การพัฒนาเทอร์โมโครมิกพอลิแอคริลิกฟิล์มที่มีพอลิไดแอเซทิลีน เวสิเคิล

นางสาวพัชรินทร์ กิยะแพทย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF THERMOCHROMIC POLYACRYLIC FILM CONTAINING POLYDIACETYLENE VESICLES

Miss Patcharin Kiyapat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

492149

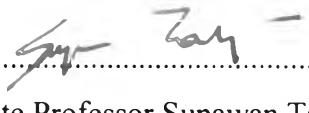
Thesis Title	DEVELOPMENT OF THERMOCHROMIC POLYACRYLIC FILM CONTAINING POLYDIACETYLENE VESICLES
By	Miss Patcharin Kiyapat
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Faculty of Science

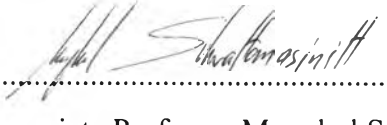
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE



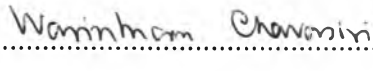
..... Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



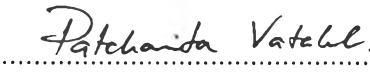
..... Thesis Advisor

(Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.)



..... Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)



..... Member

(Patchanita Vatakul, Ph.D.)

พัชรินทร์ กิยะแพทย์ : การพัฒนาเทอร์โมโครมิกพอลิแอคริลิกฟิล์มที่มีพอลิไดแอเซทิลีนเวสิเคิล (DEVELOPMENT OF THERMOCHROMIC POLYACRYLIC FILM CONTAINING POLYDIACETYLENE VESICLES) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. มงคล สุขวัฒนาสินิทธ์: 88 หน้า

วิทยานิพนธ์นี้เกี่ยวข้องกับการเตรียมและศึกษาเทอร์โมโครมิกฟิล์ม ที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสีปรับเปลี่ยนได้ เพื่อใช้เป็นฉลากบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยเทอร์โมโครมิกฟิล์มเตรียมได้จากสารที่เปลี่ยนสีได้ตามอุณหภูมิคือพอลิไดแอเซทิลีน เวสิเคิล ฝังในโคพอลิเมธาคริลิก-แอคริเลตลาเท็กซ์ อุณหภูมิที่นำไปสู่การเปลี่ยนสีของฟิล์มจากน้ำเงินเป็นแดงสังเกตได้ด้วยตาเปล่าและโดยวิธีวิสิเบิลสเปกโตสโครปี เทกซานอลซึ่งเป็นสารช่วยการเกิดฟิล์มสามารถนำมาใช้ปรับลาเทกซ์ให้ได้เทอร์โมโครมิกฟิล์มที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสีปรับเปลี่ยนได้ในช่วงตั้งแต่ 0-70 องศาเซลเซียส ครอสลิงกิงมอนอเมอร์คือ มิลทิลออล แอคริเลต ไกลซิดิว เมทาคริเลต และเอทิลลีนไกลคอลไดเมทาแอคริเลต ช่วยทำให้สมบัติการเกิดฟิล์มดีขึ้น อัตราส่วนเมธาคลิลิก/แอคริเลตลาเท็กซ์มอนอเมอร์ส่งผลต่อทั้งสมบัติการเกิดฟิล์มและค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสีของเทอร์โมโครมิกฟิล์ม ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอุณหภูมิการหลอมแก้ว (T_g) และอุณหภูมิการเปลี่ยนสีของฟิล์มชี้ให้เห็นว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสีของเทอร์โมโครมิกฟิล์มนอกจากจะขึ้นกับเทอร์โมโครมิซึมแล้วยังขึ้นอยู่กับกระบวนการเหนี่ยวนำแมกคาโนโครมิซึมและโซลวาโตโครมิซึมโดยความร้อนด้วย งานวิจัยนี้จึงแสดงให้เห็นถึงวิธีการที่สะดวกสามารถใช้ในการเตรียมฟิล์มเปลี่ยนสีที่มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสีปรับเปลี่ยนได้ เพื่อใช้บันทึกประวัติอุณหภูมิที่ผ่านมาของฟิล์มได้ โดยการเปลี่ยนสีแบบไม่ผันกลับ

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ **ลายมือชื่อนิสิต** พัชรินทร์ กิยะแพทย์

ปีการศึกษา 2549 **ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา** Mongkol Sukwattanasinitt

#4873408323: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: THERMOCHROMIC FILM, PCDA
PATCHARIN KIYAPAT: DELVELOPMENT OF THERMOCHROMIC FILM CONTAINING POLYDIACETYLENE VESICLES THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF. MONGKOL SUKWATTANASINITT, Ph.D., 88 pp.

This thesis deals with preparation and study of the tunable thermochromic films for applications as thermal sensing label. The thermochromic films were prepared from a thermochromogen, poly(10,12-pentacosadiynoic acid) vesicles, embedded in copoly(methacrylic-acrylate) latexes. The temperature induced color transition of the films from blue to red was observed visually and by visible spectroscopy. A coalescing agent, texanol, was used to modify the latex that allow tuning of the color transition temperature (CTT) of the thermochromic films in the range of 0-70 °C. Crosslinking monomers, n-methylol acrylamide (nMA), glycidyl methacrylate (GMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), were used to enhance a film forming properties. The variation of methacrylic/acrylate monomer ratio also affected the film forming properties and the CTT of the thermochromic films. The correlation of the glass transition temperature and the CTT suggested that the color transition of the films involved not only the thermochromism but also the thermally induced mechanochromism and solvatochromism. This research work presents a convenient approach for preparation of tunable thermochromic films that can record temperature history by their irreversible color change.

Field of study Petrochemistry and polymer science Student's signature
Academic year 2006 Advisor's signature

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere thanks to my advisor, Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D. for his encouranging guidance, supervision, and helpful suggestion throughout this research. I would like to thank Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Assistant Professor Warinthon Chavasiri, Ph.D. and Patchanita Vatakul, Ph.D. for serving as my thesis committee, and for their valuable comments.

I would like to thank for financial supports form Chulalongkorn University. Research facilities and supports from HEXION SPECIALTY CHEMICALS SAMUTSAKORN, LTD., Ms. Jasuma Boonyaying were gratefully acknowledged.

Gratitude is expressed towards everyone who has contributed suggestions and support throughout this work. Finally, I wish to express thankfulness to my family for their support and encouragement throughout the course of my study.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (in Thai)..... iv

ABSTRACT (in English)..... v

ACKNOWLEDGEMENTS..... vi

CONTENTS..... vii

LIST OF FIGURES..... x

LIST OF TABLES..... xiii

LIST OF ABBREVIATIONS..... xv

CHAPTER

I INTRODUCTION AND THEORY..... 1

1.1 Introduction..... 1

1.2 Theory..... 2

1.2.1 Polydiacetylene..... 2

1.2.2 Acrylic-acrylate latexes..... 7

1.2.3 Analysis of particle size and microstructure..... 11

1.3 Literature survey..... 13

1.4 Objective and scope of thesis..... 16

II EXPERIMENTAL..... 17

2.1 Chemicals..... 17

2.2 Equipments..... 17

2.3 Procedure..... 17

2.3.1 Preparation of PPCDA vesicle solution..... 18

2.3.2 Preparation of acrylate-methacrylate latexes..... 18

2.3.3 Characterization of latex..... 18

2.3.3.1 Determination of nonvolatile content..... 22

2.3.3.2 Viscosity measurement..... 22

2.3.3.3 pH measurement..... 22

2.3.3.4 Determination of minimum film forming temperature of latex and thermochromic film (MFFT)..... 22
2.3.3.5 Determination of particle size..... 23
2.3.3.6 UV-Vis spectroscopy..... 23
2.3.3.7 Scanning Electron Microscopy (SEM).. 23
2.3.3.8 Transmission Electron Microscopy (TEM)..... 24
2.3.3.9 Determination of Glass transition temperature..... 24
2.3.3.10 Measurement of film hardness..... 24
2.3.3.11 Film appearance..... 24
III RESULTS AND DISCUSSION..... 25
3.1 Preparation and characterization of the PPCDA vesicles..... 25
3.2 Preparation and characterization of acrylic-acrylate latexes..... 27
3.2.1 Effects of comonomer ratio on the properties of latexes 27
3.2.2 Variation of monomer concentration..... 29
3.2.3 Addition of cross linking agents..... 32
3.2.4 Variation of emulsifier concentration..... 31
3.2.5 Addition of ammonia..... 31
3.2.6 Addition of texanol (a coalescing agent)..... 32
3.3 Color transition temperature (CTT) of the latex films containing PPCDA vesicles (thermochromic film)..... 33
3.3.1 Latexes with variation of monomer ratio..... 34
3.3.2 Latexes with variation of monomer concentration..... 35
3.3.3 Latexes with cross linking monomers..... 35
3.3.4 Variation of emulsifier concentration..... 37
3.3.5 Variation of pH..... 38
3.3.6 Addition of texanol..... 39
3.3.7 Variation of PPCDA concentration..... 41
3.4 Stability of the thermochromic film..... 41

3.5 Characterization and proposed mechanism of color transition in the thermochromic film..... 42
IV CONCLUSION AND SUGGESTION..... 48
4.1 Conclusion..... 48
4.2 Suggestion for future work..... 48
References..... 49
Appendices..... 53
Appendix A: Formation of latexes..... 54
Appendix B: Specification of latexes..... 56
Appendix C: Glass transition temperature (T_g)..... 58
Appendix D: Particle size..... 72
Vita..... 86

LIST OF FIGURES

Figure		Page
1.1	Schemetic representation of polymerization of assembled disubstituted diacetylene monomers by irradiation with UV light	2
1.2	Schematic representation of polydiacetylene vesicles formed from a diacetylene lipid	3
1.3	Visible absorbtion spectra of a) blue and B) red forms of poly(PCDA) vesicle solution	4
1.4	Schematic diagram of the molecular orbitals in the π-conjugated PDA backbone in the planar configuration	5
1.5	A simple illustration of the three intervals of an emulsion polymerization	9
2.1	Apparatus set up for the preparation of acrylte-methacrylic latexes from emulsion copolymerization	19
2.2	Schematic process of the emulsion polymerization	21
3.1	Dynamic light scattering spectrum and TEM micrograph of PPCDA Vesicles	25
3.2	Thermochromism of aqueous suspension of PPCDA vesicle	26
3.3	Vesible spectra of the blue PPCDA vesicle solution at 25 90°C and the red solution at 90°C	26
3.4	The colorimetric reponses of PCDA vesicle solution upon increasing temperature	26
3.5	The relationship between %CR and temperature of EA21/MAA14/E0.5/CM2.76 latex films containing PPCDA vesicles	37
3.6	Thermochrmism of the EA21/MAA14/E0.5/CM2.76 latex film containing PPCDA vesicles	37
3.7	The 1.6 mM of PPCDA vesicles solution versus thermochromic film	37
3.8	Models for thermally induced mechanochromism and solvatochromism	43
3.9	SEM micrographs of dry sample latex and PPCDA	44
3.10	TEM images of dry samples of vesicles and latex	45

3.11 DSC thermogram of latex mixed with PPCDA vesicles at 4.5% w/w of solid..... 46
3.12 DSC thermogram of MMA31/BA4/E0.8/CM2.76latex mixed with EA21/MAA14/E0.5/CM2.76 latex at 100% w/w of solid..... 47
3.13 SEM images of MMA31/BA4/E0.8/CM2.76 mixed with EA21/MAA14/E0.5/CM2.76 at 100% w/w of solid..... 47

LIST OF TABLES

Table **Page**

1.1 Qualitative details of the three intervals of an emulsion polymerization..... 9
2.1 Formulation of acrylate-methacrylic latexes..... 20
3.1 Effects of the comonomer ratio on the properties of latexes..... 28
3.2 Effects of hardness properties of latex on adhesion on various substrates... 29
3.3 The effects of monomer concentration on latex properties..... 30
3.4 Effects of cross linking agent on the properties of latexes and their films... 30
3.5 The effect of emulsifier concentration on latexes properties..... 31
3.6 Effects of ammonia solution on latex properties..... 32
3.7 Effects of texanol on latex properties..... 33
3.8 Effects of monomer ratio in the latexes on the CTT..... 34
3.9 Effects of monomer concentration in the latexes on the CTT..... 35
3.10 Effects of cross linking monomers in the latexes on the CTT..... 36
3.11 Effects of the emulsifier concentration used in the latexes on the CTT..... 38
3.12 Effects of addition of ammonia on the latexes on the CTT..... 39
3.13 Effects of texanol on CTT of thermochromic films..... 40
3.14 Comparison of the CTT of the thermochromic films having similar Tg 40
formulated from the latexes with and without texanol..... 41
3.15 Effects of PPCDA vesicles content in the latex mixture on the CTT..... 42
3.16 Storage stability of thermochromic films on various substrates..... 43

LIST OF ABBREVIATIONS

^{o}C	Degree celsius
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron microscope
UV	Ultraviolet
ml	Millilitre (s)
mg	Milligram (s)
nm	Nanometre
ppm	parts per million
% w/w	percent by weight
cP	Centripoint
%NV	%Nonvolatile
DA	Diacetylene
PDA	Polydiacetylene
CR	Colorimetric Response