

การเตรียมฟิล์มบางที่มีเทอร์โมโครมิกพอลิไดอะเซทิลีนเวสเคลิล

นางสาวจาสุมา บุญยิเซ่ง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



4 7 7 2 2 3 7 0 2 3

๔๕๕๒๗๕๕๕๕

**PREPARATION OF THIN FILM CONTAINING THERMOCHROMIC
POLYDIACETYLENE VESICLES**

Miss Jasuma Boonyiseng

**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

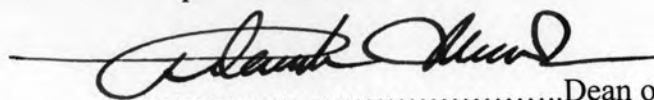
Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

492267

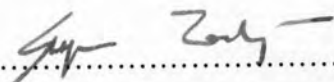
Thesis Title PREPARATION OF THIN FILM CONTAINING
 THERMOCHROMIC POLYDIACETYLENE VESICLES
By Miss Jasuma Boonyiseng
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.

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



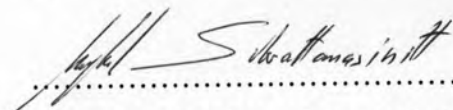
.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE



.....Chairman

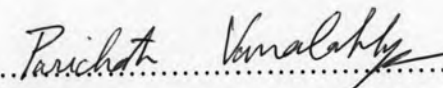
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



.....Thesis Advisor
(Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.)

Warinthorn Chavasiri.....Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)



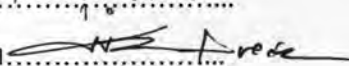
.....Member

(Parichatr Vanalabhpatana, Ph.D.)

จาสุมา บุญยิเช่ง : การเตรียมฟิล์มบางที่มีเทอร์โมโครมิกพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิล (PREPARATION OF THIN FILM CONTAINING THERMOCHROMIC POLYDIACETYLENE VESICLES) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. มงคล สุขวัฒนาสินิทธิ์, 63 หน้า.

ได้ศึกษาสมบัติการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิของพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลที่เตรียมจาก 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) และอนุพันธ์ของไดอะเซทิลีนที่มีหมู่เอไมด์ ที่ได้จากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง PCDA กับ ethylenediamine 5 และ 0.5 equivalent เกิดเป็น mono- และ diamide AEPCDA และ EBPCDA ตามลำดับ พบว่าอุณหภูมิที่เปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดงของ poly(PCDA) เวสิเคิล ที่สังเคราะห์ด้วยตาเปล่าอยู่ในช่วง 65-70 °C ซึ่งสอดคล้องกับ colorimetric response (CR) 70% ที่ได้จากสเปกโตรมิเตอร์ อุณหภูมิการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลเรียงลำดับได้ดังนี้ poly(AEPCDA) < poly(PCDA) < poly(EBPCDA) และพบว่า การเปลี่ยนสีของ poly(EBPCDA) แสดงสมบัติการผันกลับได้ดีเยี่ยมเช่นเดียวกับ poly(SEPCDA) ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง N-(2-aminoethyl)stearamide และ 10,12-pentacosadiynoyl chloride นอกจากนี้ยังพบว่าการผสม stearic acid กับ PCDA ระหว่างการเตรียมเวสิเคิลลดอุณหภูมิการเปลี่ยนสีของ poly(PCDA) เวสิเคิล ได้มากที่สุด 10 °C จากนั้นได้เตรียมเทอร์โมโครมิกฟิล์มโดยใช้เทคนิคการผสมระหว่างพอลิไดอะเซทิลีนเวสิเคิลที่เตรียมจากไลปิดมอนอเมอร์ต่างๆ กันและไลปิดผสมกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์หรือพอลิแอสไตรค-แอสทริเลทาเทกซ์ พบว่าสมบัติการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิของฟิล์มเหล่านี้สามารถสังเกตได้ง่ายด้วยตาเปล่าและสามารถปรับได้โดยการเปลี่ยนชนิดของไลปิดมอนอเมอร์หรือไลปิดผสม ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์เป็นฟิล์มเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิตดบนบรรจุภัณฑ์ได้

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2549

ลายมือชื่อนิสิต.....จาสุมา บุญยิเช่ง.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

4772237023: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: POLYDIACETYLENE/ VESICLES/ THERMOCHROMISM

JASUMA BOONYISENG: PREPARATION OF THIN FILM CONTAINING
THERMOCHROMIC POLYDIACETYLENE VESICLES

THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. MONGKOL SUKWATTANASINITT,
Ph.D., 63 pp.

Thermochromism properties of polydiacetylenes derived from vesicles of 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) and its amide derivatives were investigated by colorimetric method using a temperature controlled UV-Vis spectrometer comparing to the color change observed by eyes. The condensation reaction of PCDA with 5 and 0.5 equivalents, ethylenediamine yielded the corresponding mono- and diamide derivatives, AEPCDA and EBPCDA, respectively. The color transition, from blue to red, of poly(PCDA) vesicles observed by eyes was 65-70 °C corresponding to 70% colorimetric response (%CR) obtained from the spectrometer. The color transition temperatures are in the order of poly(AEPCDA) < poly(PCDA) < poly(EBPCDA). The color transition of poly(EBPCDA) exhibited excellent reversibility while those of poly(PCDA) and poly(AEPCDA) were irreversible. *N*-(2-stearamidoethyl)pentacosadiynoic acid (SEPCDA) was also synthesized from the condensation reaction between *N*-(2-aminoethyl)stearamide and 10,12-pentacosadiynoyl chloride. The color transition of poly(SEPCDA) vesicles is also reversible but with less recovery of the blue color comparing to that of poly(EBPCDA). Mixing of stearic acid with PCDA during the vesicle preparation can be used to lower the transition temperature of poly(PCDA) vesicles by the maximum of 10 °C. Thermochromic films were conveniently prepared from the mixtures of polydiacetylene vesicles and aqueous solution of polymer matrixes such as polyvinyl alcohol or a polyacrylic-acrylate latex. The thermochromic properties of these films can be easily detected by eyes and the color transition temperature can be tuned by changing the types of lipid monomers or mixing of lipids that offers great potential applications in indicative labeling for varieties of temperature concerned products.

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Academic Year 2006

Student's Signature... *Jasuma Boonyiseng*
Advisor's Signature... *Mongkol Sukwattanasinitt*

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D. for his invaluable guidance, excellent and kind supervision, and helpful suggestion throughout this research. This thesis research would not be completed without his advice and guidance.

My appreciation is also given to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D and Parichatr Vanalabhpatana, Ph.D., thesis defence committee, for their kind attention, valuable suggestion and recommendations. I also would like to thank Associate Professor Tirayut Vilaivan, Ph.D. for permission to use UV-Vis spectrophotometer throughout this research.

I would like to thank Gamolwan Tumcharern, Ph.D. from National Nanotechnology Center (NANOTEC) for the AFM data.

Furthermore, I gratefully thank to my friends at dormitory for their genuine, help and friendship and everyone in MS-group, especially Anupat, Arisa, Chantana, Thitima and Kunlayanee for their educated, suggestion and big help in everything. Moreover, I mpxress my appreciation to Theodtoon, Aimjit, Sansanee, and Warathip for spirit, smile, good wish and their helps in everything.

Finally, I would like to express thankfulness to my family for their love, care, encouragement and support throughout my study.

CONTENTS

	Page
Abstract (in Thai).....	iv
Abstract (in English).....	v
Acknowledgements.....	vi
Contents.....	vii
List of Tables.....	ix
List of Figures.....	x
List of Abbreviations.....	xii
CHAPTER I INTRODUCTION AND THEORY.....	1
1.1 Overview.....	1
1.2 Theory.....	2
1.2.1 Polydiacetylene vesicles.....	2
1.2.2 Thermochromism of polydiacetylene vesicles.....	5
1.3 Literature survey.....	5
1.4 Objective and scope of this thesis.....	9
CHAPTER II EXPERIMENTAL.....	10
2.1 Chemicals.....	10
2.2 Apparatus and Equipments.....	11
2.3 Procedures.....	11
2.3.1 Synthesis of diacetylene lipid monomers.....	11
2.3.2 Preparation of polydiacetylene vesicles.....	15
2.3.3 Preparation of films containing polydiacetylene vesicles.....	16
2.3.4 Analysis of vesicles.....	16
2.3.5 Thermochromic study.....	17
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	19
3.1 Synthesis of diacetylene lipid monomers.....	20
3.2 Preparation and study of polydiacetylene vesicles.....	25
3.2.1 Preparation of polydiacetylene vesicles.....	25

	Page
3.2.2 Electronic absorption of polydiacetylene vesicle solutions.....	26
3.2.3 Particle size and microstructure of the PDA vesicles..	29
3.2.4 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	30
3.3 Thermochromism of polydiacetylene vesicles and films.....	32
3.3.1 Color transition of four types of PDA vesicle solutions.....	32
3.3.2 Lowering of CTT by mixing of fatty acids with PCDA.....	35
3.3.3 The correlation between CTT observed by eyes and %CR.....	38
3.3.4 Reversibility of thermochromism.....	39
3.4 Preparation and study of thermochromic films.....	41
3.4.1 Copoly(acrylic-acrylate) latex film.....	41
3.4.1 Polyvinyl alcohol film.....	42
CHAPTER IV CONCLUSION AND SUGGESTION.....	45
4.1 Conclusion.....	45
4.2 Suggestion for future work.....	45
REFERENCES.....	47
APPENDICES.....	51
Appendix A.....	52
Appendix B.....	55
Appendix C.....	62
VITA.....	63

LIST OF TABLES

Table		Page
3.1	Correlation between the initial concentration of PCDA and final concentration of poly(PCDA) vesicles in solution.....	26
3.2	λ_{\max} for blue and red phase of polydiacetylene vesicles.....	28
3.3	Changes in peak positions of diacetylene monomers.....	31

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 Polymerization of diacetylene monomer by irradiation with uv light.....	3
1.2 Polydiacetylene vesicles.....	4
3.1 Synthesis of AEPCDA and EBPCDA monomers.....	20
3.2 Synthesis of SEPCDA lipid.....	21
3.3 ¹ H NMR spectra of PCDA, AEPCDA, EBPCDA and SEPCDA lipids.....	22
3.4 Mass spectrum of AEPCDA.....	23
3.5 Mass spectrum of SEPCDA.....	24
3.6 Visible absorption spectra of polydiacetylene vesicle solution at a) 25 and b) 90 °C.....	27
3.7 Visible absorption spectra of polydiacetylene vesicle solution at 25 and 90 °C.....	29
3.8 (a) AFM images and (b) TEM images of PDA vesicles on mica slide.....	30
3.9 FTIR spectra of (a) PCDA and poly(PCDA) vesicles, (b) AEPCDA and poly(AEPCDA) vesicles, (c) EBPCDA and poly(EBPCDA) vesicles and (d) SEPCDA and poly(SEPCDA) vesicles.....	32
3.10 Thermochromism of the polydiacetylene vesicle solution prepared from PCDA, AEPCDA, EBPCDA and SEPCDA at various temperature.....	33
3.11 Visible absorption spectra of PDA vesicle solution prepared from PCDA, AEPCDA, EBPCDA and SEPCDA at various temperature.....	34
3.12 Thermochromism of poly(PCDA+C ₁₈) vesicle solution at various ratios recorded by (a) photography and (b) colorimetric responses.....	37
3.13 Thermochromism of poly(10PCDA+90C ₁₈) vesicles prepared from different total lipid concentration: (a) 1 mM and (b) 10 mM.....	38
3.14 Thermochromism of the polydiacetylene vesicle solution recorded by (a) photography and (b) colorimetric responses.....	39
3.15 Reversibility of the colorimetric responses of poly(EBPCDA) vesicle solution subjected to three heating-cooling cycles.....	40
3.16 The reversibility of the colorimetric responses of poly(SEPCDA) vesicle solution subjected to three heating-cooling cycles.....	41

Figure	Page
3.17 Color of copoly(acrylic-acrylate) latex films containing polydiacetylene vesicles at room temperature.....	42
3.18 Thermochromism of PVA films containing the polydiacetylene vesicles recorded by (a) photography and (b) colorimetric responses.....	43
A1 Particle size distribution of poly(PCDA) vesicles.....	52
A2 Particle size distribution of poly(AEPCDA) vesicles.....	53
A3 Particle size distribution of poly(EBPCDA) vesicles.....	54
B1 Visible absorption spectra of polydiacetylene vesicle solution prepared from mixed lipid vesicle solution between PCDA and C ₁₈ at ratio 10:90.....	55
B2 Visible absorption spectra of polydiacetylene vesicle solution prepared from mixed lipid vesicle solution between PCDA and C ₁₈ at ratio 20:80.....	56
B3 Visible absorption spectra of polydiacetylene vesicle solution prepared from mixed lipid vesicle solution between PCDA and C ₁₈ at ratio 30:70.....	57
B4 Visible absorption spectra of polydiacetylene vesicle solution prepared from mixed lipid vesicle solution between PCDA and C ₁₈ at ratio 50:50.....	58
B5 Visible absorption spectra of polydiacetylene vesicle solution prepared from mixed lipid vesicle solution between PCDA and C ₁₈ at ratio 70:30.....	59
B6 Visible absorption spectra of polydiacetylene vesicle solution prepared from mixed lipid vesicle solution between PCDA and C ₁₈ at ratio 80:20.....	60
B7 Visible absorption spectra of polydiacetylene vesicle solution prepared from mixed lipid vesicle solution between PCDA and C ₁₈ at ratio 90:10.....	61
C Effect of fatty acid type to transition temperature of mixed vesicle solution.....	62

LIST OF ABBREVIATIONS

PDA	Polydiacetylene
PCDA	10,12-pentacosadiynoic acid
AEPCDA	<i>N</i> -(2-aminoethyl)pentacosa-10,12-diynamide
EBPCDA	<i>N,N'</i> -ethylenebispentacosa-10,12-diynamide
SEPCDA	<i>N</i> -(2-steramidoethyl)pentacosa-10,12-diynamide
PVA	Poly(vinyl alcohol)
CTT	Color transition temperature
CR	Colorimetric response
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
AFM	Atomic force microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
DLS	Dynamic light scattering
°C	Degree celsius
g	Gram
mL	Millilitre
mM	Millimolar
nm	Nanometre
min	Minute
%	Percent