงของประจุไฟฟ้าได้ทุกค่า pH

- คอลลอยด์ซิลิกาเข้มข้น 5 0.5 0.05 และ 0.005 %โดยมวลต่อปริมาตร

เตรียมบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ใส่ DI ลงไปปริมาตร 100 มิลลิลิตร ซึ่งอนุภาคซิลิกา 5 0.5 0.05 และ 0.005 กรัม เพื่อให้ได้อนุภาคซิลิกา เข้มข้น 5 0.5 0.05 และ 0.005 % โดยมวลต่อปริมาตร ตามลำดับ หลังจากนั้นคนให้เข้ากันประมาณ 10 นาที โดยใช้เครื่อง ultrasonic homogenizer ให้อนุภาคแตกตัวเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ และปรับ pH=9 เนื่องจากสารคอลลอยด์ซิลิกาแตกตัวในน้ำให้ประจุลบและแตกตัวได้ดีที่ pH=9 (Mandel *et al.*, 2015)

3.3.2 การพ่นสเปรย์

การประกอบตัวเองที่ละชั้น เป็นกระบวนการสังเคราะห์โดยการจัดเรียงโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบได้ด้วยตัวเองด้วยแรงทางไฟฟ้าของประจุบวกและประจุลบ โดยในการศึกษาครั้งนี้จะศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มนาโนด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์ (spray-assisted LBL) โดยขั้นตอนในการสังเคราะห์ฟิล์มนาโนเริ่มจากเตรียมสารละลาย PDDA ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร และเตรียมอนุภาคซิลิกา ความเข้มข้น 5 0.5 0.05 และ 0.005 %โดยมวลต่อปริมาตร ให้เพียงพอต่อการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยวิธีการพ่นในกระบวนการสังเคราะห์ขั้นตอนแรกนำแผ่นแก้วสไลด์ที่ทำความสะอาดแล้ว แช่ในน้ำ DI เป็นเวลา 1 นาที เพื่อให้ประจุบนพื้นผิวเปลี่ยนเป็นประจุลบ แล้วนำมาพ่นด้วยสารละลาย PDDA และพ่นด้วยสารละลายซิลิกา โดยระยะห่างระหว่างหัวฉีดกับแผ่นแก้วสไลด์ 20 เซนติเมตร อัตราเร็วในการพ่นประมาณ 1 เมตรต่อวินาที แสดงดังรูปต่อไปนี้



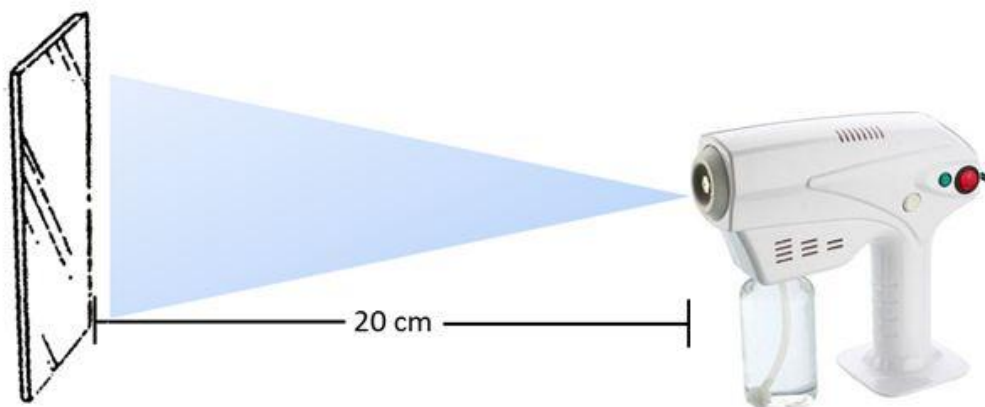
โดยขั้นตอนในการสังเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์ มีดังนี้

- ขั้นที่ 1 พ่นด้วยสารละลาย PDDA เวลา 3 นาที เพื่อที่จะให้เกิดการเกาะติดของชั้นโมเลกุล PDDA บนซับสเตรท
- ขั้นที่ 2 พ่นด้วยน้ำ DI เวลา 1 นาที เพื่อล้างโมเลกุล PDDA ที่เกาะอย่างหลวมๆ ให้หลุดออก ในขั้นตอนนี้ประจุบนพื้นผิวเปลี่ยนเป็นประจุบวก
- ขั้นที่ 3 พ่นด้วยสารละลายซิลิกา โดยแต่ละความเข้มข้น (5 0.5 0.05 และ 0.005 % โดยปริมาตร) ใช้เวลาในการพ่น 30 60 120 240 480 และ 960 วินาที เพื่อที่จะสังเกตการเปลี่ยนแปลงของอัตราการเกาะของอนุภาคกับเวลา
- ขั้นที่ 4 พ่นด้วยน้ำ DI เวลา 1 นาที เพื่อล้างอนุภาคที่เกาะอย่างหลวมๆ ให้หลุดออก

เมื่อเสร็จขั้นตอนแล้วจะได้ bilayer ของฟิล์ม ที่ประกอบด้วยชั้นของโมเลกุล PDDA และชั้นของอนุภาคซิลิกา โดยที่เวลาในการพ่นสารละลายซิลิกาที่แตกต่างกัน

3.3.3 การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำด้วยการพ่นไอร้อนเคมี (Surface hydrophobization via hot chemical vapor spray)

การสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำด้วยการพ่นไอร้อนทางเคมีของหมู่ฟังก์ชันฟลูออโรอัลคิลซิลิโคน (fluoroalkylsilane) เป็นขั้นตอนสุดท้ายในการสังเคราะห์ฟิล์มนาโนที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ยิ่งยวดที่มีความใสโดยการนำฟิล์ม 1 ชั้นของ PDDA/ซิลิกา พ่นด้วยสเปรย์ไอน้ำที่บรรจุสารละลายผสมระหว่าง POTS/DTDS ใน ethanol อัตราส่วนของ POTS : DTDS เป็น 5:1 โดยปริมาตร ระยะห่างระหว่างหัวพ่นกับแผ่นแก้วสไลด์ 20 เซนติเมตร ในการทดลองพ่นไอร้อนของสาร POTS/DTDS ใน ethanol แต่ละความเข้มข้น (1 2 3 และ 4% โดยปริมาตร) ใช้เวลาในการพ่นไอร้อน 20 40 60 80 และ 100 วินาที ที่ไว้ให้แห้งเป็นเวลา 1 คืน หลังจากนั้นนำมาวิเคราะห์ค่ามุมสัมผัส ลักษณะทางกายภาพของพื้นผิว จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่และทดสอบความคงทนของฟิล์ม



รูปที่ 3.6 แสดงการพ่นไอร้อนเคมีเพื่อสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำ

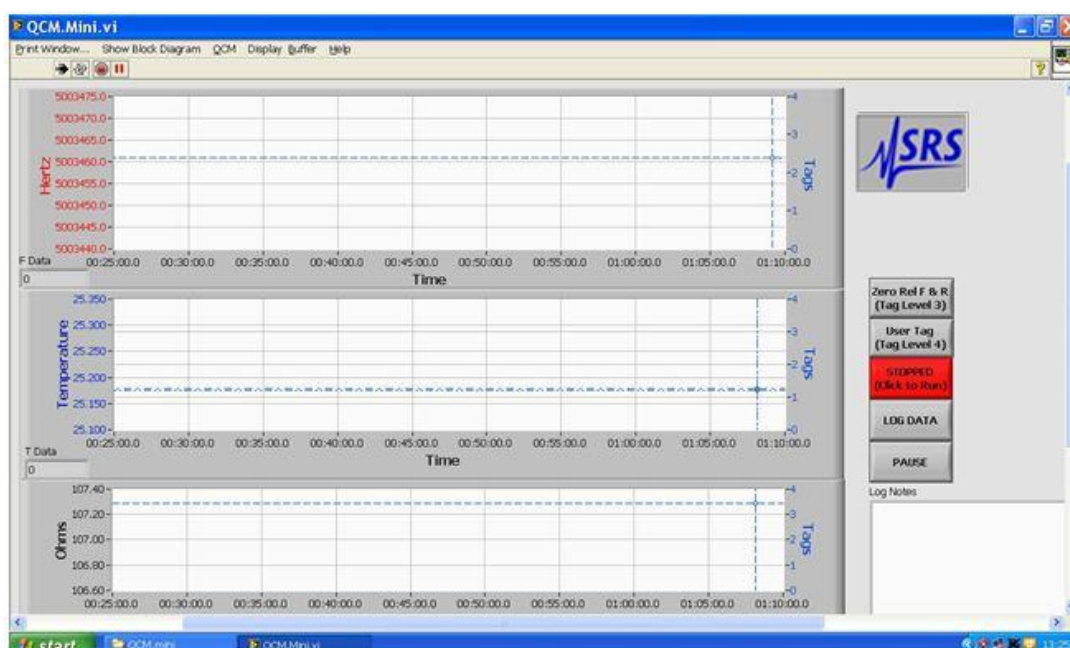
3.4 การวิเคราะห์ผลศาสตร์ของการเกาะติดมวลสาร โดยใช้เทคนิค QCM

Quartz crystal microbalance (QCM) เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์การเกาะติดของมวลสารต่อเวลาโดยวัดจากการเปลี่ยนแปลงความถี่การสั่นเรโซแนนซ์ของผลึกควอตซ์ ในการทดลองนี้ ได้ทำการศึกษาปริมาณการเกาะติด (มวล/พื้นที่) ของโมเลกุลของสาร PDDA และอนุภาคซิลิกา เป็นฟังก์ชันกับเวลา เริ่มต้นด้วยการทำความสะอาดควอตซ์ด้วยวิธี Base RCA Cleaning เหมือนกับการล้างแผ่นแก้วไลต์ เมื่อล้างเสร็จเป่าให้แห้ง แล้วนำมาประกบกับ holder ที่ใช้สำหรับการทดลอง เพื่อให้ผลึกควอตซ์เข้าสู่สมดุลกับสิ่งแวดล้อมและมีความถี่ที่เสถียรจึงแช่ไว้ในน้ำ DI ทั้งไว้ 1 คืน จากนั้นปรับสภาพพื้นผิวควอตซ์ให้เป็นประจุลบ โดยการแช่ควอตซ์ลงในสารละลาย MPS ที่มีความเข้มข้น 20 มิลลิโมลาร์ เป็นเวลา 2-3 ชั่วโมง หลังจากนั้นล้างด้วยน้ำ DI และติดตั้งระบบโดยต่อ holder เข้ากับระบบของ QCM แฉ่งลงในบีกเกอร์ที่มีน้ำ DI จนผลึกควอตซ์เข้าสู่สมดุลและมีความถี่เสถียรอีกครั้ง ก่อนที่จะหยดสารละลายที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 3.7 ผลึกควอตซ์ที่ประกอบเข้ากับ holder

สำหรับการทดลองการเกาะติดของมวลสารของ PDDA ที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ เตรียมบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ใส่น้ำ DI 200 มิลลิลิตรและดูดน้ำออก 1.626 มิลลิลิตรเพื่อเตรียมใส่โมเลกุลของ PDDA



รูปที่ 3.8 โปรแกรม QCM.Mini ใช้สำหรับวิเคราะห์การเกาะติดมวลสารบนผลึกควอตซ์ด้วยการเปลี่ยนแปลงความถี่

หลังจากนั้นเปิดโปรแกรม QCM.Mini แสดงดังรูปที่ 3.8 ซึ่งมีจอแสดงผลเกี่ยวกับความถี่ อุณหภูมิ และความต้านทาน นำ holder แผลงในบีกเกอร์น้ำ DI จนผลึกควอตซ์เสถียรหรือความถี่คงที่ หยด PDDA เข่นชั้น 1.23 โมลาร์ ปริมาตร 1.626 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ เพื่อให้

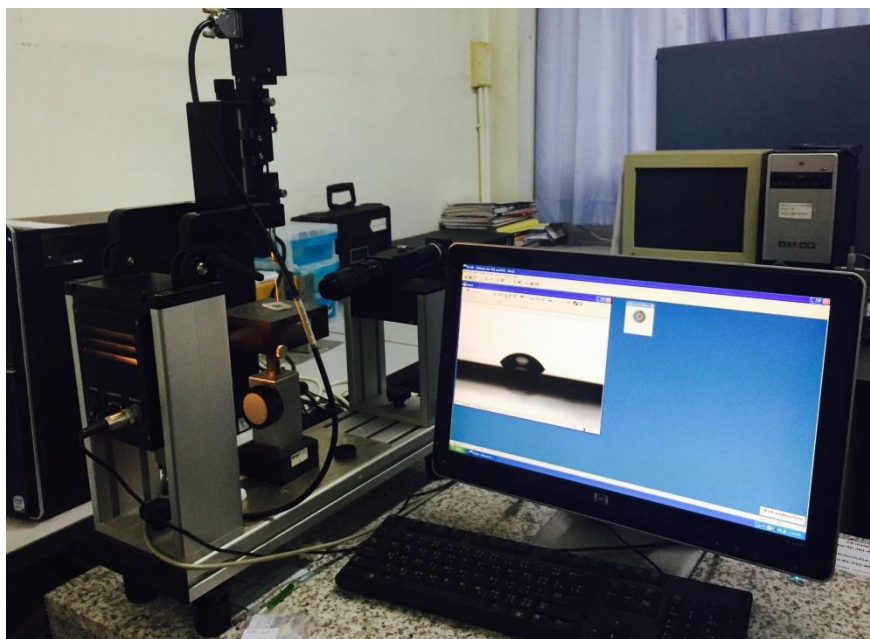
ความเข้มข้นรวมในบีกเกอร์เป็น 10 มิลลิโมลาร์ และสังเกตการเปลี่ยนแปลงความถี่กับความถี่ที่เปลี่ยนแปลงในขณะหยดสารละลายของ PDDA จนกระทั่งความถี่คงที่ เวลาที่ใช้ทั้งหมดเป็นเวลาที่มีมวลสารเกาะติดผลึกควอตซ์ได้สมบูรณ์แล้ว ซึ่งเวลาที่โมเลกุลของสาร PDDA เกาะติดผลึกควอตซ์จะใช้เวลาประมาณ 3 นาที

สำหรับการทดลองการเกาะติดมวลสารของอนุภาคซิลิกา ที่ความเข้มข้น 0.05 %โดยมวลต่อปริมาตร นำผลึกควอตซ์ที่ทำความสะอาดแล้ว ใส่ใน holder และแช่ด้วย MPS ประมาณ 2-3 ชั่วโมง เพื่อปรับพื้นผิวของควอตซ์ให้เป็นประจุลบ ล้างด้วยน้ำ DI และแช่ด้วยสารละลาย PDDA 3 นาที เพื่อให้พื้นผิวเป็นประจุบวก เตรียมพร้อมสำหรับการเกาะติดของอนุภาคซิลิกาซึ่งเป็นประจุลบ ล้างด้วยน้ำ DI เตรียมบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ใส่น้ำ DI 200 มิลลิลิตร และดูดน้ำออก 1 มิลลิลิตร หลังจากนั้น นำ holder ต่อเข้ากับระบบ QCM แช่ลงในบีกเกอร์ที่มี น้ำ DI จนผลึกควอตซ์เสถียรหรือความถี่คงที่ เตรียมสารละลายของอนุภาคซิลิกา 10 %โดยมวลต่อปริมาตร ปรับ pH =9 และหยดลงไป 1 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ เพื่อให้ความเข้มข้นในบีกเกอร์เป็น 0.05 %โดยมวลต่อปริมาตร สังเกตการเปลี่ยนแปลงความถี่จนกระทั่งคงที่ เวลาที่ใช้ทั้งหมดเป็นเวลาที่มีอนุภาคซิลิกาเกาะติดผลึกควอตซ์ได้สมบูรณ์แล้ว

3.5 การวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์ม (Film Characterizations)

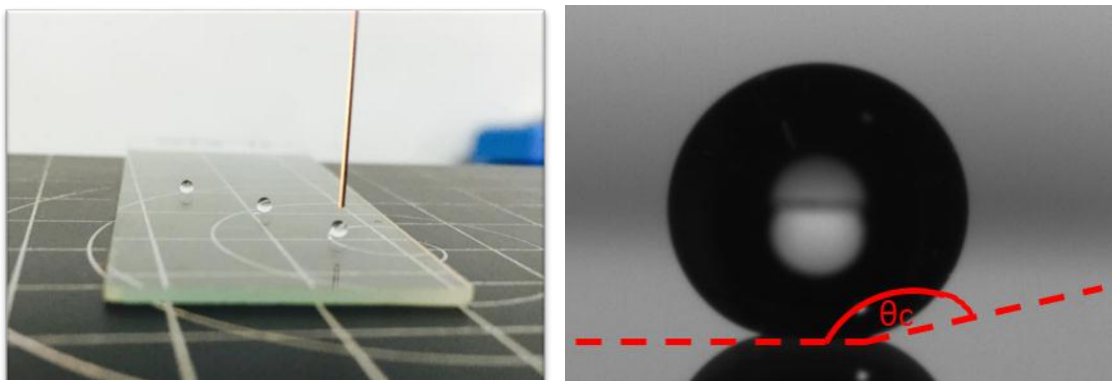
3.5.1 การวิเคราะห์สมบัติการเปียกด้วยการวัดมุมสัมผัส (contact angle) และมุมกลิ้ง (rolling angle) ของหยดน้ำบนพื้นผิว

contact angle เป็นมุมสัมผัสระหว่างหยดของของเหลววัดเทียบกับผิววัสดุ ณ จุดที่ผิวทั้งสองเกาะติดกัน ขั้นตอนแรกเปิดสวิทซ์ตัวเครื่อง เปิดคอมพิวเตอร์ และเข้าโปรแกรม SCA 20-software for OCA and PCA นำน้ำ DI ใสในหัวเข็มของเครื่อง



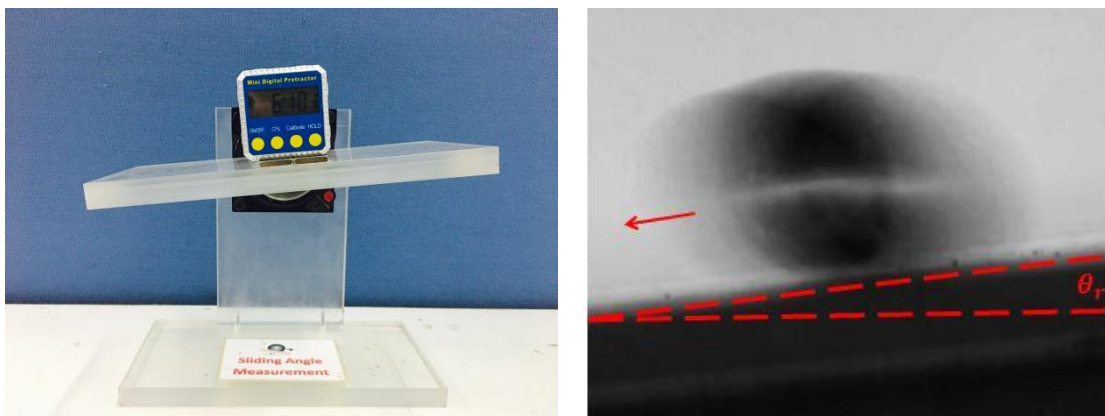
รูปที่ 3.9 แสดง Contact angle meter และคอมพิวเตอร์ที่ใช้ประมวลผล

ปริมาณน้ำ 1 หยด ที่จะใช้ทดสอบ dispensing volume ขนาด 2 ไมโครลิตร ในการทดสอบมุมสัมผัสต่อ 1 ตัวอย่าง จะหยดน้ำทดสอบมุมสัมผัสจำนวน 5 ตำแหน่งกระจายทั่วแผ่น ในแต่ละผิว ตัวอย่าง จากนั้นทำการวัดมุมด้วยโปรแกรมของเครื่องเพื่อหาค่าเฉลี่ย และบันทึกผล



รูปที่ 3.10 แสดงหยดน้ำบนพื้นผิวของกระจกขณะทำการวัดมุมสัมผัส

rolling angle เป็นมุมในการกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิวเคลื่อนที่ โดยนำแผ่นแก้วไลต์ที่สังเคราะห์ผิวผิว มาวางบนเครื่องวัดมุมกลิ้ง (rolling angle meter) ใช้ไมโครปิเปตหยดน้ำ DI ขนาด 10 ไมโครลิตร ลงบนพื้นผิวเอียงเครื่องวัดมุมกลิ้งจนหยดน้ำเริ่มเคลื่อนที่ออก อ่านค่ามุม หาค่าเฉลี่ย และบันทึกผล

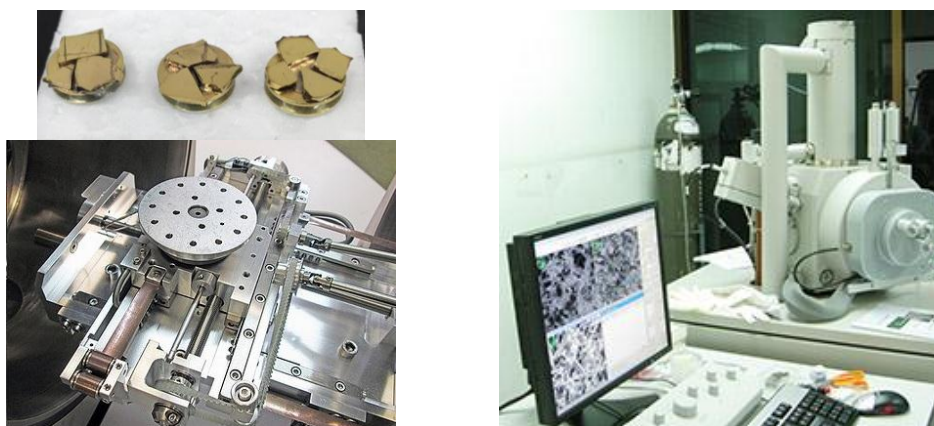


รูปที่ 3.11 แสดง rolling angle meter และมุมการกึ่งของหยดน้ำบนพื้นผิว

3.5.2 การวิเคราะห์ลักษณะความขรุขระของพื้นผิวและความหนาของฟิล์มด้วย

เทคนิค SEM

Scanning electron microscope (SEM) หรือกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะความขรุขระพื้นผิวของฟิล์มจากการถ่ายภาพด้านบน (top view) และวิเคราะห์ความหนาของฟิล์มจากการถ่ายภาพภาคตัดขวาง (cross-section) ของพื้นผิว เทคนิค SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบวัสดุ โดยมีประสิทธิภาพของกำลังขยายสูง การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวของตัวอย่าง และเนื่องจากพื้นผิวต้องนำไฟฟ้า เพื่อที่จะให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ จึงต้องทำการโค๊ดทองบนพื้นผิวตัวอย่าง การเตรียมตัวอย่างเริ่มจากตัดแผ่นแก้วไลด์เป็นลักษณะชิ้นเล็ก ๆ หลังจากนั้นนำมาติดบนสตั๊ปโดยใช้เทปกาว นำไปโค๊ดทองและนำตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์พื้นผิว SEM

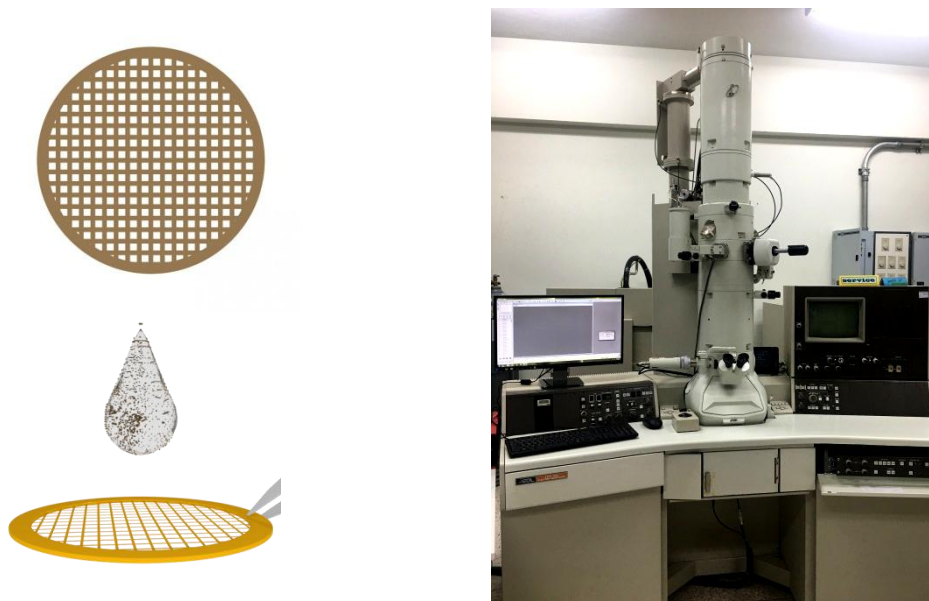


รูปที่ 3.12 แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM เริ่มจากนำตัวอย่างที่โค๊ดทอง (บนซ้าย) วางบนแท่นวางตัวอย่าง (ล่างซ้าย) และเริ่มวิเคราะห์พื้นผิวด้วย SEM (ขวา)

หลังจากดูสภาพพื้นผิวด้วย SEM ภาพที่ได้นำมาวิเคราะห์หาจำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ โดยจะใช้โปรแกรม MATLAB และวัดความหนาจากภาพ cross-section ของพื้นผิวด้วยโปรแกรม imageJ

3.5.3 การวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคซิลิกาด้วยเทคนิค TEM

เทคนิค TEM หรือ เทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำแสงอิเล็กตรอนพลังงานสูงในการตรวจสอบวัสดุเหมือน SEM แต่มีประสิทธิภาพของกำลังขยายสูงกว่า SEM การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง ซิลิกาที่ทำการวิเคราะห์ คือ ฟุ้งซิลิกาชนิด KONASIL K-200 ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์คอลลอยด์ซิลิกา วิธีการเตรียมตัวอย่างเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM เริ่มจากนำผงซิลิกาน้ำหนัก 0.02 กรัม มากระจายตัวในเอทานอลปริมาตร 5 มิลลิลิตร โดยใช้เครื่อง ultrasonic homogenizer เป็นเวลา 10-15 นาที เพื่อให้อนุภาคกระจายตัวในเอทานอล จากนั้นหยดคอลลอยด์ซิลิกาที่ได้ลงบน TEM grid ทิ้งไว้ให้แห้งแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM ที่กำลังขยาย 100,000 เท่า ความต่างศักย์ 160 kV เพื่อนำมาวัดขนาดของฟุ้งซิลิกา แล้วบันทึกผล

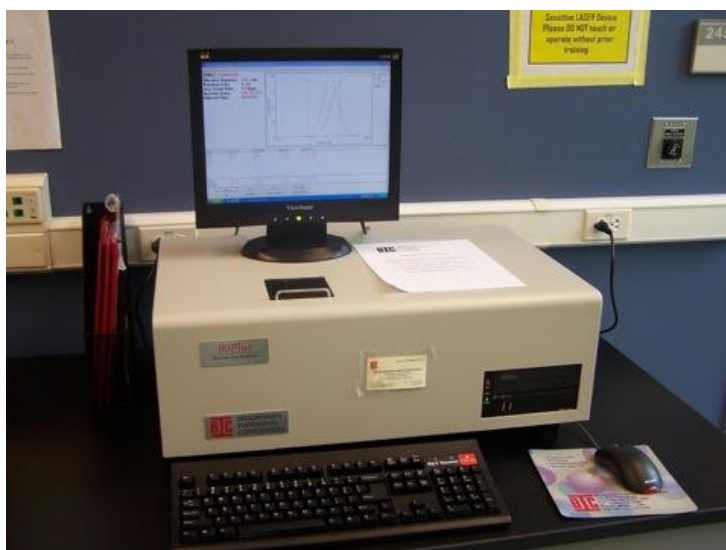


รูปที่ 3.13 แสดง TEM grid ที่ใช้หยดสารคอลลอยด์ซิลิกา (ซ้าย) และ เครื่อง TEM รุ่น JEM-2010 (ขวา)

3.5.4 การวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคซิลิกาโดยใช้เทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต

การวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคซิลิกา โดยใช้เทคนิคการกระเจิงแสงแบบพลวัต หรือ Dynamic Light Scattering (DLS) เป็นเทคนิควัดการกระเจิงของแสงที่กระเจิงออกมาจากอนุภาคในสารละลายซิลิกา โดยเทคนิคนี้สามารถใช้ในการวิเคราะห์ขนาดยังผล (effective size) ของซิลิกานาโน แบบ fumed silica จากการเคลื่อนที่ของอนุภาคตลอดเวลาแบบบราวน์เนียน

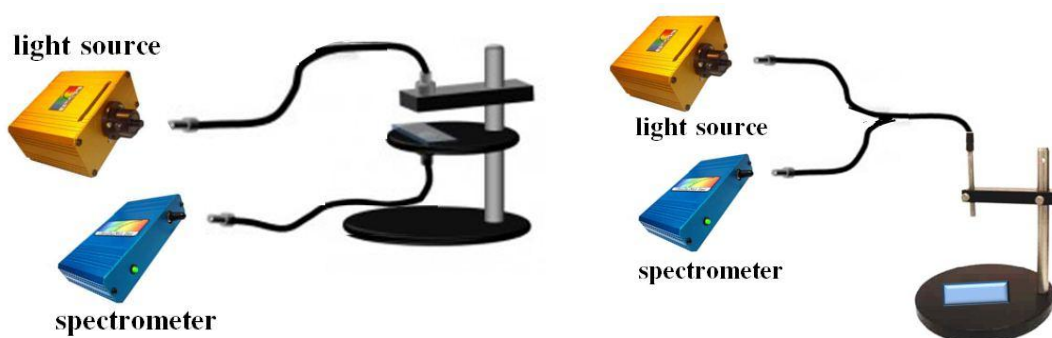
(Brownian) ส่งผลกระทบต่อความเข้มของแสงที่กระเจิงและความถี่ในการกระเพื่อม อัตราการเปลี่ยนแปลงของแสงที่กระเจิงสามารถนำไปคำนวณหาขนาดของอนุภาค โดยขนาดอนุภาคยังผลที่ได้มาจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยในการวัด 10 ครั้ง การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคซิลิกา ด้วยเทคนิค DLS จะเตรียมสารละลายของอนุภาคซิลิกาที่ความเข้มข้น 0.05% โดยมวลต่อปริมาตร โดยนำอนุภาคซิลิกา 0.005 กรัม มาละลายในน้ำ DI 10 มิลลิลิตร หลังจากนั้นคนให้เข้ากันประมาณ 10 นาที โดยใช้เครื่อง ultrasonic homogenizer ให้อนุภาคแตกตัวเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำ และปรับ pH=9 จากนั้น นำไปวิเคราะห์ผลด้วยเครื่อง Zeta Potential Analyzer รุ่น Zeta PALS ของบริษัท Brookhaven นำค่าที่ได้มาวิเคราะห์ และบันทึกผล



รูปที่ 3.14 เครื่องวิเคราะห์ขนาดของอนุภาค Zeta Potential Analyzer รุ่น Zeta PALS

3.5.5 การวิเคราะห์สมบัติการส่องผ่านแสงของฟิล์ม (Transmittance) และการสะท้อนแสงของฟิล์ม (Reflection)

เครื่องมือที่ใช้วัดค่าการส่องผ่านแสงและการสะท้อนแสงของฟิล์ม คือ UV-VIS spectrometer เป็นเครื่องมือวัดการส่องผ่านและการสะท้อนของแสงช่วงความยาวคลื่น 300-1,100 นาโนเมตร ในการทดลองครั้งนี้วัดค่าการส่องผ่านและการสะท้อนแสงด้วยเครื่อง StellarNet Miniature UV-VIS Spectrometer โดยจัดชุดการทดลองตามรูปที่ 3.15 (ซ้าย) เป็นชุดการทดลองวัดการส่องผ่านแสงและ (ขวา) เป็นชุดการทดลองวัดการสะท้อนแสง กำหนดช่วงความยาวคลื่น visible light 400-800 นาโนเมตร นำฟิล์ม PDDA/fumed silica 0.05% ที่เวลาในการพ่น 30 60 120 240 480 และ 960 วินาที วัดค่าการส่องผ่านและการสะท้อนแสง นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟและหาความสัมพันธ์ของเวลาในการพ่นกับค่าการส่องผ่านแสงและการสะท้อนแสงของฟิล์ม

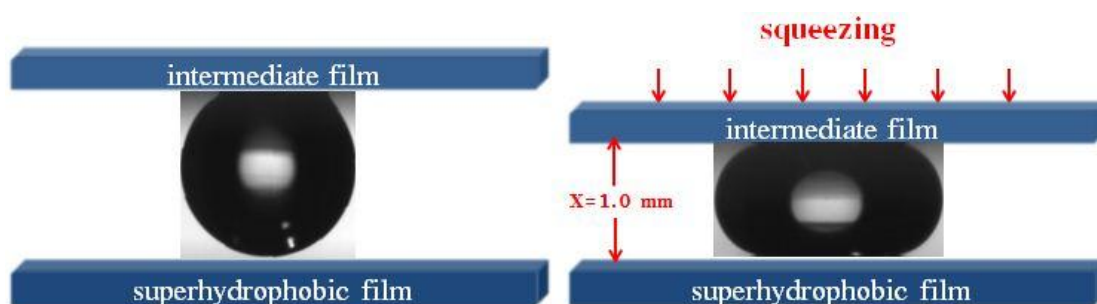


รูปที่ 3.15 แสดงชุดทดลองการส่องผ่านแสง (ซ้าย) และชุดทดลองการสะท้อนแสง (ขวา)

3.6 การทดสอบความเสถียรของสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (Stability of the Superhydrophobic Properties)

3.6.1 ทดสอบผลของความดันจากภายนอก (external pressure test)

ขั้นตอนการทดสอบผลของแรงดันจากภายนอกทดลองจากการเพิ่มแรงดันระหว่างพื้นผิวและวัดระยะห่างระหว่างพื้นผิวทั้งสอง เมื่อระยะห่างระหว่างพื้นผิวน้อยลงจะทำให้แรงดันระหว่างพื้นผิวทั้งสองเพิ่มมากขึ้น โดยกำหนดให้พื้นผิวด้านบนมีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดต่ำกว่าพื้นผิวด้านล่าง (มุมสัมผัสน้อยกว่า) ปริมาตรของหยดน้ำที่ใช้ 10 ไมโครลิตร ระยะห่างเริ่มต้นที่สามารถเพิ่มแรงดันให้หยดน้ำคือ 1.4 มิลลิเมตรและค่อย ๆ ลดระยะห่างระหว่างพื้นผิวครั้งละ 0.2 มิลลิเมตร จนถึงระยะห่างน้อยสุดที่ 0.2 มิลลิเมตร หลังจากนั้นเพิ่มระยะห่างครั้งละ 0.2 มิลลิเมตร จนถึงระยะห่างเริ่มต้น 1.4 มิลลิเมตร บันทึกภาพของหยดน้ำทั้งการลดและเพิ่มระยะห่างด้วยกล้องของเครื่อง contact angle meter ทำการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำและหาความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวกับระยะห่างระหว่างพื้นผิวทั้งสอง

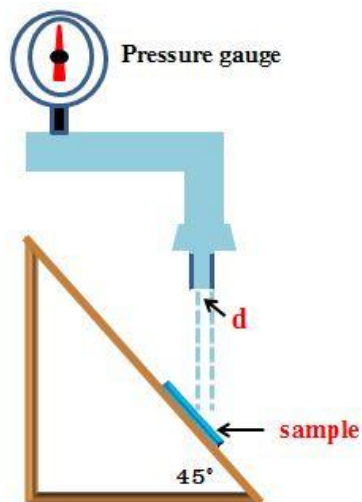


รูปที่ 3.16 แสดงการทดสอบผลของความดันจากภายนอก โดยการลดระยะห่างระหว่างพื้นผิวทั้งสอง

3.6.2 ทดสอบการกัดเซาะของกระแสน้ำ (water jet abrasion test)

ขั้นตอนการทดสอบผลของการกัดเซาะด้วยการฉีดพ่นเพื่อทดสอบความแข็งแรงของพื้นผิว ทดสอบจากการปล่อยน้ำให้สัมผัสพื้นผิวโดยพื้นผิวทำมุมกับแนวระดับ 45° ด้วยความเร็ว

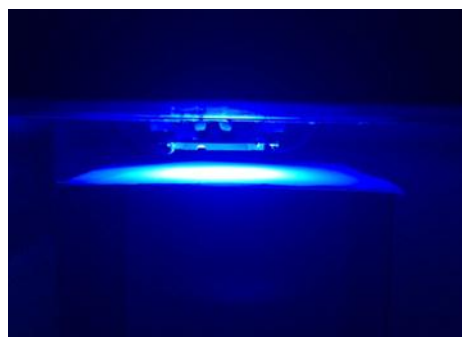
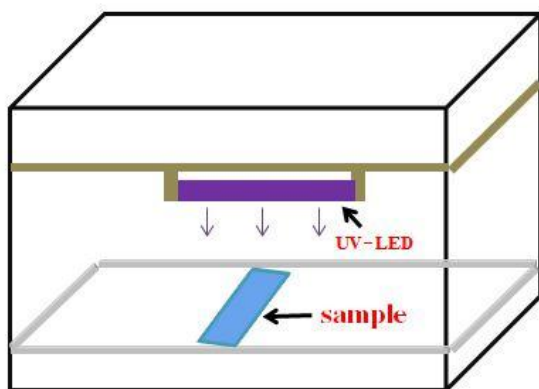
2.5 เมตรต่อวินาที เส้นผ่านศูนย์กลางของกระแสน้ำประมาณ 0.5 เซนติเมตร วัดมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของพื้นผิวทุกๆ 2 นาทีจนถึง 20 นาที เพื่อเปรียบเทียบมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิวกับเวลาในการปล่อยน้ำ



รูปที่ 3.17 แสดงชุดทดลองการสร้างรอยขีดข่วนด้วยการฉีดพ่นน้ำ

3.6.3 ทดสอบผลของการอบด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV radiation test)

ขั้นตอนการทดสอบผลของการอบรังสียูวีโดยการนำชิ้นงานอังกัใต้หลอดไฟ LED ที่มีความเข้มแสงอยู่ในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตความยาวคลื่นประมาณ 345-400 นาโนเมตร ความเข้มของแสงยูวีประมาณ 400 วัตต์ต่อตารางเมตร วัดมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิวทุกๆ 5 วัน ทำการทดลองจนถึง 40 วัน เพื่อเปรียบเทียบมุมสัมผัสและมุมกลิ้งกับเวลาในการอบรังสีอัลตราไวโอเล็ต



รูปที่ 3.18 แสดงชุดทดลองการอบรังสีอัลตราไวโอเล็ต

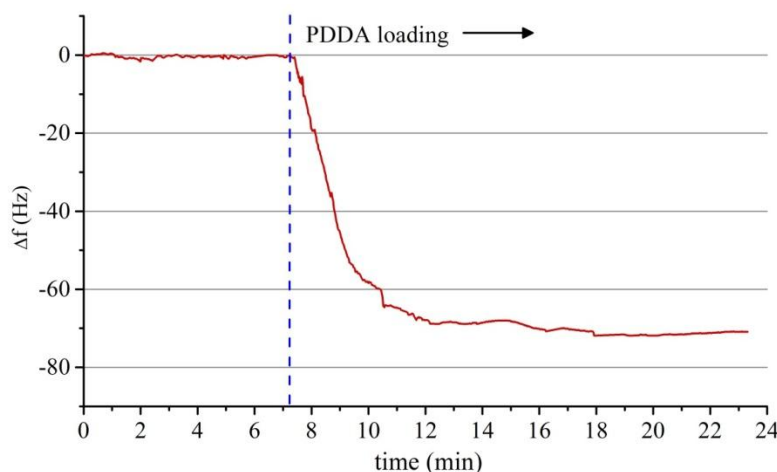
บทที่ 4

ผลและการอภิปราย

4.1 ผลการวิเคราะห์จลศาสตร์ของการเกาะติดมวลสารโดยใช้เทคนิค QCM

ในการทดลองทำการศึกษาปริมาณการเกาะติดมวลสาร (มวล/พื้นที่) วัดการเปลี่ยนแปลงความถี่ในการสั่นที่จุ่มผลึกควอตซ์ลงในสารละลาย PDDA และคอลลอยด์ซิลิกา ซึ่งเป็นการวัดความถี่ในการสั่นของผลึกควอตซ์ในสารละลายนี้โดยไม่ใช้การพ่นสเปรย์

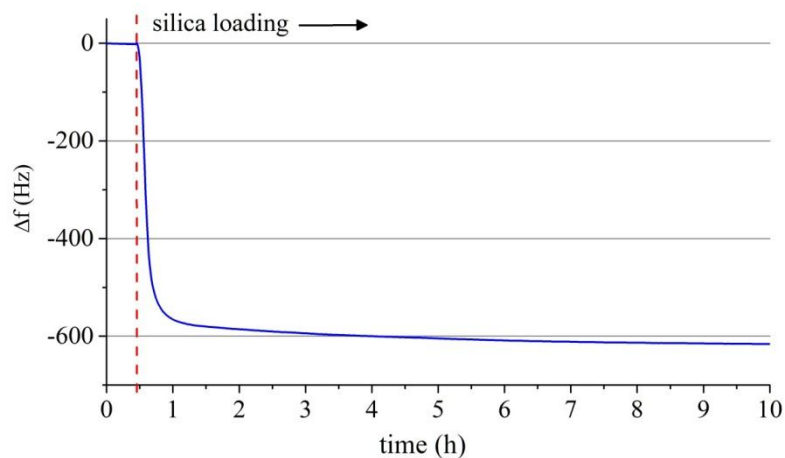
4.1.1 ผลการวิเคราะห์การเกาะติดมวลสารของโมเลกุล PDDA



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ในการสั่นและเวลา ของสารละลาย PDDA ที่ความเข้มข้น 10 mM

จากผลการทดลอง รูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ในการสั่นและเวลา ของสารละลาย PDDA ที่ความเข้มข้น 10 mM จะเห็นได้ว่า มีการเปลี่ยนแปลงความถี่จากนาที่ ที่ 7-10 โดยจะเห็นได้ว่าความถี่ลดลงอย่างรวดเร็วและคงที่ โดยใช้เวลาประมาณ 3 นาที แสดงว่า โมเลกุลของ PDDA มีการเกาะติดผลึกควอตซ์ที่จุ่มอยู่ในสารละลาย PDDA โดยโมเลกุลมีการเคลื่อนที่อย่างช้า ๆ จากการแพร่แบบสุ่ม ดังนั้นการเกาะติดมวลสารที่รวดเร็วสามารถใช้การพ่นสเปรย์เข้ามาช่วยโดยอนุภาคสามารถเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วจากการไหลของของเหลว

4.1.2 ผลการวิเคราะห์การเกาะติดมวลสารของ fumed silica



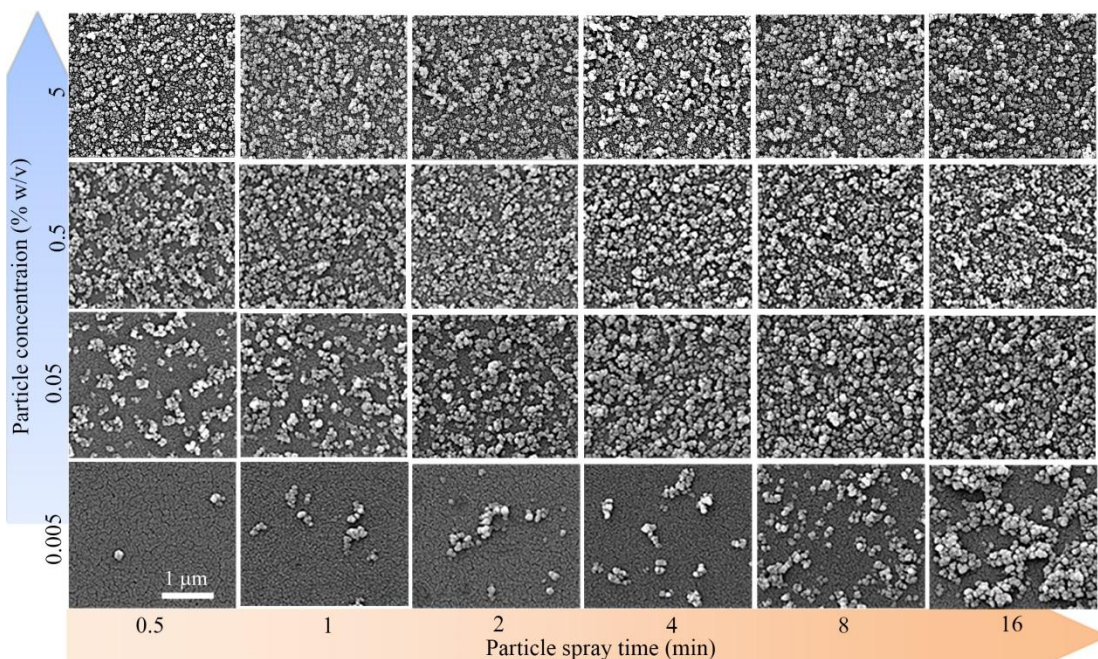
รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ในการสั่นและเวลา ของสารละลายซิลิกา ที่ความเข้มข้น 0.05%

จากผลการทดลองรูปที่ 4.2 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ในการสั่นและเวลา ของอนุภาคซิลิกา ที่ความเข้มข้น 0.05% w/v จะเห็นได้ว่า มีการเปลี่ยนแปลงความถี่จากนาฬิกาที่ 30 และลดลงอย่างต่อเนื่องยาวนานหลายชั่วโมง แสดงว่าอนุภาคซิลิกา มีการเกาะติดผลึกควอตซ์ที่จุ่มอยู่ในคอลลอยด์ซิลิกา และอัตราการเกาะติดมวลสารของอนุภาคซิลิกาช้ากว่าโมเลกุลของ PDDA มาก และสังเกตเห็นว่าการตกตะกอนของคอลลอยด์ซิลิกาเกิดขึ้นก่อนที่การเกาะติดมวลสารของคอลลอยด์ซิลิกาเสร็จสมบูรณ์ วิธีการจุ่มอาจจะไม่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ฟิล์ม 1 ชั้นของคอลลอยด์ซิลิกาเนื่องจากใช้เวลาในการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่นาน ดังนั้นจึงใช้การพ่นของสเปรย์เข้ามาช่วยในการสังเคราะห์พื้นผิวเพื่อความรวดเร็ว

4.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่และอัตราการเกาะติดมวลสาร

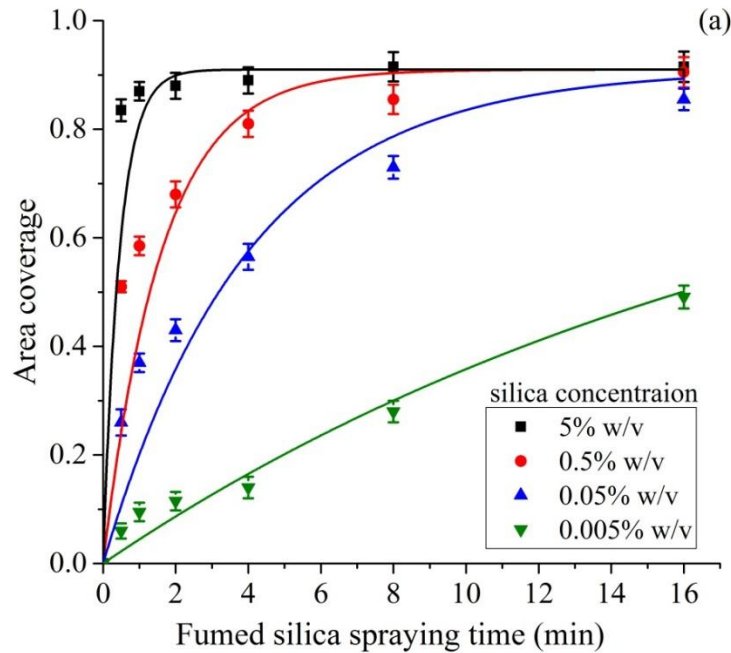
4.2.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่ด้วยภาพถ่ายจากเครื่อง SEM

พื้นผิวที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยการพ่นโมเลกุล PDDA และคอลลอยด์ซิลิกาเพื่อให้พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM แสดงผลต่อไปนี้



รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM แสดงลักษณะพื้นผิวที่นำมาวิเคราะห์ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่ที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของคอลลอยด์ซิลิกา (แนวแกน y) และเวลาในการพ่น (แนวแกน x)

จากผลการทดลองรูปที่ 4.3 แสดงพื้นผิวของฟิล์มด้วย SEM ที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของคอลลอยด์ซิลิกาและเวลาในการพ่น เห็นได้ว่าที่ความเข้มข้น 0.005% และ 0.05% เมื่อเพิ่มเวลาในการพ่นซิลิกาจำนวนอนุภาคค่อยๆ เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และที่ความเข้มข้น 5% เวลาในการพ่น 30 วินาที ซึ่งเป็นเวลาน้อยที่สุดในการทดลอง อนุภาคเกาะทั่วพื้นผิวอย่างหนาแน่นและเมื่อเพิ่มเวลาในการพ่นจำนวนอนุภาคบนพื้นผิวก่อนข้างคงที่ จำนวนอนุภาคบนพื้นผิวสามารถนำไปวิเคราะห์ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่ (area fraction) โดยใช้โปรแกรม MATLAB เมื่อได้ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่ สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างอนุภาคต่อพื้นที่และเวลาในการพ่น แสดงดังรูปต่อไปนี้



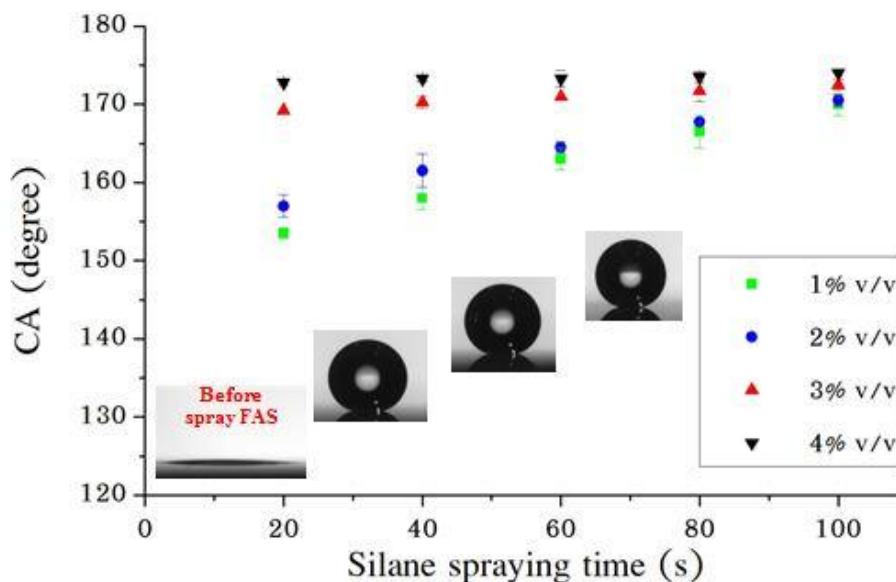
รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่และเวลาที่ใช้ในการพ่น
ที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากผลการทดลองรูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนอนุภาคต่อพื้นที่และเวลาที่ใช้ในการพ่น จะเห็นได้ว่า จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นและเวลาในการพ่นเพิ่มขึ้น ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเอกโปแนลเชียล เมื่อมีการเปรียบเทียบที่ความเข้มข้นต่างกัน ที่ความเข้มข้น 0.005% จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ประมาณ 0-30% ที่ความเข้มข้น 0.05% จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ประมาณ 20-60% ที่ความเข้มข้น 0.5% จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ 50-90% และที่ความเข้มข้น 5% จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ 80-95% โดยจำนวนอนุภาคต่อพื้นที่หรือความหนาแน่นของอนุภาคที่เกิดจากการพ่นเกี่ยวข้องกับการควบคุมการแพร่กระจายทางจลนศาสตร์ความสัมพันธ์จากสมการคณิตศาสตร์ที่ (2.13) ความหนาแน่นของอนุภาคที่เวลาใดๆจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและเวลาในการพ่น

4.2.2 อัตราการเกาะติดมวลสารโดยอาศัยการพ่นสเปรย์

อัตราการเกาะของหมู่ฟังก์ชัน PTOS/DTDS โดยการพ่นไอร่อน สามารถวิเคราะห์ได้จาก การวัดมุมสัมผัสหลังจากพ่นไอร่อนของพื้นผิวที่มีจำนวนอนุภาคซิลิกาหนาแน่นสูงสุด พฤติกรรมการเกาะตัวของ PTOS/DTDS ค่อนข้างคล้ายกับอัตราการเกาะของอนุภาคซิลิกา ปริมาณการเกาะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นสูงและระยะเวลาในการพ่น ความเข้มข้นของ PTOS/DTDS ที่สูงทำให้มุมสัมผัสมีค่าสูงในเวลาอันรวดเร็ว การสร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำด้วยไอร่อนสามารถพ่นภายในเวลาไม่ถึงหนึ่งนาทีโดยใช้ความเข้มข้นของ PTOS/DTDS ที่เหมาะสม จากการทดลองใช้ความเข้มข้นของ PTOS/DTDS 1 2 3 และ 4% โดยปริมาตร เวลาที่ใช้ในการพ่นไอร่อน 20 40 60 80 และ 100

วินาที และสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของหยดบนพื้นผิวและเวลาในการพ่นไอร้อนของหมู่ฟังก์ชัน PTOS/DTDS ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงได้ดังนี้

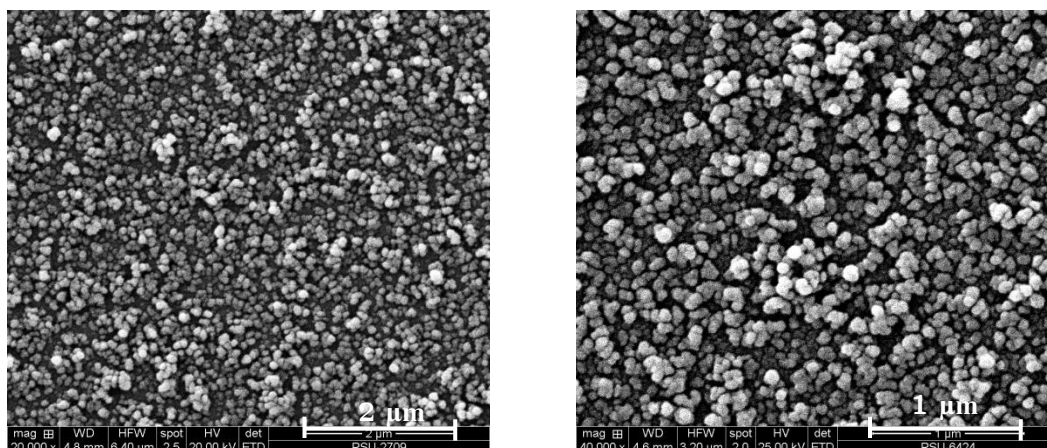


รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวและเวลาที่ใช้ในการพ่น FAS ที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากผลการทดลองรูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสและเวลาในการพ่นไอร้อนที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่ามุมสัมผัสจากการทดลองมีค่ามากกว่า 150° ที่ความเข้มข้นสูงสุด 4% ค่ามุมสัมผัสมีค่าสูงและคงที่ แสดงสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดได้ดีที่สุดโดยมีค่ามุมสัมผัสสูงกว่า 170° ใช้เวลาในการพ่นไอร้อนน้อยกว่า 1 นาที และพื้นผิวที่พ่นด้วยอนุภาคซิลิกาโดยไม่พ่นไอร้อนของ PTOS/DTDS วัดค่ามุมสัมผัสได้ $4 \pm 1^{\circ}$

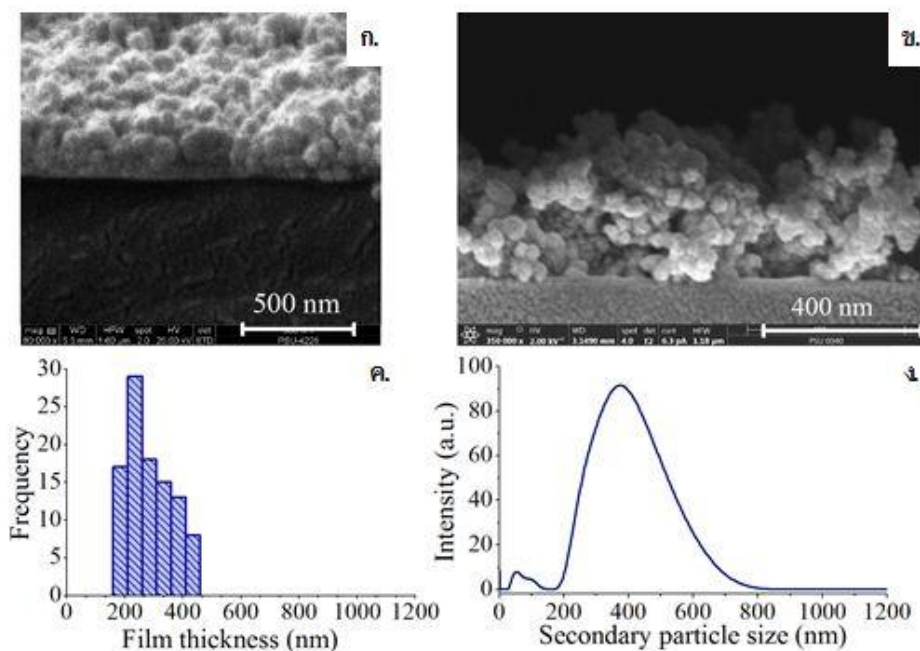
4.3 ลักษณะความขรุขระของพื้นผิว และความหนาของฟิล์ม (Topography and Film Thickness)

วิธีการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นของประจุบวกที่มาจากโมเลกุล PDDA และประจุลบของฟลูออโรซิลิกาสามารถควบคุมความหนาได้ในระดับนาโนและลักษณะความขรุขระของพื้นผิวสามารถวิเคราะห์ได้จากภาพถ่าย SEM ดังแสดงจากรูปต่อไปนี้



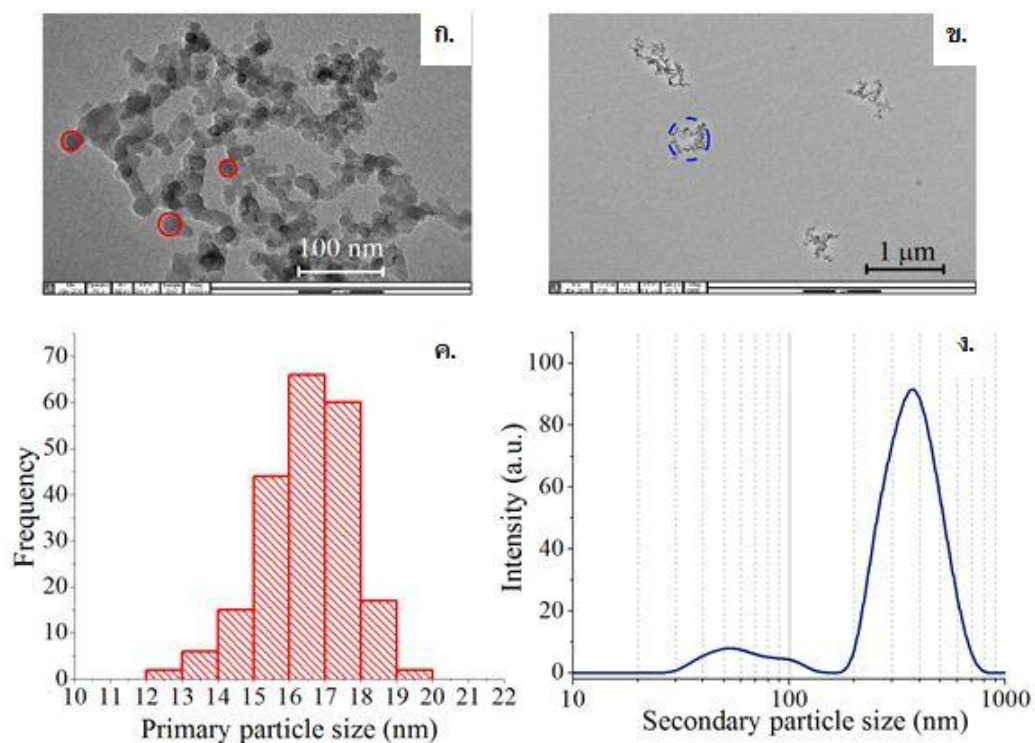
รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายจากเครื่อง SEM แสดงความขรุขระของพื้นผิวที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (ซ้าย) และกำลังขยาย 40,000 เท่า (ขวา)

จากภาพถ่าย SEM แสดงความขรุขระของพื้นผิวที่กำลังขยาย 20,000 เท่า พบว่าอนุภาคมีการกระจายตัวอย่างหนาแน่นทั่วพื้นผิวและเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็น 40,000 เท่า จะเห็นได้ว่าอนุภาคมีความหนาแน่นสม่ำเสมอไม่มีช่องว่างของผิวด้านล่างโดยขนาดของอนุภาคชั้นทุติยภูมิอยู่ที่ประมาณ 200–300 นาโนเมตร และเมื่อมองมุมเอียงและภาพตัดขวางของภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 4.7 (ก และ ข) พบว่าอนุภาคซิลิกากระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นนำภาพถ่าย SEM หลายๆรูป วัดขนาดความหนาของฟิล์มประมาณ 100 ตำแหน่งเพื่อวิเคราะห์ความหนาของฟิล์มและผลของความหนาจากฮิสโทแกรมการกระจายแสดงดังรูปที่ 4.7 (ค) โดยความหนาเฉลี่ยของฟิล์มอยู่ที่ 280 ± 80 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อคิดช่วงของค่าบวก-ลบกับความหนาเฉลี่ยของฟิล์มจะได้ว่าช่วงความหนาอยู่ระหว่าง ~200–400 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับกราฟแสดงขนาดจากเทคนิค DLS (หรือขนาดอนุภาคทุติยภูมิ) ของอนุภาคซิลิกา แสดงในรูปที่ 4.7 (ง)



รูปที่ 4.7 แสดง (ก) ภาคตัดขวางของพื้นผิว (ข) ภาคตัดขวางของพื้นผิวที่ความขรุขระ 2 ระดับ (ค) ฮิสโทแกรมการกระจายตัวของความหนาของฟิล์ม 1 ชั้น และ(ง)กราฟแสดงขนาดของอนุภาคทุติยภูมิด้วยเทคนิค DLS

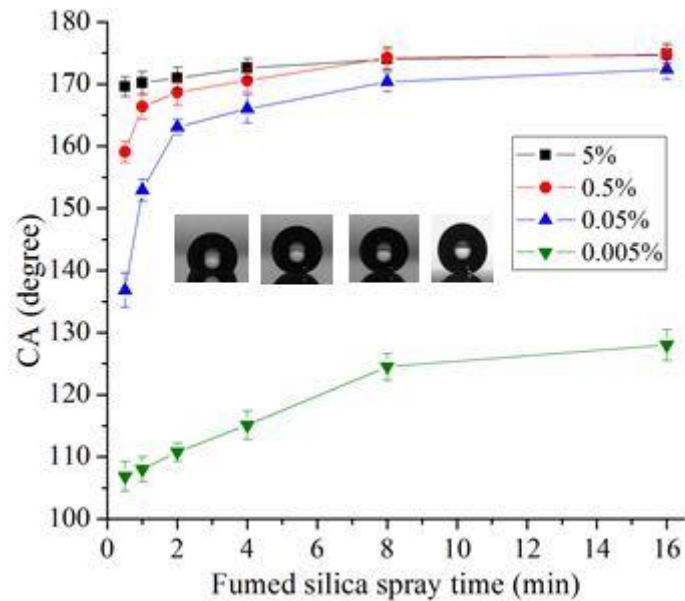
การสร้างฟิล์มที่ประกอบด้วยอนุภาคซิลิกาเพียงชั้นเดียว ความหนาของฟิล์มสอดคล้องกับฮิสโทแกรมการกระจายความหนาและกราฟแสดงขนาดของ DLS และสังเกตได้ว่าลักษณะภาพตัดขวางของพื้นผิวจากรูปที่ 4.7 (ข) ขนาดความขรุขระแบ่งออกเป็น 2 ระดับ ซึ่งเป็นผลจากอนุภาคซิลิกาเพียง 1 ชั้น ที่มีทั้งขนาดอนุภาคขั้นปฐมภูมิและทุติยภูมิ เมื่อนำคอลลอยด์ซิลิกาวิเคราะห์ขนาดด้วยเทคนิค TEM ซึ่งเป็นกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านสามารถวัดขนาดของอนุภาคซิลิกาขั้นปฐมภูมิได้จากรูปที่ 4.8 (ก) พบว่าขนาดของอนุภาคสามารถมองเห็นได้ชัดเจนและวัดขนาดด้วยโปรแกรมในเครื่อง TEM วงกลมสีแดงแสดงถึงเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคซิลิกาขั้นปฐมภูมิ และจากฮิสโทแกรมการกระจายตัวของขนาดอนุภาคซิลิกาจากรูปที่ 4.8 (ค) พบว่าขนาดเฉลี่ย 16 ± 2 นาโนเมตร ส่วนรูปที่ 4.8 (ข) แสดงถึงจำนวนอนุภาคซิลิกาที่เกาะกันเป็นกลุ่มใหญ่ประมาณ 200 อนุภาค ทำให้เกิดเป็นอนุภาคซิลิกาขั้นทุติยภูมิ (วงกลมสีน้ำเงิน) และกราฟแสดงขนาดด้วยเทคนิค DLS จากรูปที่ 4.8 (ง) ขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 200–700 นาโนเมตร โดยมีขนาดเฉลี่ย 319.5 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับขนาดอนุภาคขั้นทุติยภูมิที่ถ่ายภาพจาก TEM ในรูปที่ 4.8 (ข) การสร้างพื้นผิวที่มีขนาดอนุภาคหรือความขรุขระใน 2 ระดับทำให้มีความเป็นรูพรุนสูงโดยโครงสร้างมีรูปร่างไม่จำกัดและไม่เป็นรูปทรงทางเรขาคณิตทำให้เกิดการกักขังฟองอากาศได้ดีทำให้มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการสร้างพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดซึ่งสำคัญต่อการไม่เปียกน้ำของ Cassie-Baxter



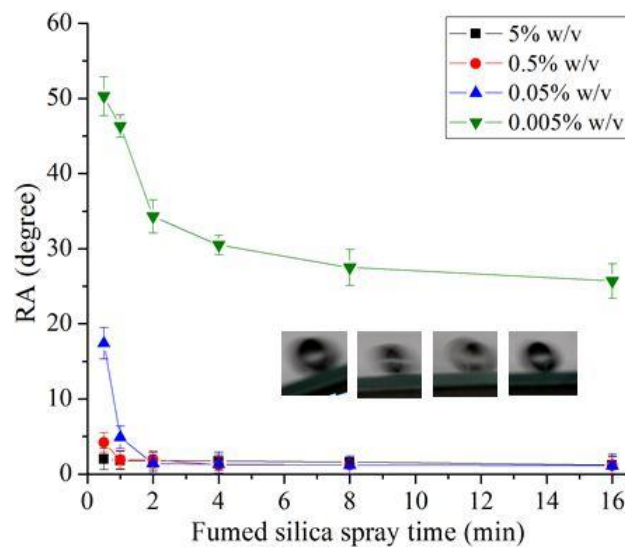
รูปที่ 4.8 แสดงการวัดขนาดของอนุภาคชิลิกาขั้นปฐมภูมิด้วยเทคนิค TEM (ก)วงกลมสีแดงแสดงถึงเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคมีขนาดประมาณ 10–20 nm (ข)วงกลมสีน้ำเงินแสดงถึงจำนวนอนุภาคชิลิกาที่เกาะกันเป็นกลุ่มใหญ่ประมาณ 200 อนุภาค (ค)ฮิสโตแกรมแสดงถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคขั้นปฐมภูมิ และ (ง)กราฟแสดงขนาดของอนุภาคทุติยภูมิด้วยเทคนิค DLS

4.4 สมบัติการเปียก (wetting property)

ฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์พื้นผิวมีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสที่เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของคอลลอยด์ซิลิกาและเวลาในการพ่นต่างๆ เมื่อนำมาวัดมุมสัมผัสและมุมกลิ้งสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิวกับเวลาที่ใช้ในการพ่น แสดงได้ดังนี้



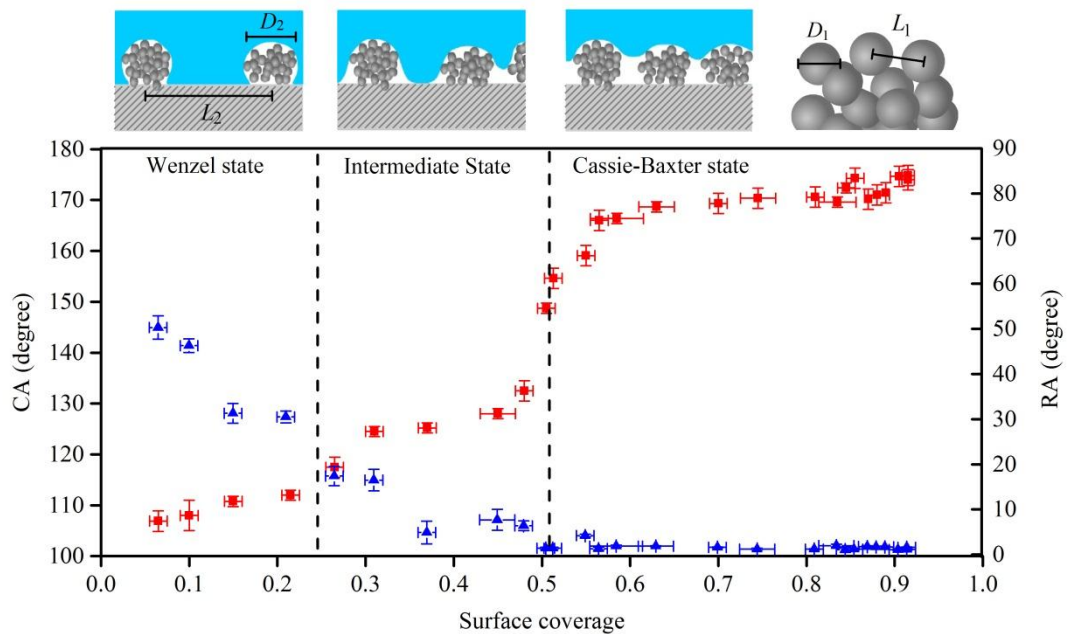
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิว กับเวลาที่ใช้ในการพ่นที่ความเข้มข้นต่างๆ



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างมุมกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิว กับเวลาที่ใช้ในการพ่นที่ความเข้มข้นต่างๆ

จากผลการทดลองแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวและเวลาที่ใช้ในการพ่น ที่ความเข้มข้นต่างๆ จะเห็นได้จากรูปที่ 4.9 พบว่ามุมสัมผัสที่ความเข้มข้น 0.005% ซึ่งเป็นความเข้มข้นน้อยสุดที่ใช้ในการทดลอง ค่ามุมสัมผัสที่น้อยสุดที่ $106^{\circ} \pm 2$ เวลาในการพ่นสารอยู่ที่ 30 วินาทีซึ่งเป็นเวลาและความเข้มข้นน้อยสุด (0.005% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) มุมสัมผัสบนพื้นผิวเรียบที่มีฟังก์ชันของโมเลกุล POTS/DTDS มีมุมสัมผัส $106^{\circ} \pm 2$ ซึ่งเป็นมุมสัมผัสที่มาก

ที่สุดของผิวเรียบ อย่างไรก็ตามค่ามุมสัมผัสโดยรวมเพิ่มขึ้นเรื่อยๆตามเวลาในการพ่นเพิ่มขึ้นและความเข้มข้นของอนุภาคสูงขึ้นทำให้อนุภาคมีความหนาแน่นมากขึ้น และที่ความเข้มข้นสูงกว่า 0.05% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร มุมสัมผัสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจากมุมสัมผัสเริ่มต้นจนถึงมุมสัมผัสสูงสุดที่มากกว่า $173^{\circ} \pm 2$ นอกจากนี้พบว่ามุมกึ่งจะลดลงเรื่อยๆเมื่อใช้เวลาในการพ่นนานขึ้นดังรูปที่ 4.10 และมีการลดลงอย่างรวดเร็วที่ความเข้มข้นสูงโดยมีมุมกึ่งเท่ากับ $2 \pm 1^{\circ}$ ที่ระยะเวลาในการพ่นน้อย ในการตรวจสอบคุณสมบัติของพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (เช่น มุมสัมผัสมากกว่า 150° และมุมกึ่งน้อยกว่า 10°) ใช้เวลาในการพ่นไม่เกิน 1 นาทีและที่ความเข้มข้นของอนุภาคซิลิกามากกว่า 0.05% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ก็เพียงพอสำหรับพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่ดี ทำให้การพ่นทั้ง 3 กระบวนการใช้เวลาเพียงไม่กี่นาที และมีแนวโน้มสำหรับกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรม



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัส มุมกึ่งและจำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ ภาพด้านบนเรียงจากซ้ายไปขวาแสดงการเปลี่ยนสถานะการเปียกจาก Wenzel ไปเป็น Cassie-Baxter โดยความขรุขระของพื้นผิว 2 ระดับสามารถพิจารณาจาก D_1, D_2 และ L_1, L_2 ซึ่งเป็นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและระยะห่างระหว่างอนุภาคซิลิกาขนาดปฐมภูมิและทุติยภูมิตามลำดับ

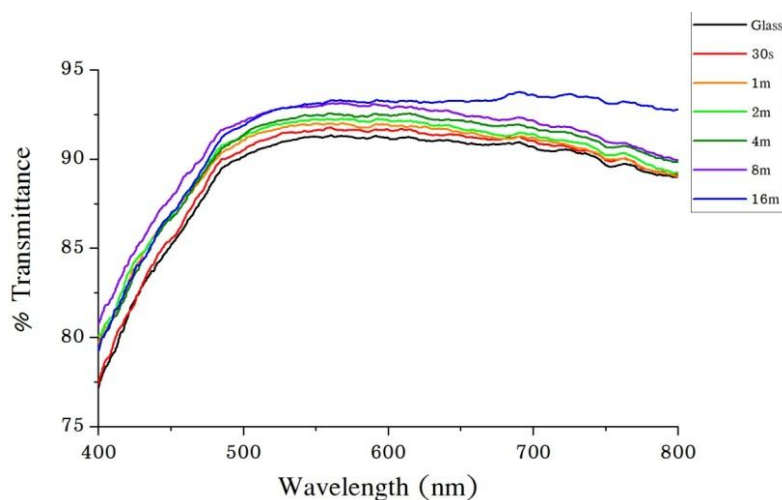
4.5 ผลของการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของฟิล์ม

4.5.1 สมบัติการส่องผ่านของแสง (Light transmission properties)

ความใสของพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดเป็นคุณสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งที่สามารถประยุกต์ใช้งานทางด้านแสงได้หลายประเภท เมื่อแสงตกกระทบผิววัสดุจะเกิดสมบัติของแสงต่างๆ เช่น การสะท้อน การดูดกลืน การส่องผ่าน สำหรับค่าการส่องผ่านของแสงมีความสัมพันธ์กับสมการการดูดกลืนแสงและความหนาของฟิล์มที่เคลือบบนพื้นผิวจากการรวมกันของกฎเบียร์แลมเบิร์ต (Beer-Lambert's law) ดังสมการต่อไปนี้

$$A = -\ln T = \mu x \quad (4.1)$$

สมการข้างต้นกล่าวถึง ความสัมพันธ์ระหว่างการดูดกลืนที่แปรผกผันกับการส่องผ่านแสง โดยที่ μ เป็นสัมประสิทธิ์การดูดกลืนของฟิล์มและ x ความหนาของฟิล์ม (Bengtson, 2010) รูปที่ 4.12 แสดงสเปกตรัมการส่องผ่านแสงของพื้นผิวที่เคลือบบนแก้ว โดยใช้แก้วเปล่าเป็นข้อมูลในการอ้างอิงซึ่งแก้วเปล่ามีค่าการส่องผ่านสูงแสดงด้วยเส้นตรงสีดำ ความขรุขระบนพื้นผิวทำให้ค่าการส่องผ่านแสงต่ำกว่าเมื่อเทียบกับแก้วเปล่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อเพิ่มเวลาในการพ่น ความขรุขระบนพื้นผิวมีความหนาแน่นสูงขึ้นมีแนวโน้มที่จะเพิ่มการส่องผ่านแสงเล็กน้อย ในกรณีนี้สังเกตได้ว่าการกระเจิงของแสงไม่มีผลต่อพื้นผิวที่ควบคุมความหนาน้อยกว่า 400 นาโนเมตร



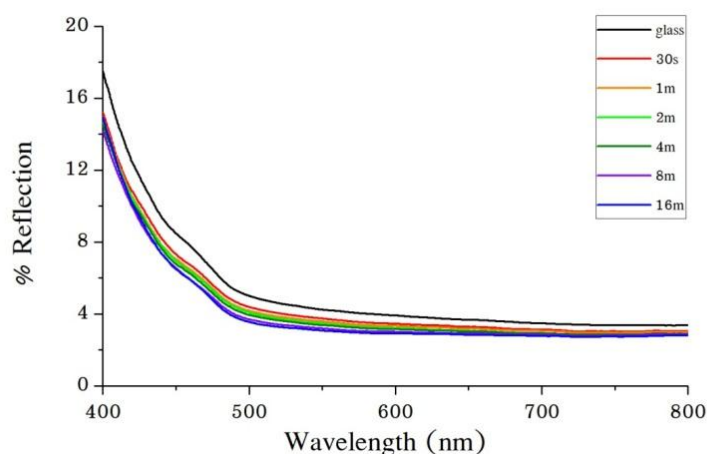
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงและความยาวคลื่นในช่วง 400–800 nm

4.5.2 การสะท้อนแสงของฟิล์ม (Reflection)

สมบัติการส่องผ่านแสงที่ดีขึ้นทำให้สมบัติการสะท้อนของแสงลดลงแสดงจากรูปที่ 4.13 ในทางกลับกันแสงที่ส่องผ่านพื้นผิวสูงทำให้เกิดการสูญเสียการสะท้อนแสงน้อยลง การป้องกันการสะท้อนของแสงเกี่ยวข้องกับสเปกตรัมการส่องผ่านของแสง โดยที่การสะท้อนแสงลดลงความหนาแน่นของอนุภาคบนพื้นผิวสูงขึ้น จากสมการการสะท้อนแสง Fresnel ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า สมบัติป้องกันการสะท้อนของฟิล์มบางบนแก้วสไลด์และควบคุมความหนาของฟิล์มได้ เช่น $d = m\lambda/4$ ในกรณีที่ m เป็นจำนวนเต็มคี่และดัชนีหักเหของฟิล์มที่เหมาะสมประมาณ $n_{film} = 1.22$ ซึ่งดัชนีหักเหไม่มีในวัสดุที่เป็นสารเนื้อเดียวกัน (Walheim *et al.*, 1999) ในที่นี้ อนุภาคซิลิกาบนพื้นผิวและช่องว่างระหว่างอากาศกับอนุภาคซิลิกาเมื่อรวมกันแล้วทำให้เกิดความขรุขระบนพื้นผิวและมีบทบาทสำคัญในการลดดัชนีหักเหของฟิล์มที่เหมาะสมได้จากสมการต่อไปนี้ (Maurin *et al.*, 2015)

$$n_{film} = [fn_1^2 + (1-f)n_2^2]^{1/2} \quad (4.2)$$

สมการข้างต้นกล่าวถึง สภาพยอมรับได้สัมพัทธ์เฉลี่ย $\varepsilon = \sqrt{n}$ ของวัสดุผสม โดยที่ f สัดส่วนของวัสดุที่ต่างชนิดกันบนพื้นผิว ในขณะที่ $n_1 = 1.5$ และ $n_2 = 1.0$ เป็นดัชนีหักเหของซิลิกาและอากาศตามลำดับ ดังนั้นดัชนีหักเหของฟิล์มที่ไม่ใช่สารเนื้อเดียวกันจะอยู่ในช่วง 1.0–1.5 ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอนุภาคอาจทำให้ป้องกันการสะท้อนของแสงได้บางส่วน และตัวอย่างของพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสแสดงในรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การสะท้อนของแสงและความยาวคลื่นในช่วง 400–800 nm



รูปที่ 4.14 แสดงพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดและมีความใส

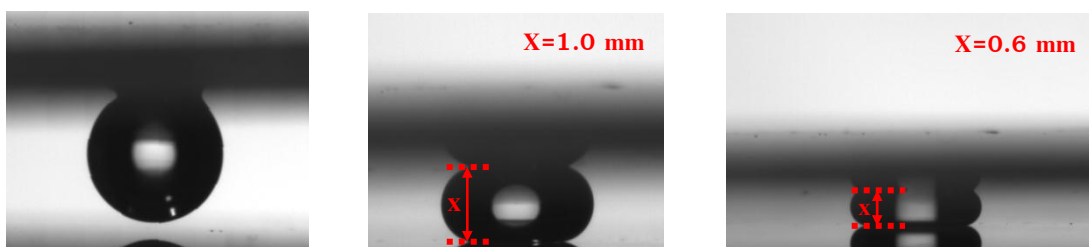
4.6 ผลการทดสอบความเสถียรของสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (Stability of the Superhydrophobic Properties)

4.6.1 ผลของความดันจากภายนอก (against external pressure)

ปัญหาที่สำคัญของการสร้างพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสคือความคงทนและระยะเวลาในการใช้งาน การทดสอบความเสถียรของพื้นผิวที่มีสมบัตินี้จากความดันภายนอกจากการทดลองหยดน้ำบนพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำจากการทดลองของ (Kwon *et al.*, 2009; Gnanappa *et al.*, 2012) เมื่อบีบอัดความดันระหว่างหยดน้ำด้านนอกและด้านในต่างกัน (ΔP) โดยขึ้นอยู่กับระยะห่างระหว่างผิวทั้งสอง (x) สามารถอธิบายจากสมการ Laplace ต่อไปนี้

$$\Delta P = \gamma(\cos \theta_t + \cos \theta_b)/x, \text{ for } x \ll R, \quad (4.3)$$

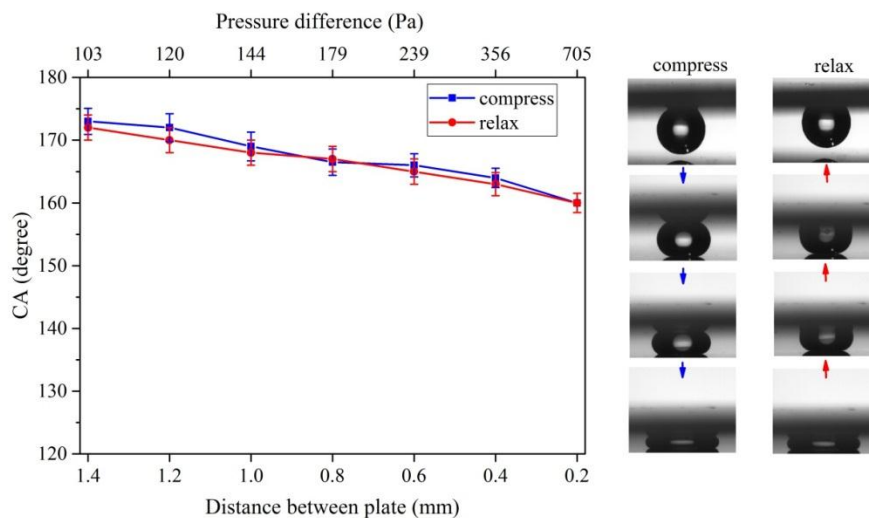
โดยที่ θ_t และ θ_b คือมุมสัมผัสพื้นผิวด้านบนและด้านล่างตามลำดับ γ คือความตึงผิวของของเหลว และ R คือรัศมีของหยดน้ำ



รูปที่ 4.15 แสดงการทดสอบผลของความดันจากภายนอก โดยการลดระยะห่างระหว่างพื้นผิวทั้งสอง

จากรูปที่ 4.15 (ซ้าย) มุมสัมผัสเริ่มต้นของหยดน้ำ 10 ไมโครลิตร บนพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ ($\theta_t = 148^\circ$) และค่อยๆลดระยะห่างกับพื้นผิวด้านล่างที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีมุมสัมผัสเริ่มต้น

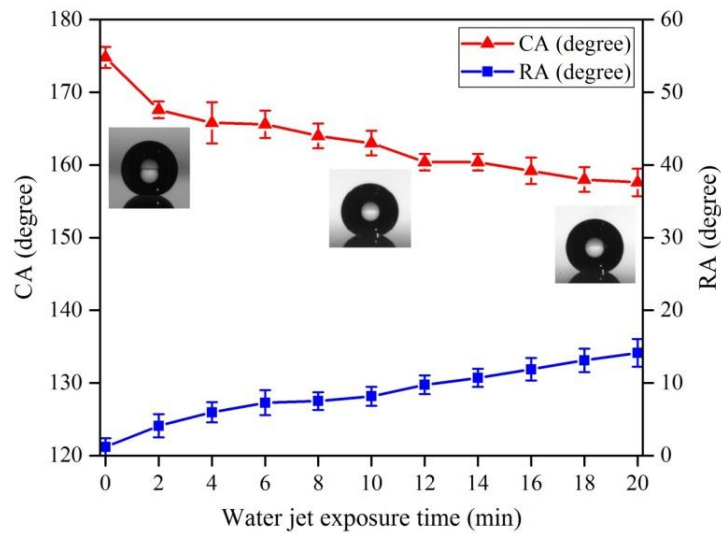
($\theta_b = 173^\circ$) ระยะห่างน้อยสุดที่ทดลอง $x = 0.2$ มิลลิเมตร ซึ่งเท่ากับผลต่างของความดัน ($\Delta P = 650.7 \text{ Pa}$ พบว่ามุมสัมผัสที่ผิวด้านล่างลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับแรงดันที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามแรงดันสูงสุดที่ 650.7 Pa (เมื่อเทียบกับแรงอัดของหยดน้ำต่อพื้นผิวด้านล่าง) มุมสัมผัสมีขนาดใหญ่กว่า 150° ตามแสดงในรูปที่ 4.16 ซึ่งสามารถรักษาสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวด และแสดงให้เห็นว่าเสถียรภาพของพื้นผิวไม่เปียกน้ำแบบ Cassie-Baxter ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับความดันจากภายนอก



รูปที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัสและระยะห่างระหว่างผิวทั้งสอง

4.6.2 ผลของการสร้างรอยขีดข่วนด้วยการฉีดพ่นน้ำ (water jet abrasion)

ผลการทดสอบความคงทนของพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดด้วยการสร้างรอยขีดข่วนจากการฉีดพ่นด้วยน้ำเป็นปัจจัยสำคัญเพราะสามารถนำไปใช้งานภายนอกอาคารได้เมื่อมีฝนตก ผลการฉีดพ่นด้วยน้ำใช้ในการทดสอบความแข็งแรงของพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวด ทดสอบจากการปล่อยน้ำให้สัมผัสพื้นผิวโดยพื้นผิวทำมุมกับแนวระดับ 45° เส้นผ่านศูนย์กลางของกระแสน้ำประมาณ 0.5 เซนติเมตรด้วยความเร็วคงที่ 2.5 เมตรต่อวินาที โดยคำนวณจากการวัดอัตราการไหลของปริมาตรในเวลาที่แตกต่างกัน วัดมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.17



รูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัส มุมกลับและเวลาในการปล่อยน้ำให้สัมผัสพื้นผิว

จากรูปที่ 4.17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัส มุมกลับและเวลาในการปล่อยน้ำให้สัมผัสกับพื้นผิว พบว่ามุมสัมผัสลดลงเล็กน้อยและมุมกลับมีค่าเพิ่มขึ้น การปล่อยน้ำประมาณ 12 นาทีทำให้สมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดเริ่มน้อยลงเพราะมุมกลับมีค่าสูงกว่า 10° แม้ว่ามุมสัมผัสยังมากกว่า 150° สามารถสรุปได้ว่าการสร้างรอยขีดข่วนบนพื้นผิวที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดคุณสมบัติของพื้นผิวมีความเสียหายในระดับหนึ่ง เนื่องจากการทดสอบด้วยการฉีดพ่นด้วยน้ำเปรียบเสมือนฝนที่ตกลงกระทบพื้นผิว โดยทั่วไปความเร็วของฝนที่ตกในเขตร้อนประมาณ $v_{rain} = 7 - 9$ เมตรต่อวินาที เส้นผ่านศูนย์กลางสูงสุด 4-5 มิลลิเมตร ความถี่ขณะกระทบพื้น $f_{rain} = 108$ หยดต่อวินาทีต่อตารางเมตร (Zhang et al., 2014) เพื่อจำลองผลกระทบของการปล่อยน้ำเนื่องจากฝนตกหนัก สามารถคำนวณหาความถี่ที่เท่ากันขณะกระทบพื้นต่อพื้นที่ที่ได้รับแรงกระทบ จากอัตราส่วนของความเร็วในการตกและปริมาตรของหยดน้ำฝนทรงกลม $f_{jet} = v_{jet}/V_{drop}$ โดยหน่วยทุกพารามิเตอร์เป็น หยดต่อวินาทีต่อตารางเมตร ความถี่ในการกระทบพื้นเป็นสัดส่วนกับมวลของน้ำที่กระทบพื้นผิวในเวลาเท่ากัน ดังนั้นผลกระทบจากเวลาฝนที่ตกสามารถเปรียบเทียบได้จากเวลาของการปล่อยน้ำกระทบพื้นผิว จากสมการความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$t_{rain} = \frac{f_{jet} v_{jet} t_{jet}}{f_{rain} v_{rain}} = \frac{v_{jet}^2 t_{jet}}{f_{rain} v_{rain} V_{drop}} \quad (4.4)$$

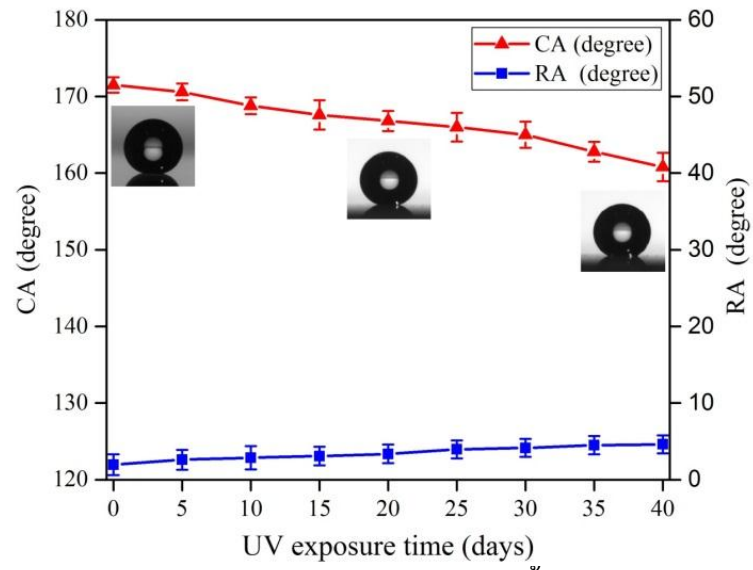
จากการวิเคราะห์ข้างต้น พบว่าระยะเวลาของการปล่อยน้ำกระทบพื้นผิว $t_{jet} = 12$ ชั่วโมงสามารถเปรียบเทียบกับพายุฝนฟ้าคะนองได้ในระยะเวลา $t_{rain} = 1.96 \times 10^4$ ชั่วโมงหรือประมาณ 2.24 ปีของฝนที่ตกต่อเนื่อง

4.6.3 ผลของการอาบด้วยรังสียูวี (UV radiation)

ผลการศึกษาสมบัติความทนทานต่อรังสียูวีของพื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส การสลายตัวที่รวดเร็วเมื่อได้รับรังสียูวีภายใต้ความเข้มของรังสีอัลตราไวโอเล็ตสูงถึง 400 วัตต์ต่อตารางเมตร ที่สร้างขึ้นจากหลอด LED ในช่วงความยาวคลื่น 345–400 นาโนเมตร ความยาวคลื่นที่เลือกอยู่ใน UVA ซึ่งเป็นยูวีที่อุดมสมบูรณ์ที่สุดคิดเป็น 95% ของพลังงานรังสียูวีที่ไปถึงผิวโลก (Kevin et al., 1996) ผลการทดสอบการอาบรังสียูวีต่อพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดวิเคราะห์โดยวัดจากมุมสัมผัสและมุมกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิวในช่วงเวลาต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.18 แสดงให้เห็นถึงผลกระทบต่อสมบัติของพื้นผิวที่ระยะเวลาในการอาบรังสียูวีที่นานขึ้น ในความเป็นจริงพื้นผิวมีความทนทานสูงมากเมื่อเทียบกับความเสียหายจากการฉายรังสียูวี และยังคงรักษาสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดด้วยมุมสัมผัสที่มากกว่า 160° และมุมกลิ้งที่น้อยกว่า 10° ในระยะเวลาที่อาบยูวี 40 วัน เนื่องจากอัตราการย่อยสลายของอนุภาคของฟิล์มมีความสัมพันธ์กับความเข้มของรังสียูวี (Kisch and Bahnemann 2015) ดังนั้นสามารถเลียนแบบผลการสลายตัวของรังสียูวีในห้องปฏิบัติการเพื่อหาที่ได้รับแสงแดด

$$t_{sun} = \frac{I_{LED} t_{LED}}{I_{sun}} \quad (4.5)$$

การใช้ความเข้มของ UVA ในเขตร้อนจากดวงอาทิตย์ในช่วงเวลาสูงสุดอยู่ที่ 46 วัตต์ต่อตารางเมตร (Pinedo et al., 2006) ระยะเวลาในการอาบยูวี 40 วันในการทดลองเท่ากับ 347.8 วัน หรือประมาณ 1.90 ปีเป็นเวลาที่ได้รับรังสียูวีจากดวงอาทิตย์ เสถียรภาพของสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่ต่อต้านรังสี UVA และเชื่อว่าอนุภาคซิลิกาเป็นวัสดุที่ไม่สามารถย่อยด้วยรังสี UV ได้ และสารประกอบ FAS ยังต่อต้านรังสียูวีได้ดี



รูปที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมสัมผัส มุมกลิ้งและเวลาในการอาบรังสียูวี

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากผลการสังเคราะห์พื้นผิวที่มีความขรุขระระดับนาโนระหว่างพอลิเมอร์และอนุภาคซิลิกาที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวดและมีความใสด้วยเทคนิคการจัดเรียงตัวเองที่ละชั้นโดยอาศัยการพ่นสเปรย์เป็นวิธีที่เรียบง่ายและรวดเร็ว โดยใช้พื้นผิวที่ประกอบด้วย ชั้นของพอลิอิเล็กโทรไลต์ประจุบวกของ PDDA ชั้นของพุ่มซิลิกาซึ่งมีประจุลบ และตามด้วยชั้นของ POTS/DTDS ที่สังเคราะห์จากเทคนิคการพ่นไอออนเคมี พบว่ากระบวนการเคลือบทั้งหมดนี้ใช้เวลาประมาณ 10 นาที เมื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่ที่ความเข้มข้น 0.005% 0.005% 0.5% และ 5% ในเวลาพ่นอนุภาคซิลิกาต่างๆ เวลาในการพ่นซิลิกาเพิ่มขึ้นจำนวนอนุภาคหนาแน่นขึ้นและที่ความเข้มข้น 5% เวลาในการพ่น 30 วินาทีซึ่งเป็นเวลาน้อยที่สุดในการทดลองอนุภาคเกาะทั่วพื้นผิวอย่างหนาแน่นโดยปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่สูงสุดประมาณ 95% และเมื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติการเปียกของพื้นผิวมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวสูงถึง $173 \pm 2^\circ$ และมุมกลิ้ง $2 \pm 1^\circ$ ลักษณะพื้นผิววิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) อนุภาคมีการกระจายตัวอย่างหนาแน่นทั่วพื้นผิวและมีความขรุขระในระดับนาโน และภาคตัดขวางแสดงความหนาของฟิล์มประมาณ 200–400 นาโนเมตรซึ่งเกิดจากอนุภาคซิลิกา และผลการวิเคราะห์สมบัติของแสงด้วยเทคนิค UV-VIS spectroscopy พบว่าพื้นผิวช่วยเพิ่มการส่องผ่านของแสงอยู่ที่ประมาณ 90% เมื่อเทียบกับแก้วเปล่าซึ่งมีค่าประมาณ 88% นอกจากนี้พื้นผิวมีสมบัติต้านการสะท้อนของแสง (anti reflection) ทำให้ค่าการสะท้อนของแสงที่น้อยลงอยู่ที่ประมาณ 4% กระบวนการเคลือบทุกขั้นตอนมีความง่ายและรวดเร็วโดยสามารถใช้ในการผลิตพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใสในเวลาไม่เกิน 10 นาที นอกจากนี้ผิวเคลือบมีความคงทนที่ยอมรับได้โดยทดสอบจากผลของความดันจากภายนอก (external pressure) โดยพื้นผิวยังคงสภาพความไม่ชอบน้ำยิ่งยวดได้ที่แรงดัน 650.7 Pa เมื่อทดสอบความคงทนต่อการกัดเซาะด้วยกระแสน้ำ (water jet abrasion) ความเร็ว 2.5 เมตรต่อวินาทีเป็นเวลา 12 นาที หรือเทียบได้กับพายุฝนฟ้าคะนองประมาณ 2.24 ปี มุมสัมผัสของพื้นผิวยังมากกว่า 150° และทดสอบความทนทานต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV radiation) ที่ความเข้ม 400 วัตต์ต่อตารางเมตรเป็นเวลา 40 วัน หรือเทียบเท่ากับการได้รับรังสีจากดวงอาทิตย์ประมาณ 1.90 ปี แต่พื้นผิวก็ยังคงสมบัติไม่ชอบน้ำยิ่งยวด จากการทดลองความทนทานต่อสิ่งกระตุ้นภายนอกพบว่าพื้นผิวมีความเสถียรซึ่งเป็นประโยชน์เป็นอย่างมากในการใช้งานจริงภายนอกอาคาร

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการศึกษาปัจจัยของกระบวนการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดที่มีความใส เช่น pH ของสารละลาย ชนิดของอนุภาค
2. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการสังเคราะห์พื้นผิวไม่ชอบน้ำยิ่งยวดบนวัสดุจำพวกพลาสติกที่มีขายในท้องตลาด เพื่อนำมาประยุกต์ใช้งานในชีวิตประจำวัน
3. ควรมีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการเพิ่มความคงทนของพื้นผิว เพื่อการใช้งานในระยะยาว

บรรณานุกรม

- สถาบันนวัตกรรมและพัฒนากระบวนการเรียนรู้ มหาวิทยาลัยมหิดล. 2556. นาโนเทคโนโลยี. [ออนไลน์] เข้าถึงจาก : <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-6.html> (สืบค้นเมื่อวันที่ 10 กรกฎาคม 2556)
- จุฑารัตน์ อาชวรัตน์ถาวร. 2548. กระบวนการโซลเจล. กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. [ออนไลน์] เข้าถึงจาก : <http://www.dpim.go.th> (สืบค้นเมื่อวันที่ 18 มิถุนายน 2560)
- Amigoni, S., de Givenchy, E. T., Dufay, M. and Guittard, F. (2009). Covalent Layer-by-Layer Assembled Superhydrophobic Organic-Inorganic Hybrid Films. *Langmuir*, **25**(18): 11073-11077.
- Aoythip, J., Nantakan, M. and Chalongrat, D. (2016) Extreme Wetting Multiscale Nano-/Microstructured Surfaces for Viscoelastic Liquid Repellence. *Journal of Nanomaterials*, **13**.
- Aytug, T., Lupini, A. R., Jellison, G. E., Joshi, P. C., Ivanov, I. H., Liu, T., Wang, P., Menon, R., Trejo, R. M., Lara-Curzio, E., Hunter, S. R., Simpson, J. T., Paranthaman, M. P. and Christen, D. K. (2015). Monolithic graded-refractive-index glass-based antireflective coatings: broadband/omnidirectional light harvesting and self-cleaning characteristics. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**: 5440-9.
- Bayer, I. (2017). On the Durability and Wear Resistance of Transparent Superhydrophobic Coatings. *Coatings*, **7**: 12.
- Bhushan, B., Jung, Y. C. and Koch, K. (2009). Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **367**: 1631.

- Bhushan, B., Nosonovsky, M. and Chae, J. Y. (2007). Towards optimization of patterned superhydrophobic surfaces. *Journal of The Royal Society Interface*, **4**: 643–8.
- Bittoun, E. and Marmur, A. (2012). The Role of Multiscale Roughness in the Lotus Effect: Is It Essential for Super-Hydrophobicity?. *Langmuir*, **28**: 13933–42.
- Bormashenko, E., Grynyov, R., Chaniel, G., Taitelbaum, H. and Bormashenko, Y. (2013). Robust technique allowing manufacturing superoleophobic surfaces. *Applied Surface Science*, **270**: 98–103.
- Bravo, J., Zhin, L., Wu, Z. Z., Cohen, R. E. and Rubner, M. F. (2007). Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. *Langmuir*, **23**: 7293–7298.
- Brown, P. S. and Bhushan, B. (2015). Mechanically durable, superoleophobic coatings prepared by layer-by-layer technique for anti-smudge and oil-water separation. *Scientific Reports*, **5**: 8701.
- Bushnan, B. (2010). *Springer Handbook of Nanotechnology*, (New York: Springer).
- Cao, L. L. and Gao, D. (2010). Transparent superhydrophobic and highly oleophobic coatings. *Faraday Discuss.*, **146**: 57–65.
- Carosio, F., Blasio, A. D., Cuttica, F., Alongi, J., Frache, A. and Malucelli, G. (2013). Flame Retardancy of Polyester Fabrics Treated by Spray-Assisted. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**: 9544–9550.
- Chhatre, S. S., Choi, W., Tuteja, A., Park, K. C., Mabry, J. M., McKinley, G. H. and Cohen, R. E. (2010). Scale Dependence of Omniphobic Mesh Surface. *Langmuir*, **26**(6): 4027–4035.
- Cho, K. L., Liaw, I. I., Wu, A. H. F. and Lamb, R. N. (2010). Influence of Roughness on a Transparent Superhydrophobic Coating. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**: 11228–33.

- de Gennes, P.G. (1985). Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, **57**(3): 827–863.
- Deng, M., Kumbar, S. G., Nair, L. S., Weikel, A. L., Allcock, H. R. and Laurencin, C. T. (2011). Biomimetic Structures: Biological Implications of Dipeptide-Substituted Polyphosphazene-Polyester Blend Nanofiber Matrices for Load-Bearing Bone Regeneration. *Adv. Funct. Mater.*, **21**(14): 2641–2651.
- Ebert, D. and Bhushan, B. (2016). Transparent, superhydrophobic, and wear-resistant surfaces using deep reactive ion etching on PDMS substrate. *Journal of Colloid and Interface Science*, **481**: 82–90
- Feng, J., Tuominen, M. T. and Rothstein, J. P. (2011). Hierarchical Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Dual-Scale Electron-Beam-Lithography with Well-Ordered Secondary Nanostructures. *Adv. Funct. Mater.*, **20**: 1–8
- Gao, Y., Gereige, I., El Labban, A., Cha, D., Isimjan, T. T. and Beaujuge, P. M. (2014). Highly Transparent and UV-Resistant Superhydrophobic SiO₂-Coated ZnO Nanorod Arrays. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**: 2219–23
- Ge, D., Yang, L., Zhang, Y., Rahmawan, Y. and Yang, S. (2014). Transparent and Superamphiphobic Surfaces from One-Step Spray Coating of Stringed Silica Nanoparticle/Sol Solutions. **31**: 763–70.
- Gnanappa, A. K., Papageorgiou, D. P., Gogolides, E., Tserepi, A., Papathanasiou, A. G. and Boudouvis, A. G. (2012). Hierarchical, Plasma Nanotextured, Robust Superamphiphobic Polymeric Surfaces Structurally Stabilized Through a Wetting-drying Cycle. **9**: 304–15.
- Gwon, H. J., Park, Y., Moon, C. W., Nahm, S., Yoon, S.-J., Kim, S. Y. and Jang, H. W. (2014). Superhydrophobic and antireflective nanograss-coated glass for high performance solar cells. *Nano Research*, **7**: 670–8.

- Han, D. and Moon, S. Y. (2015). Rapid Formation of Transparent Superhydrophobic Film on Glasses by He/CH₄/C₄F₈ Plasma Deposition at Atmospheric Pressure. *Plasma Process. Polym.*, **12**: 172–179
- Hansen, W. R. and Autumn, K. (2005). Evidence for self-cleaning in gecko setae. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **102**: 385–389.
- Hare, F. F., Shafrin F. G. and Zisman W. A. (1954). Properties of Films of Adsorbed Fluorinated Acids. *The journal of Physical Chemistry*, **58** : 236–239.
- Helmer, D., Keller, N., Kotz, F., Stolz, F., Greiner, C., Nargang, T. M., Sachsenheimer, K. and Rapp, B. E. (2017). Transparent, abrasion-insensitive superhydrophobic coatings for real-world applications. *7*: 15078.
- Hong D. (2014). Mussel-inspired, perfluorinated polydopamine for self-cleaning coating on various substrates. *Chem. Commun*, **50**: 11649–11652.
- Hong, L. and Pan, T. (2010). Photopatternable Superhydrophobic Nanocomposites for Microfabrication. *Journal of Microelectromechanical Systems*, **19**(12): 246–253
- Huang, W. H. and Lin, C. S. (2014). Robust superhydrophobic transparent coatings fabricated by a low-temperature sol-gel process. *Applied Surface Science*, **305**: 702–709.
- Huang, W. H., Jian, S. Y., Lin, K. C. and Lin, C. S. (2014). A Durable Transparent Superhydrophobic Surface Fabricated with Non-fluorinated Material by Sol-gel Spray Coating. *Journal of C. C. I. T.*, **43**(2): 89–98.
- Hwang, H. S., Kim, N. H., Lee, S. G., Lee, D. Y., Cho, K. and Park, I. (2011) Facile Fabrication of Transparent Superhydrophobic Surfaces by Spray Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**: 2179–83.

- Im, M., Im, H., Lee, J. H., Yoon, J. B. and Choi, Y. K. (2010). A robust superhydrophobic and superoleophobic surface with inverse-trapezoidal microstructures on a large transparent flexible substrate. *Soft Matter*, **6**(7): 1401–1404.
- Irzh, A., Ghindes, L. and Gedanken, A. (2011). Rapid Deposition of Transparent Super-Hydrophobic Layers on Various Surfaces Using Microwave Plasma. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **3**: 4566–72.
- Jiang, Z., Fang, S., Wang, C., Wang, H. and Ji, C. (2016). Durable polyorganosiloxane superhydrophobic structure by sol-gel and heat treatment method. *Applied Surface Science*, **390**: 993–1001.
- Jung, Y. C. and Bhushan, B. (2006). Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. *Nanotechnology*, **17**: 4970–4980.
- Jung, Y. C. and Bhushan, B. (2009). Mechanically durable carbon nanotube-composite hierarchial structure with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag. *ACS Nano*, **3**(12): 4155–4163.
- Karunakaran, R.G., Lu, C.H., Zhang, Z.H. and Yang, S. (2011). Highly Transparent Superhydrophobic Surface from the Coassembly of nanoparticles. *Langmuir*, **27**(8): 4594–4602.
- Kato, S. and Sato, A. (2012). Micro/nanotextured coating fabricated by UV curing-induced phase separation: creation of superhydrophobic surface. *J. Mater. Chem.*, **22**: 8613–8621.
- Kerker, M. (1969). The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation. *Physical Chemistry: A Series of Monographs*, **16**: 688.

- Kern, W. (1990). The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *J. Electrochem. Soc.*, **137**(6): 1887–1892.
- Kevin, C. F., Mark, F. N., Juan, R.-A., and Marie, L. (1996). *Annals of Pharmacotherapy*, **30**: 662.
- Kim, M., Kim, K., Lee, N. J., Shin, K. and Kim, Y. S. (2007). A simple fabrication route to highly transparent superhydrophobic surface with a poly(dimethylsiloxane) coated flexible mold. *Chem. Commun.*, 2237–2239.
- Kisch, H. and Bahnemann, D. (2015). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**: 1907.
- Kwon, Y., Patankar N., Choi, J. and Lee, J. (2009). *Langmuir* **25**: 6129.
- Kwon, Y., Patankar, N., Choi, J. and Lee, J. (2009). Design of Surface Hierarchy for Extreme Hydrophobicity. *Langmuir*, **25**: 6129–36.
- Lee, S. G., Ham, D. S., Lee, D. Y., Bong, H. and Cho, K. (2013). Transparent Superhydrophobic/Translucent Superamphiphobic Coatings Based on Silica-Fluoropolymer Hybrid Nanoparticles. *Langmuir*, **29**: 15051–15057.
- Li, J., Huang, Z., Wang, F., Yan, X. and Wei, Y. (2015). One-step preparation of transparent superhydrophobic coatings using atmospheric arc discharge. *Applied Physics Letters*, **107**: 051603.
- Li, X.-M., Reinhoudt, D. and Crego-Calama, M. (2007). What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*, **36**: 1350–68.
- Li, Y., Liu, F. and Sun, J. (2009). A facile layer-by-layer deposition process for the fabrication of highly transparent superhydrophobic coatings. *Chem. Commun.*, 2730–2732.

- Li, Y., Men, X., Zhu, X., Ge, B., Chu, F. and Zhang, Z. (2016). One-step spraying to fabricate nonfluorinated superhydrophobic coatings with high transparent. *Journal of Materials Science*, **51**: 2411–2419.
- Li, Y., Wang, X. and Sun, J. (2012). Layer-by-layer assembly for rapid fabrication of thick polymeric films. *Chemical Society Reviews*, **41**: 5998–6009.
- Li, Y., Yang, Q., Li, M. and Song, Y. (2016). Rate-dependent interface capture beyond the coffee-ring effect. *6*: 24628.
- Ling, X. Y., Phang, I. Y., Vancso, G. J., Huskens, J. and Reinhoudt, D. N. (2009). Stable and Transparent superhydrophobic nanoparticle films. *Langmuir*, **25**: 3260–3263.
- Liu, C. J., Bonaccorso, E., Sokuler, M., Auernhammer, G. K., & Butt, H. J. (2010). Dynamic Wetting of Polyisoprene Melts: Influence of the End Group. *Langmuir*, **26**(4): 2544–2549.
- Mahadik, S. A., Mahadik, D. B., Kavale, M. S., Parale, V. G., Wagh, P. B., Barshilia, H. C., Gupta, S. C., Hegde, N. D. and Rao, A. V. (2012). Thermally stable and transparent superhydrophobic sol-gel coatings by spray method. *J Sol-Gel Sci Technol*, **63**: 580.
- Majumder, M., Rendall, C. S., Eukel, J. A., Wang, J. Y. L., Behabtu, N., Pint, C. L., Liu, T-Y., Orbaek, A. W., Mirri, F., Nam, J., Barron, A. R., Hauge, R. H., Schmidt, H. K. and Pasquali, M. (2012). Overcoming the “Coffee-Stain” Effect by Compositional Marangoni-Flow-Assisted Drop-Drying. *The Journal of Physical Chemistry B*, **116**: 6536–42.
- Manca, M., Cannavale, A., De Marco, L., Aricò, A. S., Cingolani, R. and Gigli, G. (2009) Durable Superhydrophobic and Antireflective Surfaces by Trimethylsilanized Silica Nanoparticles-Based Sol-Gel Processing. *Langmuir*, **25**: 6357–62.

- Mandel, K., StraBer, M., Granath, T., Dembski, S. and Sextl, G. (2015) Surfactant free superparamagnetic iron oxide nanoparticles for stable ferrofluids in physiological solutions. *Chem. Commun*, **51**: 2863–2866.
- Martin, S. and Bhushan, B. (2017). Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly(dimethylsiloxane) (PDMS) surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **488**: 118–126.
- Mates, J. E., Ibrahim, R., Vera, A., Guggenheim, S., Qin, J., Calewatts, D., Waldroup, D. E. and Megaridis, C. M. (2016). Environmentally-safe and transparent superhydrophobic coatings. *Green Chemistry*, **18**: 2185–92.
- Maurin, I., Moufarej, E. Lalot, A. and Bloch, D. (2015). *Journal of the Optical Society of America B*, **32**: 1761.
- Michael, N. and Bhushan, B. (2007). Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable. Nanoscale imaging and metrology of devices and innovative materials Proceedings of the European Materials Research Society 2006 symposium F, **84**: 382–6.
- Ming, W., Wu, D., van Benthem, R. and de With, G. (2005). Superhydrophobic Films from Raspberry-like Particles. *Nano Letters*, **5**: 2298–301
- Mulhearn, W. D., Kim, D. D., Gu, Y. and Lee, D. (2012). Facilitated transports enhances spray layer-by-layer assembly of oppositely charged nanoparticles. *Soft Matter*, **8**: 10419–10427.
- Nagappan, S., Park, J. J., Park, S. S. and Ha, C. S. (2014). Preparation of superhydrophobic and transparent micro-nano hybrid coatings from polymethylhydroxysiloxane and silica ormosil aerogels. *Nano Convergence*, **1**(30) : 1–10.

- Nakajima, A., Abe, K., Hashimoto, K. and Watanabe, T. (2000). Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission. *Thin Solid Film*, **376**: 140-143.
- Nogueira, G. M., Banerjee, D., Cohen, R. E. and Rubner, M. F. (2011). Spray-Layer-by-Layer Assembly Can More Rapidly Produce Optical-Quality Multistack Heterostructures. *Langmuir*, **27**: 7860-7867.
- Nogueira, G. M., Banerjee, D., Cohen, R. E. and Rubner, M. F. (2011). Spray-Layer-by-Layer Assembly Can More Rapidly Produce Optical-Quality Multistack Heterostructures. *Langmuir*, **27**: 7860-7.
- Nosonovsky M. and Bhushan B. (2005). Roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. *Microsyst Technol*, **11**: 535-549.
- Nosonovsky, M. (2007) Multiscale Roughness and Stability of Superhydrophobic Biomimetic Interfaces. *Langmuir*, **23**: 3157-61.
- Ogawa, K., Soga, M., Takada, Y. and Nakayama, I. (1993). Development of a Transparent and Ultrahydrophobic Glass Plate. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **32**, L614. doi:10.1143/JJAP.32.L614
- Ogihara, H., Xie, J., Okagaki, J. and Saji, T. (2012). Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper : Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency. *Langmuir*, **28**(10): 4605-4608.
- Park, S. H., Kim, H. K., Yoon, S. B., Lee, C. W., Ahn, D., Lee, S. I., Roh, K. C. and Kim, K. B. (2015). Spray-Assisted Deep-Frying Process for the In Situ Spherical Assembly of Graphene for Energy-Storage Devices. *Chem.Mater*, **27**: 457-465.

- Pawar, P. G., Xing, R., Kambale, R. C., Kumar, A. M. and Liu, S. (2017). Polystyrene assisted superhydrophobic silica coatings with surface protection and self-cleaning approach. *Progress in Organic Coatings*, **105**: 235-244.
- Pinedo, J. L., Mireles, V. F. Ríos, C. M., Quirino, L. L. T. and Dávila, J. I. R. (2006). *Geofísica internacional*, **45**: 263.
- Rahmawan, Y., Xu, L. and Yang, S. (2012). Self-assembly of nanostructures towards transparent, superhydrophobic surface. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**: 2955-2969. doi:10.1039/c2ta00288d
- Rezayi, T. and Entezari, M. H. (2015). Achieving to a superhydrophobic glass with high transparency by a simple sol-gel-dip-coating method. *Surface & Coatings Technology*. **276**: 557-564.
- Rios, P. F., Dodiuk, H., Kenig, S., McCarthy, S. and Dotan, A. (2008). Durable ultra-hydrophobic surface for self-cleaning applications. *Polym. Adv. Technol.*, **19**(11): 1684-1691.
- Rosenholm, J. B. (2007). Wetting of Surface and Interface: a Conceptual Equilibrium Thermodynamic Approach. *Colloids and Interface Science Series*, **2**: 1-84.
- Rouessac, V., Ungureanu, A., Bangarda, S., Deratani, A., Lo, C-H., Wei, T-C., Lee, K-R. and Lai, J-Y. (2011). Fluorine-Free Superhydrophobic Microstructured Films Grown by PECVD. *17*: 198-203.
- Schlenoff, J. B. (2012) *Multilayer Thin Films*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA pp. 281-320.
- Schrader, M.E., Loeb, G.I. (1992). *Modern Approaches to Wettability. Theory and Applications*. New York: Plenum Press. ISBN 0-306-43985-9.

- Soeno, T., Inokuchi, K. and Shiratori, S. (2004) Ultra-water-repellent surface: fabrication of complicated structure of SiO₂ nanoparticles by electrostatic self-assembled films. Proceedings of the Seventh International Symposium on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 237: 539-43.
- Sung, C., Hearn, K., Reid, D. K., Vidyasagar, A. and Lutkenhaus, J. L. (2013). A Comparison of Thermal Transition in Dip- and Spray-Assisted Layer-by-Layer Assemblies. *Langmuir*, 29: 8907-8913.
- Teshima, K., Sugimura, H., Inoue, Y., Takai, O. and Takano, A. (2005). Transparent ultra water-repellent poly(ethylene terephthalate) substrates fabricated by oxygen plasma treatment and subsequent hydrophobic coating. *Appl. Surf. Sci.*, 244: 619-622.
- Tolga, A. and John, T S a A R L a R M T a G E J a I N I a S J P a D. (2013). Optically transparent, mechanically durable, nanostructured superhydrophobic surfaces enabled by spinodally phase-separated glass thin films. *Nanotechnology*, 24: 315602.
- Tuvshindorj, U., Yildirim, A., Ozturk, F. E. and Bayindir, M. (2014). Robust Cassie State of Wetting in Transparent Superhydrophobic Coatings. *Appl. Mater. Interfaces*, 6: 9680-9688.
- Vourdas, N., Tserepi, A. and E. Gogolides, E. (2007). Nanotextured super-hydrophobic transparent poly(methyl methacrylate) surface using high-density plasma processing. *Nanotechnology*, 18(12): 125304.
- Walheim, S., Schäffer, E., Mlynek, J. and Steiner, U. (1999). *Science*, 283: 520.
- Wang J. and Ober K. C. (1997). Self-organizing materials with low surface energy: the synthesis and solid-state properties of semifluorinated side-chain loneness. *Macromolecules*, 30: 7560-7567.
- Wang, G., Wang, H. and Guo, Z. (2013). A robust transparent and anti-fingerprint superhydrophobic film. *Chemical Communications*, 49: 7310-2.

- Wang, S., Zhang, W., Yu, X., Liang, C. and Zhang, Y. (2017). Sprayable superhydrophobic nano-chains coating with continuous self-jumping of dew and melting frost. *7*: 40300.
- Wei, H. S., Kuo, C. C., Jaing, C. C., Chang, Y. C. and Lee, C. C. (2014). Highly transparent superhydrophobic thin film with low refractive index prepared by one-step coating of modified silica nanoparticles. *J Sol-Gel Sci Technol*, **71**: 168-175.
- Wenzel R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Indus. Eng. Chem*, **28**: 988-994.
- Xiu, Y. H., Xiao, F., Hess, D. W. and Wong, C. P. (2009). Superhydrophobic optically transparent silica films formed with a eutectic liquid. *Thin Solid Films*, **517**: 1610-1615.
- Xu, L. (2015). Layer-by-layer directly-assembly of polyelectrolyte multilayers with foaming structures.
- Xu, L. and He, J. (2012). Fabrication of Highly Transparent Superhydrophobic Coatings form Hollow Silica Nanoparticles. *Langmuir*, **28**: 7512-7518.
- Xu, L., Karunakaran, R. G., Guo, J. and Yang, S. (2012). Transparent, superhydrophobic surface from one-step spin coating of hydrophobic nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**(2): 1118-1125.
- Xu, L., Zhu, D., Lu, X. and Lu, Q. (2015). Transparent, thermally and mechanically stable superhydrophobic coating prepared by an electrochemical template strategy. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**: 3801-7.
- Yasuda, T., Okuno, T. and Yasuda, H. (1994). Contact Angle of Water on Polymer Surface. *Langmuir*, **10**(7): 2435-2439.

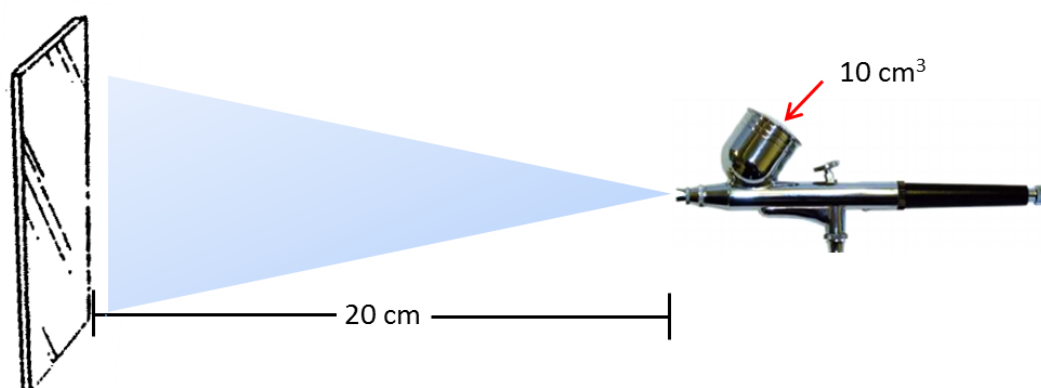
- Yi, J., Jao, C. Y., Kandas, I. L. N., Liu, B., Xu, Y. and Robinson, H. D. (2012). Irreversible adsorption of gold nanospheres on fiber optical tapers and microspheres. *Applied Physics Letters*, **100**: 153107.
- Yokoi, N., Manabe, K., Tenjimbayashi, M. and Shiratori, S. (2015). Optically Transparent Superhydrophobic Abrasion Resistance Enabled by Mesh Structure. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**: 4809–4816.
- Yoon, S C a J S L a S B J a J G H. (2013). Super-hydrophobic coatings with nano-size roughness prepared with simple PECVD method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**: 315501.
- Yuan, Y. and Lee, T. R. (2013) Contact Angle and Wetting Properties. *Springer*, **663**: 327.
- Yuba, H. and Shimomura, M. (2005). Single-Step Fabrication of Transparent Superhydrophobic Porous Polymer Films. *Chem. Mater.*, **17**(21): 5231–5234.
- Zhang, F., Shi, Z., Jiang, Y., Xu, C., Wu, Z., Wang, Y. and Peng, C. (2017). Fabrication of transparent superhydrophobic glass with fibered-silica network. *Applied Surface Science*, **470**: 526–531.
- Zhang, L., Li, Y., Sun, J. and Shen, J. (2007). Layer-by-layer fabrication of broad-band superhydrophobic antireflection coatings in near-infrared region. *Journal of Colloid and Interface Science*, **319**: 302–308.
- Zhang, L., Xue, C. H., Cao, M., Zhang, M. M., Li, M. and Ma, J. Z. (2017). Highly transparent fluorine-free superhydrophobic silica nanotube coatings. *Chemical Engineering Journal*, **320**: 244–252.
- Zhang, Y., Ge, D. and Yang, S. (2014). **423**: 101.

- Zhao, L., Yan, H., Fang, Z., Wang, J. and Wang, H. (2015). On the flameproof treatment of ramie fabrics using a spray-assisted layer-by-layer technique. *Polymer Degradation and Stability*, **121**: 11–17.
- Zhi, D., Lu, Y., Sathasivam, S., Parkin, I. P. and Zhang, X. (2017). Large-scale fabrication of translucent and repairable superhydrophobic spray coatings with remarkable mechanical, chemical durability and UV resistance. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**: 10622–31.

ภาคผนวก

การวัดอัตราการไหลของของเหลวในการพ่น

การเกาะติดของอนุภาคบนพื้นผิวจะขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของของเหลวในการพ่น ถ้าอัตราการไหลหรือความแรงในการพ่นมากหรือน้อยเกินไปจะทำให้อนุภาคเกาะติดบนพื้นผิวน้อย ดังนั้นจึงศึกษาอัตราการไหลของของเหลวในการพ่น ที่ความแรงในระดับต่างๆ ปริมาตรของของเหลวในการวัด 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ระยะห่างระหว่างหัวฉีดกับแผ่นแก้วสไลด์ 20 เซนติเมตร จับเวลา บันทึกผล และวิเคราะห์อัตราการไหลที่ความแรงระดับต่างๆ ในการทดลอง ความดันของความแรงระดับที่ 1 มีค่า 162 ± 3 กิโลปาสคาล และมีอัตราการไหล 0.16 ± 0.02 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที

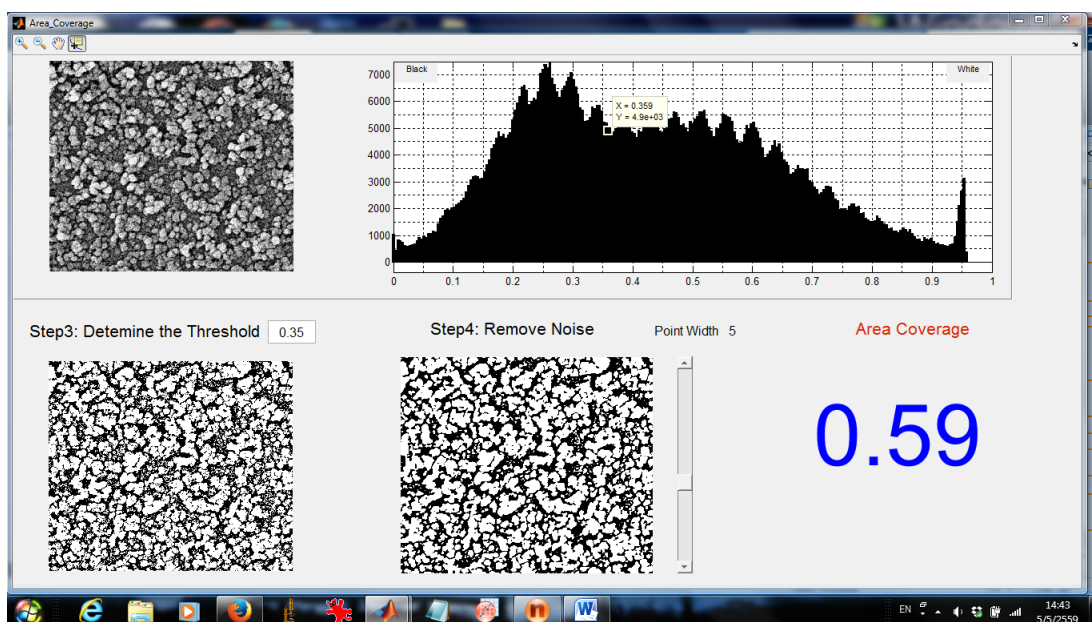


รูปที่ 1 แสดงการวัดอัตราการไหลของของเหลวในการพ่น

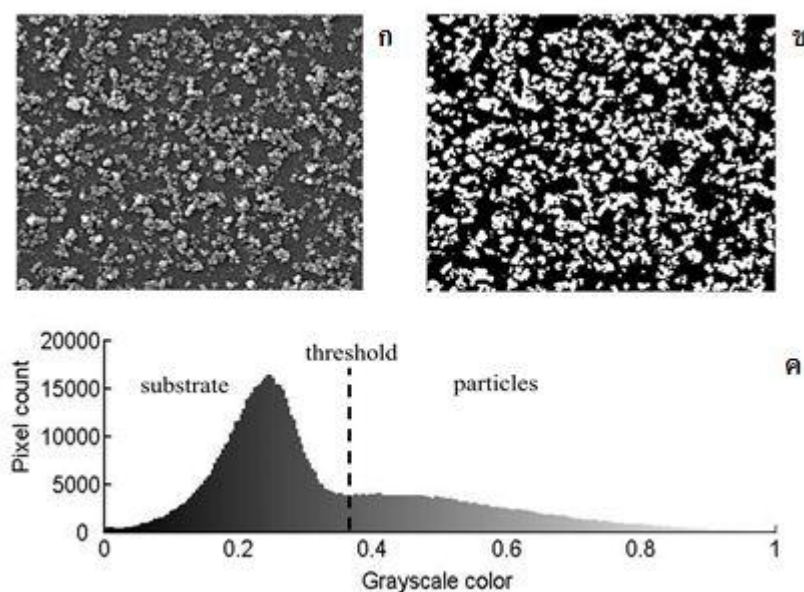
การวิเคราะห์จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ โดยใช้โปรแกรม MATLAB

โปรแกรม MATLAB หรือ Matrix Laboratory เป็นโปรแกรมสำเร็จรูปที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เป็นซอฟต์แวร์ในการคำนวณและการเขียนโปรแกรม การเขียนคำสั่งเข้าไปที่คำสั่งเพื่อให้ MATLAB ประมวลผล หรือสามารถที่จะรวบรวมชุดคำสั่งเป็นโปรแกรมได้ การวิเคราะห์จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่โดยใช้ MATLAB เริ่มจากการเขียนชุดคำสั่งในโปรแกรมเพื่อที่จะวิเคราะห์จำนวนพื้นที่ต่ออนุภาค เลือกรูป จาก SEM ที่จะนำมาวิเคราะห์พื้นผิว เข้ามายังหน้าต่างของ

โปรแกรม โปรแกรมจะทำหน้าที่ประมวลผล ฮิสโทแกรมจะแสดงค่าระหว่างเฉดสีดำกับขาว ให้เลือกค่าคงที่ที่แบ่งเฉดสีได้ชัดเจนที่สุด นำค่าคงที่มาใส่ในการปรับ Threshold รูปในการประมวลผลแสดงใน step3 หลังจากนั้น ปรับ noise ให้รูปที่แสดงใน step4 เหมือนภาพต้นแบบมากที่สุด และ จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่จะแสดงออกมาที่ Area Coverage บันทึกผล และวิเคราะห์ข้อมูล



รูปที่ 2 แสดงการวิเคราะห์จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่โดยใช้โปรแกรม MATLAB



รูปที่ 3 แสดงการวิเคราะห์จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ด้วยโปรแกรม Matlab

จากรูป การวิเคราะห์จำนวนอนุภาคต่อพื้นที่ด้วยโปรแกรม Matlab เริ่มจากการใช้ภาพถ่ายที่ได้จาก SEM ที่อยู่ในโหมดสีเทา (ภาพ ก) เปลี่ยนแปลงรูปแบบของสีจากสีเทาเป็นสีดำและสีขาวโดยใช้ Matlab (ภาพ ข) หลังจากนั้นการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Matlab ประมวลผลเป็นฮิสโทแกรม โดยจะแบ่งภาพสีเทาออกเป็น 2 ส่วน ส่วนสีขาวเป็นอนุภาคซิลิกาสีดำเป็นพื้นผิว การกำหนดค่า threshold ดูได้จากผิวย่อต่อระหว่างยอดของฮิสโทแกรมซึ่งจะประมวลผลออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์ของอนุภาคบนพื้นผิว ดังนั้นการกำหนดค่า threshold จำเป็นต้องพิจารณาอย่างรอบคอบ หาปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่ของภาพถ่าย SEM ของแต่ละความเข้มข้นและเวลาในการพ่นต่างๆแสดงผลตามตาราง

ตารางที่ 1 ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่และเวลาในการพ่น ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของสารละลายซิลิกา	ปริมาณอนุภาคต่อพื้นที่ ที่เวลาในการพ่นต่างๆ					
	30s	60s	120s	240s	480s	960s
0.005%	6.0±1.4	9.5±0.7	11.5±0.7	14.0±0.7	28.0±0.7	35.5±2.1
0.05%	25.0±1.4	37.5±0.7	44.0±0.7	58.0±1.4	62.5±2.1	66.0±0.7
0.50%	55.0±0.7	58.5±0.7	63.0±1.4	81.0±1.4	85.5±0.7	90.5±0.7
5%	83.5°±2.1	87°±0.7	88.0°±1.4	89.0°±0.7	90.5°±0.7	91.5°±0.7

ตารางที่ 2 มุมสัมผัสของหยดบนพื้นผิวและเวลาในการพ่นไอร้อนของหมู่ฟังก์ชัน FAS ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น ของ FAS	มุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวที่เวลาในการพ่นต่างๆ				
	20s	40s	60s	80s	100s
1%	153.5°±0.7	158.0°±1.4	163.0°±1.4	166.5°±2.1	170.0°±1.4
2%	157.0°±1.4	161.5°±2.1	164.5°±0.7	167.7°±0.3	170.7°±0.7
3%	169.3°±0.3	170.3°±0.7	171.0°±0.3	171.8°±1.4	172.5°±0.7
4%	172.8°±0.3	173.3°±0.3	173.3°±1.0	173.5°±0.7	174.0°±0.3

ตารางที่ 3 มุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวและเวลาในการพ่น ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น สารละลายซิลิกา	มุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวที่เวลาในการพ่นต่างๆ					
	30s	60s	120s	240s	480s	960s
0.005%	106°±1	108°±1	110.7°±0.5	113°±1	124°±1	128°±1
0.05%	136°±2	152.9°±0.7	163.8°±0.2	166°±1	170.3°±0.6	172.4°±0.7
0.5%	159.0°±0.7	166°±1	169°±1	170.5°±0.9	174.2°±0.8	175°±1
5%	169.6°±1.5	170.2°±1.8	171.0°±1.7	172.6°±1.5	174.0°±1.7	174.8°±1.4

ตารางที่ 4 มุมกลิ้งของหยดน้ำบนพื้นผิวและเวลาในการพ่น ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้น สารละลายซิลิกา	มุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวที่เวลาในการพ่นต่างๆ					
	30s	60s	120s	240s	480s	960s
0.005%	50.3°±2.6	46.3°±1.5	34.3°±2.2	30.5°±1.3	27.5±2.4	25.7°±2.3
0.05%	17.4°±2.1	4.9°±1.5	1.4°±1.2	1.3°±1.3	1.2°±1.2	1.1°±1.6
0.5%	4.2°±1.3	1.9°±1.2	1.9°±1.1	1.2°±1.1	1.2°±1.2	1.2°±1.1
5%	2.0°±1.4	1.8°±1.2	1.7°±1.2	1.7°±1.2	1.6°±0.1	1.2°±1.2

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นางสาวรัชนีวรรณ คิริ
 รหัสประจำตัวนักศึกษา 5710220082
 วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิลิกส์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2556

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

ทุนสนับสนุนการศึกษาปริญญาตรี-โท, ตรี-เอก คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีการศึกษา 2557
 ทุนสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์จากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ประจำปี
 การศึกษา 2557

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

- Siri R., Muensit N. and Dangngam C. Fabrication of transparent superhydrophobic surface using spray-assisted electrostatic Self-assembly technique. Poster : The 3rd International Congress on Advanced Materials (AM2016), Bangkok, Thailand. November pp 183.
- Siri R., Muensit N. and Dangngam C. Spray Deposition of Nanorough Layers with Self-Limited Thickness toward Large-Scale Onsite Fabrication of Stable Transparent Superhydrophobic Films. *Applied Surface Science*, (Submitted).