ไอออนและอุณหภูมิเซ็นเซอร์จากพอลิไดอะเซทิลีน

นายอนุพันธ์ โพธิ์สถิตบันแยง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550

ไอออนและอุณหภูมิเซ็นเซอร์จากพอลิไดอะเซทิลีน

นายอนุพัทธ์ โพธิสถิตยืนยง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550

ION AND TEMPERATURE SENSOR FROM POLYDIACETYLENE

Mr. Anupat Potisatityuenyong

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2007

Thesis Title	ION AND TEMPERATURE SENSOR FROM POLYDIACETYLENE
By	Mr. Anupat Potisatityuenyong
Field of Study	Chemistry
Thesis Advisor	Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Associate Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

S. Hannongbua .... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

Sophon Roengsumran .... Chairman
(Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

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

T. Tuntulani .... Thesis Co-advisor
(Associate Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

Tirayut Vilaivan .... Member
(Associate Professor Tirayut Vilaivan, Ph.D.)

A. Shitangkoon .... Member
(Assistant Professor Aroonsiri Shitangkoon, Ph.D.)

.... Member
(Assistant Professor Toemsak Srikhirin, Ph.D.)

นาย อนุพัทธ์ โพธิสถิตยืนยง : ไอออนและอุณหภูมิเซ็นเซอร์จากพอลิไดอะเซทิลีน. (ION AND TEMPERATURE SENSOR FROM POLYDIACETYLENE) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. มงคล สุขวัฒนาสินิทธิ์ อ. ที่ปรึกษาร่วม รศ.ดร. ธวัชชัย ตันฑุลานิ, 111 หน้า.

พอลิไดอะเซทิลีนเป็นคอนจูเกตพอลิเมอร์ที่น่าสนใจโดยมีคุณสมบัติทางสีที่สามารถประยุกต์ใช้ในงานด้านเซ็นเซอร์ แต่ทว่าในงานวิจัยเกี่ยวกับพอลิไดอะเซทิลีนยังต้องการความเข้าใจเกี่ยวกับกลไกการเปลี่ยนแปลงสี และการพัฒนาการใช้งานให้สะดวก ในงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมฟิล์มบางแบบหลายชั้นที่เตรียมจากพอลิเมอร์ประจุบวก ไคโตซานหรือพอลิเอทิลีนอิมมีน และพอลิเมอร์ประจุลบของ พอลิ 10,12-เพนตะโคสะไดอายโนอิก แอซิด เวสิเคิล โครงสร้างทรงกลมรวมถึงคุณสมบัติทางสีที่สำคัญของเวสิเคิลยังคงสภาพในฟิล์ม กลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซิทิลีนเวสิเคิลศึกษาโดยการดูดกลืนแสงระบุการเปลี่ยนแปลงของหมู่ข้างเคียงของพอลิเมอร์สองชนิด ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับได้ของสายโซ่แอลิฟาติกและการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับไม่ได้ของการสลายพันธะไฮโดรเจน ในการเปลี่ยนแปลงสีโดยอุณหภูมิ กลไกการเปลี่ยนสีเริ่มจากการเปลี่ยนคอนฟอร์มเมชันของหมู่ข้างเคียงแบบผันกลับได้ซึ่งทำให้เกิดเวสิเคิลสีม่วงตามด้วยการสลายตัวของพันธะไฮโดรเจน ในการเปลี่ยนแปลงสีตามตัวทำละลายเอทานอลและค่าความเป็นกรด กลไกการเปลี่ยนสีเริ่มจากการรบกวนที่พื้นผิวของเวสิเคิลโดยตรงทำให้พันธะไฮโดรเจนแตกออก เซ็นเซอร์ตรวจจับไอออนของตะกั่วชนิดที่มีความจำเพาะเจาะจงสูงซึ่งพัฒนาขึ้นโดยอาศัยการเพิ่มความว่องไวต่อแรงกระทำที่พื้นผิวของพอลิไดอะเซทิลีนด้วยสารประกอบเอสเทอร์ระหว่าง ไตรเอทิลีนไกลคอลกับ10,12-เพนตะโคสะไดอายโนอิก แอซิด นอกจากนี้ สีสกรีนที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิยังได้รับการพัฒนาจาก พอลิไดอะเซทิลีนเพื่อใช้เป็นฉลากที่ว่องไวต่ออุณหภูมิ

ภาควิชา............เคมี.....................ลายมือชื่อนิสิต....อนุพัทธ์ โพธิสถิตยืนยง....

สาขาวิชา............เคมี.....................ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา....................

ปีการศึกษา..........2550...................ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม....ธวัชชัย ตันฑุลานิ....

4472480923 : MAJOR CHEMISTRY
KEYWORD : SENSOR / POLYDIACETYLENE / LAYER BY LAYER/ POLYELECTROLYTE

ANUPAT POTISATITYUENYONG : ION AND TEMPERATURE SENSOR FROM POLYDIACETYLENE. THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF. MONGKOL SUKWATTANASINITT, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: ASSOC.PROF. THAWATCHAI TUNTULANI, Ph.D., 111 pp.

E41011

Polydiacetylene (PDA) is an interesting class of conjugated polymer having unique chromic properties suitable for many sensing applications. Although extensive research in PDA for sensing applications have been reported, there is still research gaps in understanding of its color transition mechanism and developing it into a convenient to use platform with high sensitivity and selectivity. In this dissertation, polyelectrolyte multilayer (PEM) thin films using either chitosan or poly(ethylenimine) as a polycation and polymerized 10,12-pentacosadiynoic acid vesicles (poly(PCDA)) as a polyanion are successfully prepared. The spherical structures of vesicles, as well as their important chromic properties are retained in the PEM films. Color transition mechanism of poly(PCDA) vesicles probed by electronic absorption spectroscopy indicates two types of sidechain movement: the reversible conformational change of the aliphatic chains and the irreversible hydrogen bond breaking. In the thermochromism, the transition starts with reversible conformational alteration of methylene side chains leading to metastable purple vesicles followed by the hydrogen bonds breaking. In the ethanolochromism and alkalinochromism, the processes are however induced at the vesicle-media interface, directly bringing about the hydrogen bond breaking. The highly selective colorimetric lead ion sensor is developed based on the interaction at the poly(PCDA) vesicle surface using triethylene glycol ester of PCDA (TEGPCDA) as the sensitivity enhancer. Futhermore, thermochromic screen ink is also developed from poly(PCDA) for temperature sensitive labeling.

Department.....Chemistry.........Student's signature....Anupat Potisatityuenyong....

Field of study.....Chemistry......Advisor's signature....M. Sukwattanasinitt....

Academic year.....2007.......... Co-advisor's signature....T. Tuntulani....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratitude and dedicate this work to my family for their encouragement and support throughout the whole course of my Ph.D. program, especially my parents who always are by my side during my hard times.

I would like to express my appreciation to my advisor, Assoc. Prof. Dr. Mongkol Sukwattanasinitt, Assoc. Prof. Dr. Thawatchai Tuntulani and Prof. Dr. Quan Cheng, who always give me invaluable suggestions about research and pay a great attention to facilitate me during this long work. Without these two people I could not reach my goal.

I would like to thank Dr. Anawat Ajawakom, Dr. Rojrit Rojanathanes, Dr. Stephan T. Dubas and Dr. Gamolwan Tumcharern for sharing experience and also giving me good suggestion.

I also appreciate and would like to thank many people for their supports: my friends in the whole Department of Chemistry, Chulalongkorn University, who always being so delightful to me and also I would like to express many thanks to my friends in the Department of Chemistry, University of California Riverside.

I am thankful the Thailand Research Fund (Grant No.PHD/0123/2547) and Chulalongkorn University Graduate Scholarship. These scholarships have greatly smoothen my student life.

CONTENTS

Page

Page

LIST OF TABLE

LIST OF FIGURES

Page

Page

Page

Page

Page

Page

List of Abbreviations and Signs

Å	Angstrom
AFM	Atomic force microscopy
^{13}C-NMR	Carbon nuclear magnetic resonance
cm	Centimeter
δ	Chemical shift
%CR	% Colorimetric response
J	Coupling constant
^{o}C	Degree celsius
DLS	Dynamic light scattering
g	Gram
Hz	Hertz
kcal	Kilocalorie
mL	Millilitre
mmol	Millimole
M	Molar
nm	Nanometer
ppm	Part per million
cm^{-1}	Per centimetre
M^{-1}	Per molar
^{1}H-NMR	Proton nuclear magnetic resonance
TEM	Transmission electron microscope
UV/vis	Ultra violet-visible
λ	Wavelength

List of Numbered Compounds

α-CD	alpha-cyclodextrin
AEPCDA	aminoethyl-10,12-pentacosadiynamide
PCDANH$_2$	aminoethyl-10,12-pentacosadiynamide
CHO	cholesterol
EBPCDA	*N,N'*-ethylene-bis-(10,12-pentacosadiynamide)
MPCDA	methyl-10,12-pentacosadiynoate
PCDA	10,12-pentacosadiynoic acid
PC	phosphatidylcholine
PAH	poly(allylamine hydrochloride)
PDA	polydiacetylene
PEM	polyelectrolyte multilayer
PEI	poly(ethylenimine)
Poly(PCDA)	poly(10,12-pentacosadiynoic acid)
Poly(TCDA)	poly(10,12-tricosadiynoic acid)
PCDA-mBza	10,12-pentacosadiynamide of *m*-aminobenzoic acid
PSS	poly(styrene sulfonate)
PVA	poly(vinyl alcohol)
PVC	poly(vinyl chloride)
SLO	steptolysin
TEGPCDA	triethylene glycol ester of-10,12-pentacosadiynoic acid