



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การควบคุมสมบัติการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทดีลีน  
เวสสิเคิลในสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ: ผลของโครงสร้างโมเลกุล  
อุณหภูมิ ความเป็นกรด-ด่าง และความแรงของไอออน

โดย ผศ.เรือโทหญิง ดร.นิภาภัทร เจริญไทย

พฤษภาคม 2554

สัญญาเลขที่ MRG5280139

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการควบคุมสมบัติการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทดีลีน  
เวสสิเคิลในสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ: ผลของโครงสร้างโมเลกุล  
อุณหภูมิ ความเป็นกรด-ด่าง และความแรงของไอออน

ผศ.เรื่อโทหญิง ดร.นิภาภัทร เจริญไทย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา  
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.รักษชาติ ไตรผล อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ ปรีกษา และข้อเสนอแนะต่างๆ และกรุณาเป็นนักวิจัยพี่เลี้ยงในโครงการวิจัยครั้งนี้ และขอขอบคุณ รศ.ดร.มงคล สุขวัฒนานิสิต อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนสารมอโนเมอร์บางส่วนที่จะใช้ในการเตรียม polydiacetylene vesicles ในการวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกฝ่าย รวมทั้งบุคคลที่มีส่วนเกี่ยวข้องกับโครงการวิจัยครั้งนี้ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ทุกท่านที่เอื้ออำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และอุปกรณ์ต่างๆพร้อมให้การสนับสนุนในทุกๆ ด้านจนกระทั่งโครงการวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้สนับสนุนเงินทุนโครงการวิจัยในครั้งนี้

นิภาภัทร เจริญไทย

พฤษภาคม 2554

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5280139

ชื่อโครงการ : การควบคุมสมบัติการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทตีสีนเวสสิเคิลในสิ่งแวดล้อม  
ต่าง ๆ: ผลของโครงสร้างโมเลกุล อุณหภูมิ ความเป็นกรด-ด่าง และ ความแรง  
ของไอออน

ชื่อนักวิจัย : ผู้ช่วยศาสตราจารย์เรือโทหญิง ดร. นิภาภัทร เจริญไทย  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก

E-mail Address : nipaphatc@nu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 16 มีนาคม 2552 – 15 มีนาคม 2554

ความสัมพันธ์ระหว่างพฤติกรรมการเปลี่ยนสีและโครงสร้างของโมเลกุลของพอลิไดอะเซทตีสีนเวสสิเคิลถูกศึกษาและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงยูวีและวิสิเบิล ซึ่งเวสสิเคิลที่ใช้ในการทดลองนี้จะเตรียมจากมอนอเมอร์ 3 ชนิดคือ 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), 10,12-tricosadiynoic acid (TCDA) และ *N*-(2-amino ethyl)pentacosyl-10,12-dynamide (AEPCDA) โดย TCDA และ PCDA จะมีหมู่ที่ส่วนหัวเป็นคาร์บอกซิลิกแต่ความยาวของสายโซ่อัลคิลของ TCDA จะสั้นกว่า PCDA ซึ่งน่าจะมีผลต่อความหนาของเวสสิเคิล จากการทดลองพบว่า poly(TCDA) เวสสิเคิลจะเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงเมื่อทำการเติมเอทานอล เพิ่ม pH และเพิ่มอุณหภูมิได้เร็วกว่า poly(PCDA) เวสสิเคิล ผลการทดลองที่ได้แสดงว่าแรงวันเดอร์วาล์วของสายโซ่อัลคิลใน poly(TCDA) เวสสิเคิลซึ่งสั้นกว่าใน poly(PCDA) เวสสิเคิลมีค่าน้อยกว่า และเมื่อทำการศึกษาถึงผลของหมู่ที่ส่วนหัวต่อการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของเวสสิเคิลโดยทำการเปลี่ยนจากหมู่ส่วนหัวที่เป็นคาร์บอกซิลิกใน PCDA ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ 1 พันธะให้เป็นหมู่เอไมด์ใน AEPCDA ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ 2 พันธะที่บริเวณผิวหน้าของเวสสิเคิล พบว่า poly(AEPCDA) เวสสิเคิล จะเปลี่ยนสีที่ pH ที่ประมาณ 0.5 ขณะที่ poly(PCDA) เวสสิเคิล จะเปลี่ยนสีที่ pH ที่ประมาณ 9.5 และ poly(AEPCDA) เวสสิเคิลจะเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิต่ำกว่า poly(PCDA) เวสสิเคิล แต่จะใช้ปริมาณเอทานอลมากกว่า poly(PCDA) เวสสิเคิลในการเปลี่ยนสี จากผลการทดลองที่ได้แสดงว่าความยาวของสายโซ่อัลคิลและหมู่ที่ส่วนหัวมีผลเป็นอย่างมากต่อพฤติกรรมการเปลี่ยนสีของเวสสิเคิล ผลการศึกษาในครั้งนี้เป็นความรู้พื้นฐานที่สำคัญในการออกแบบโครงสร้างของพอลิไดอะเซทตีสีนเวสสิเคิลเพื่อให้พอลิไดอะเซทตีสีนเวสสิเคิลที่ได้มีคุณสมบัติการเปลี่ยนสีได้ตามต้องการ

คำหลัก : polydiacetylene vesicles, alcohol sensor, temperature sensor

## Abstract

---

**Project Code :** MRG5280139

**Project Title :** Controlling the Colorimetric Response of Polydiacetylene Vesicles in Various Environments: Effects of Molecular Structures, Temperature, pH and Ionic Strength

**Investigator :** Asst.Prof.Dr.Lt.Jg.Nipaphat Charoenthai  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University,  
Phitsanulok

**E-mail Address :** nipaphatc@nu.ac.th

**Project Period :** 16 March 2009 – 15 March 2011

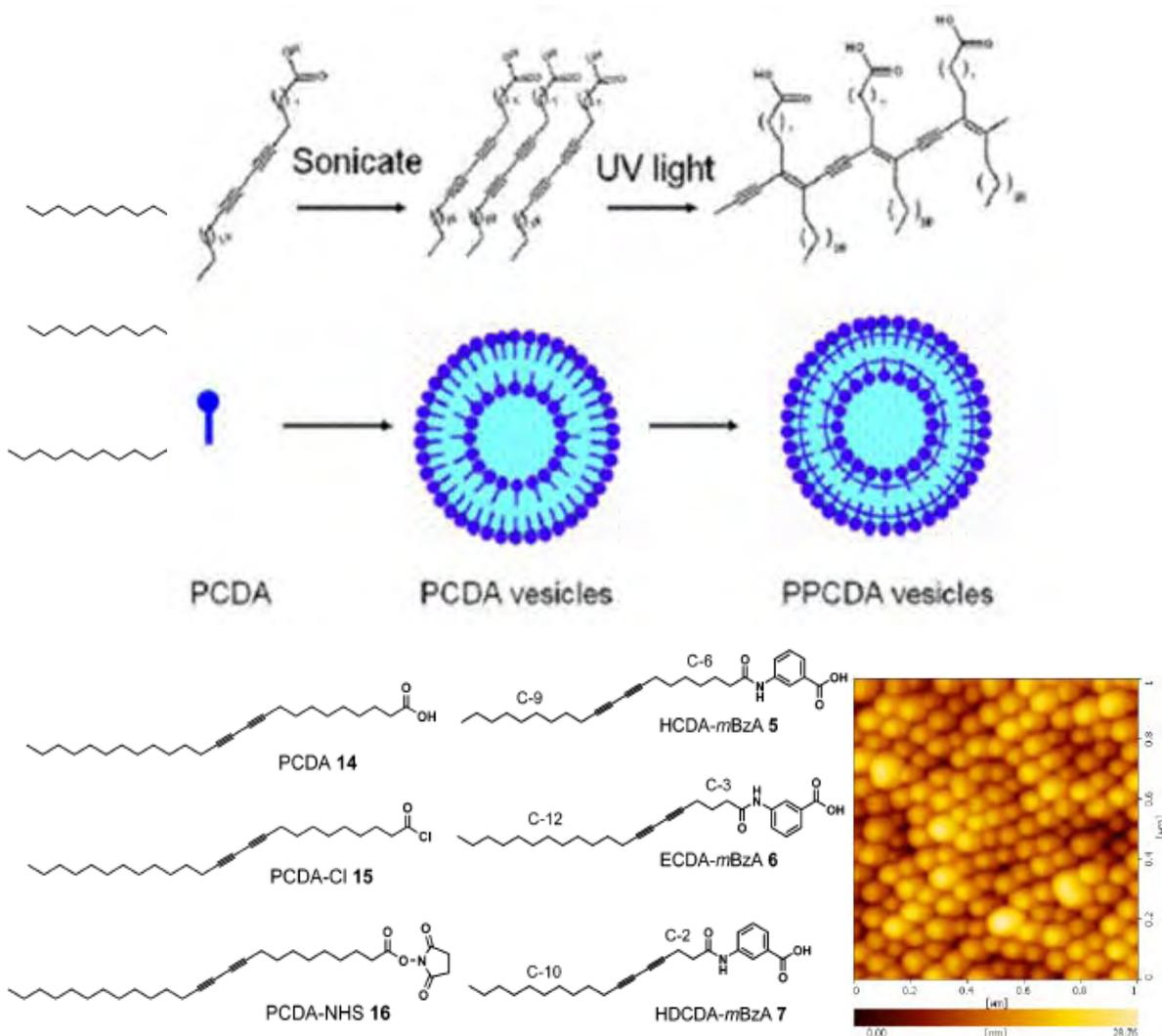
The relationship between molecular structures of polydiacetylene vesicles and its color switching behaviors is investigated by using uv/vis absorption spectroscopy. The vesicles are fabricated by using three types of monomers, 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), 10,12-tricosadiynoic acid (TRCDA) and *N*-(2-amino ethyl)pentacosa-10,12-dynamide (AEPCDA). The TRCDA and PCDA constitute of carboxylic head groups but the length of alkyl chain in TRCDA is slightly shorter, which affects the thickness of vesicle bilayer. We have found that the poly(TRCDA) causes faster color transition from blue to red upon adding ethanol, increasing pH, and temperature. This result is attributed to the decrease of van der Waals interaction of shorter alkyl side chain in poly(TRCDA). We also investigate the effect of head group on color switching of vesicles. The carboxylic acid head groups of PCDA and amide head groups of AEPCDA can form one and two hydrogen bonds, respectively, at the surfaces of vesicles. We have found that the poly(AEPCDA) causes color transition at acidic pH (pH~0.5) whereas the increasing of pH to 9.5 induces the color switching of poly(PCDA). The temperature required for inducing color transition of poly(AEPCDA) is lower than that of poly(PCDA). However, the quantity of added ethanol for inducing color switching of poly(AEPCDA) is much higher than that of poly(PCDA). Our results show that the alkyl side chain and head groups strongly affect to the color switching behaviors of vesicles. This study provides fundamental understanding that is very important for designing polydiacetylene with desirable color switching property.

**Keywords :** polydiacetylene vesicles, alcohol sensor, temperature sensor

## เนื้อหาทบทวน

### บทนำ

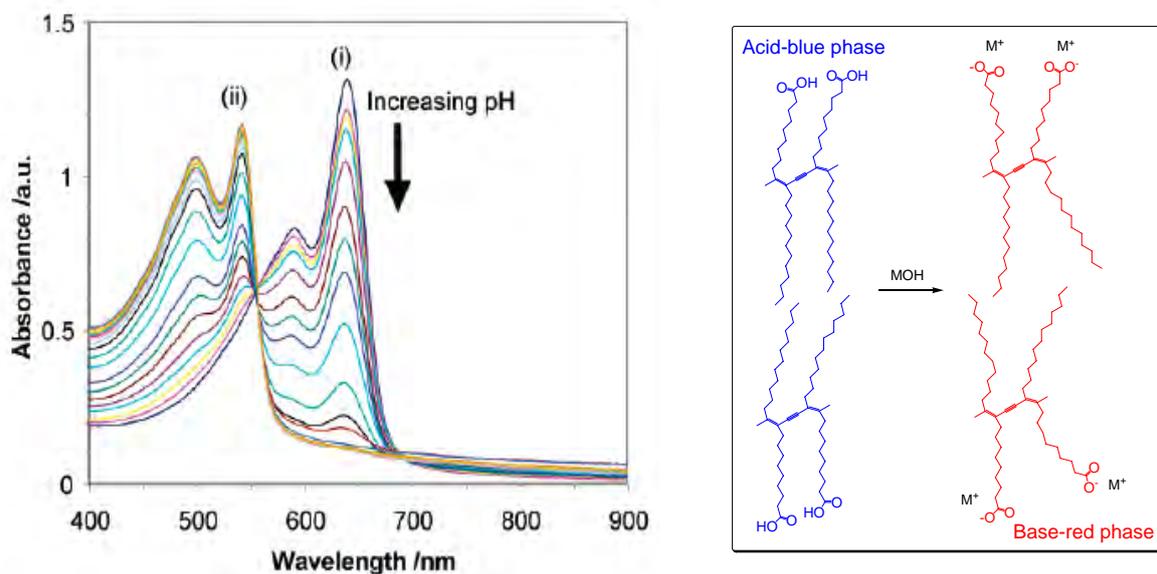
เวสทิเคิลเป็นอนุภาคทรงกลมที่มีโครงสร้างเป็นแบบ bilayers กระจายอยู่ในตัวทำละลายน้ำ ในแต่ละชั้นประกอบด้วยโมโนเมอร์ของไดอะเซททิลีนซึ่งสามารถสังเคราะห์ให้มีโครงสร้างแบบต่างๆตามที่ต้องการได้ เมื่อทำการฉายแสง UV จะเกิดการโพลิเมอไรเซชันกลายเป็นพอลิไดอะเซททิลีนเวสทิเคิลดังแสดงในรูปที่ 1 โครงสร้างของคอนจูเกตพอลิเมอร์ที่ได้ประกอบด้วยสายโซ่หลักที่มีพันธะคู่-พันธะเดี่ยว-พันธะสาม สลับกันไปและมี side chain ทั้งสองข้างที่เป็นหมู่อัลคิลและหมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งสายโซ่หลักในลักษณะนี้ทำให้เกิด conjugation ของ  $\pi$  อิเล็กตรอนได้ ดังนั้นสารพอลิไดอะเซททิลีนเวสทิเคิลจึงมีค่า HOMO-LUMO energy gap ที่อยู่ในช่วงพลังงานของแสงที่มองเห็นได้ (visible light) ในสภาวะปกติที่ไม่ถูกรบกวนสาร พอลิไดอะเซททิลีนเวสทิเคิลจึงมีสีน้ำเงินเข้มที่สังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า



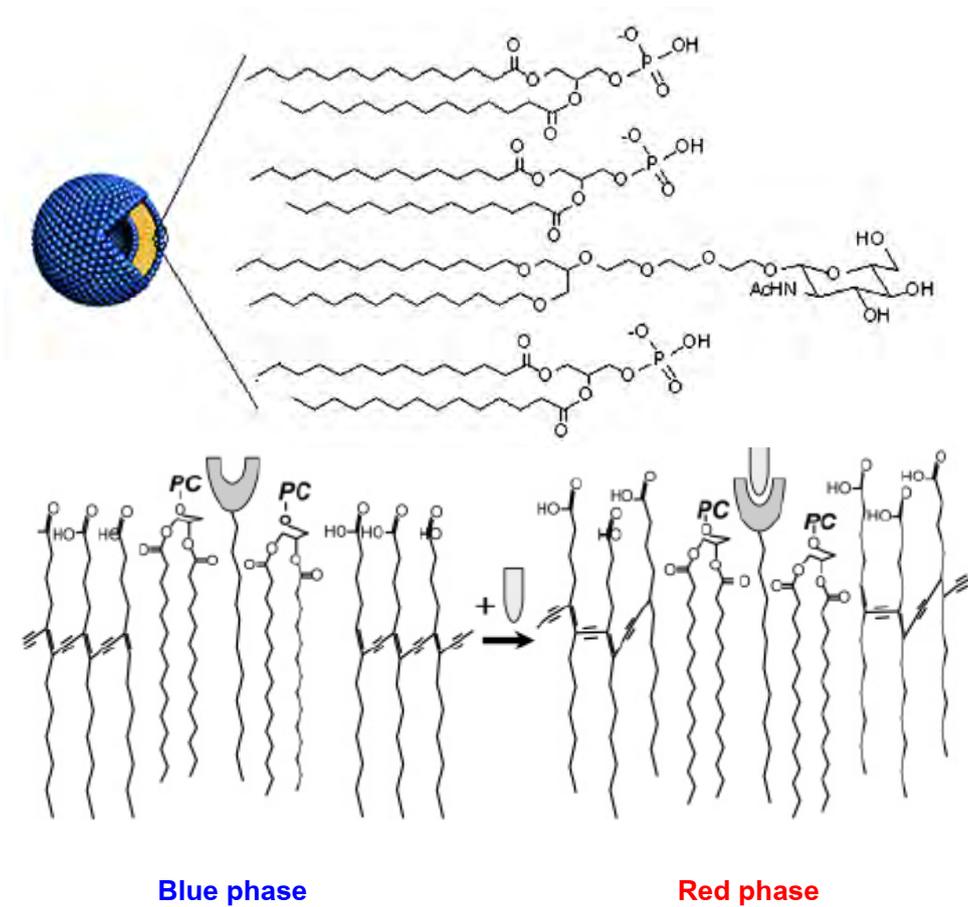
รูปที่ 1 แสดงโครงสร้างของโมโนเมอร์แบบต่างๆและการเตรียมพอลิไดอะเซททิลีนเวสทิเคิล [1,2]

สมบัติของพอลิไดอะเซทตีสีนเวสสิเคิลที่กำลังได้รับความสนใจอย่างมากในขณะนี้คือสามารถเกิดการเปลี่ยนสีที่สามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าเมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกัน เช่น การเปลี่ยนแปลง pH ของสารละลายจากการดัดให้เป็นเบสจะมีผลทำให้พอลิไดอะเซทตีสีนเวสสิเคิล เกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดง [1,3] การเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นก็มีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงเช่นเดียวกัน [2] นอกจากนี้การเติมสารบางชนิดเข้าไปในระบบเช่น ไอออนบวกต่าง ๆ [4] แอลกอฮอล์[1,5] สารช่วยกระจายตัว [6] รวมทั้งสารชีวโมเลกุล [7-17] ก็ยังพบว่าทำให้เกิดการเปลี่ยนสีเช่นเดียวกัน จากสมบัติในลักษณะนี้ทำให้มีความพยายามกันอย่างแพร่หลายจากนักวิทยาศาสตร์ในขณะนี้ที่จะใช้สมบัติการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทตีสีนเวสสิเคิล เพื่อนำมาประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์วัดสารที่สนใจ ยกตัวอย่างเช่น ไอออนบวกต่าง ๆ ค่าความเป็นกรด-เบส สารประกอบเอมีน แอนติเจน (antigen) และสารชีวโมเลกุลอื่นๆอีกหลายชนิด

จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าสมบัติการเปลี่ยนสีที่กล่าวมาแล้วมีเหตุผลหลักมาจากการเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงตัวของ side chains ให้มีความเป็นระเบียบน้อยลงเมื่อถูกรบกวนจากตัวกระตุ้นภายนอก [18-21] ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในลักษณะนี้ทำให้เกิดการบิดงอของสายโซ่หลักของพอลิไดอะเซทตีสีน ดังแสดงในรูปที่ 2, 3 ซึ่งส่งผลทำให้ conjugation length ในสายโซ่หลักสั้นลง (HOMO-LUMO energy gap กว้างขึ้น) หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือสมบัติการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปนั่นเอง (สีเปลี่ยนจากน้ำเงินเป็นแดง)

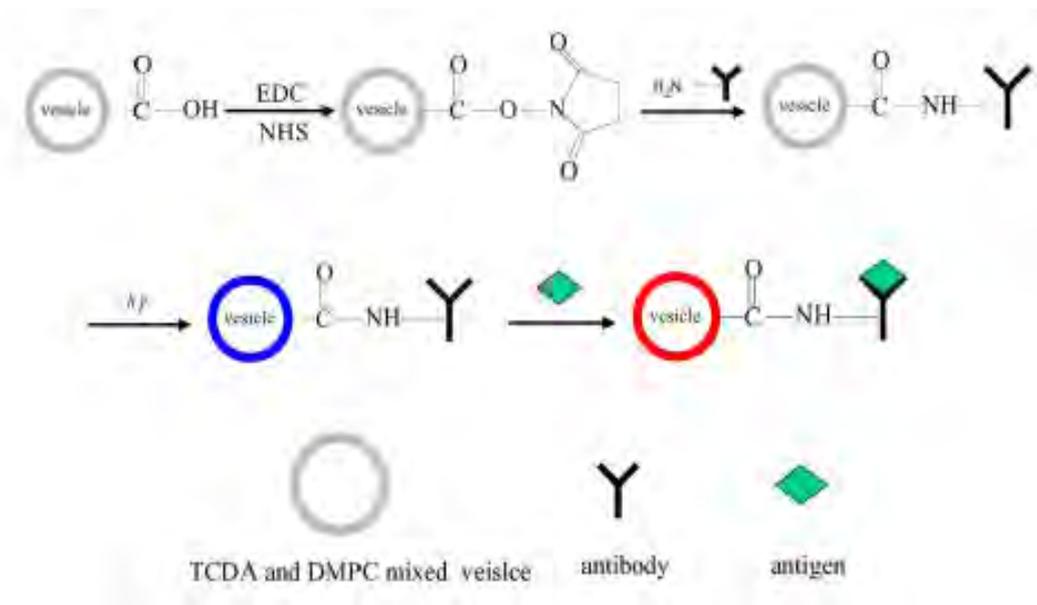


รูปที่ 2 แสดงการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทตีสีนเวสสิเคิลเมื่อเพิ่มค่า pH ของสารละลาย [3]



รูปที่ 3 แสดงการปรับปรุงสมบัติของพอลิไดอะเซททิลีนเวสสิเคิลด้วยการแทรกสารบางชนิดเข้าไป เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวจับกับสารที่ต้องการจะทำการตรวจวัด และการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างที่เกิดขึ้นเมื่อมีการจับกับตัวกระตุ้นจากภายนอกทำให้เกิดการเปลี่ยนสีจากแดงเป็นน้ำเงิน [13,14]

วิธีการพัฒนา พอลิไดอะเซททิลีนเวสสิเคิล ให้สามารถตรวจวัดสารที่ต้องการได้นั้น สามารถทำได้โดยการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ side chain เช่นอาจจะต่อตรงปลายเข้ากับ antibody เพื่อใช้ตรวจวัดปริมาณของ antigen หรืออาจทำการแทรกสารบางชนิดเข้าไปในชั้นของ vesicles ก็ได้ (ดูรูปที่ 3,4) อีกแนวทางหนึ่งก็คือทำการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารละลายเพื่อควบคุมการจัดเรียงตัวของ side chain ภายในเวสสิเคิลซึ่งอาจทำได้โดยการเติมไอออนบวกบางชนิดเข้าไปหรือปรับ pH ของสารละลาย ในงานวิจัยนี้จะศึกษาแนวทางของการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารละลาย เพื่อควบคุมให้พอลิไดอะเซททิลีนเวสสิเคิลตอบสนองต่อปัจจัยภายนอกตามที่ต้องการได้



รูปที่ 4 แสดงการปรับปรุงสมบัติของพอลิไดอะเซทิลีนเวสสิเคิลเพื่อใช้วัด antigen ได้ [9]

### วัตถุประสงค์

1. ต้องการศึกษาดังกลไกการแทรกตัวของสารกระตุ้น (stimuli) เข้าไปในชั้นของพอลิไดอะเซทิลีนเวสสิเคิล แล้วมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนสีในที่สุด ซึ่งการศึกษานี้จะใช้สารในกลุ่มของแอลกอฮอล์เป็นต้นแบบของการศึกษาและจะทำการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแอลกอฮอล์ที่ใช้อย่างเป็นระบบ คาดว่าการเปลี่ยนแปลงความเป็นขั้วและความกะกะของโมเลกุลน่าจะมีผลอย่างมากต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนสี ผลการวิจัยในส่วนนี้มีความสำคัญในการสร้างความเข้าใจพื้นฐานถึงพฤติกรรมตอบสนองของพอลิไดอะเซทิลีนเวสสิเคิลต่อสารรบกวนที่มีโครงสร้างแตกต่างกันออกไป

2. ต้องการที่จะหาวิธีในการควบคุมการเปลี่ยนสีให้เกิดขึ้นในเงื่อนไขที่ต้องการได้ เช่น เปลี่ยนสี ณ อุณหภูมิที่ต้องการ เปลี่ยนสีเมื่อเติมแอลกอฮอล์ในปริมาณที่ต้องการ เปลี่ยนสีเมื่อเติมไอออนบางชนิดในปริมาณที่เหมาะสม เปลี่ยนสีที่ pH ตามที่ต้องการ ซึ่งการศึกษานี้จะเป็นขั้นตอนสำคัญในการพัฒนาให้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับวัด อุณหภูมิ ไอออน แอลกอฮอล์ และ pH ต่อไป แนวคิดที่จะใช้ในการพัฒนาคือ เราสามารถควบคุมความแข็งแรงของการยึดเกาะกันของ side chain ได้ โดยการเติมแอลกอฮอล์ หรือ ไอออนบางชนิดเข้าไปในปริมาณเล็กน้อยก่อน ซึ่งเป็นการรบกวนพอลิไดอะเซทิลีนเวสสิเคิลที่ไม่มากพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสี ดังนั้นพอลิไดอะเซทิลีนเวสสิเคิลที่ได้จะสามารถตอบสนองต่อสิ่งรบกวนภายนอกอื่นๆ เช่น อุณหภูมิ หรือ pH ได้เร็วขึ้นนั่นเอง จากการค้นคว้ายังไม่พบการศึกษาในลักษณะนี้มาก่อน ถ้าผลการศึกษาที่ได้เป็นไปตามที่คาดไว้ จะทำให้มีผลกระทบต่องานวิจัยในสาขานี้อย่างกว้างขวาง

## วิธีการทดลอง

10,12- tricosadinoic acid (TCDA) 10,12- pentacosadiynoic acid (PCDA) มอนอเมอร์ซื้อจากบริษัท Fluka ขณะที่ N-(2-aminoethyl) pentacosadiynamide (AEPEDA) มอนอเมอร์ได้จากการสังเคราะห์ [22] คุณสมบัติทางความร้อนของมอนอเมอร์วิเคราะห์ด้วยเทคนิค differential scanning calorimeter (DSC) โดยมอนอเมอร์ทั้ง 3 ชนิดจะถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยขบวนการ recrystallization ก่อนนำมาวิเคราะห์ด้วย DSC โดยการชั่งสารตัวอย่างประมาณ 3-5 mg ใส่ในจานอลูมิเนียมและวัดภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิที่ 5 °C/min

### 2.1 การเตรียมสารละลายพอลิไดอะเซทติลีนเวสลิเคิล

พอลิไดอะเซทติลีนเวสลิเคิล (PDA) ที่ใช้ในการศึกษาในงานวิจัยนี้มีเตรียมจากมอนอเมอร์ 3 ชนิดคือ 10,12- tricosadinoic acid (TCDA) 10,12- pentacosadiynoic acid (PCDA) และ N-(2-aminoethyl) pentacosadiynamide (AEPEDA) ซึ่งจะเตรียมให้อยู่ในรูปของสารละลายที่มีความเข้มข้น 0.5 mM โดยการนำโมโนเมอร์ทั้ง 2 ชนิดมาละลายในคลอโรฟอร์มแล้วทำการกรองด้วยแผ่นกรองไนลอนโดยมีขนาดของรูพรุน 0.4 ไมครอนเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ส่วนอื่นที่ปนเปื้อนออก จากนั้นทำการระเหยคลอโรฟอร์มในอ่างน้ำที่ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ระดับ 60 ถึง 65 องศาเซลเซียสจนกระทั่งคลอโรฟอร์มหมดไปโดยจะปรากฏลักษณะเป็นคราบขาวขุ่นภายในภาชนะซึ่งก็คือเนื้อสารของโมโนเมอร์ ต่อจากนั้นจะเป็นการเตรียมสารละลายพอลิไดอะเซทติลีนที่ใช้น้ำปราศจากไอออน (deionized water) เป็นตัวทำละลาย ซึ่งจะถูกเติมลงไปเป็นปริมาณเท่ากับปริมาณของคลอโรฟอร์มที่ระเหยหมดไปข้างต้น จากนั้นนำไปกระตุ้นให้เกิดการละลายได้ด้วยเครื่องสั่นเหนือเสียง (ultrasonic bath) ที่ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 75 ถึง 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง 45 นาทีโดยใช้แผ่นอะลูมิเนียมปิดคลุมที่ปากภาชนะ สารละลายที่ได้จะมีลักษณะเป็นคอลลอยด์แล้วเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 คืน และเพื่อให้เกิดเป็นพอลิไดอะเซทติลีนเวสลิเคิลจึงนำสารละลายดังกล่าวมาทำการฉายแสงยูวีที่มีความยาวคลื่นประมาณ 254 นาโนเมตรเป็นเวลา 5 นาทีจะทำให้ได้สารละลายพอลิไดอะเซทติลีนเวสลิเคิลที่มีสีน้ำเงิน แล้วทำการกรองสารละลายด้วยกระดาษกรองเพื่อจำกัดพอลิเมอร์ที่หลงเหลืออยู่ในสารละลายอีกครั้ง

2.2 การศึกษาการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทติลีนเวสลิเคิล โดยทำการรบกวนระบบด้วยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลง pH และการเติมแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ

นำสารละลายพอลิไดอะเซทติลีนเวสลิเคิล ทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมได้มาทำการเจือจางสารละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนให้ได้ค่าการดูดกลืนแสงสูงสุดประมาณ 0.4 ซึ่งค่าการดูดกลืนแสงที่ได้นี้มาจากการวัดด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ (UV-Vis spectrometer) จากนั้นทำการรบกวนระบบด้วยการเพิ่มอุณหภูมิโดยทำการเพิ่มอุณหภูมิครั้งละประมาณ 5 °C และปล่อยให้ระบบเข้าสู่สมดุลที่อุณหภูมินี้ 5 นาทีก่อนทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยทำการรบกวนระบบในช่วงอุณหภูมิประมาณ 20 – 70 °C

ส่วนการรบกวนระบบโดยการเติมแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆคือ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล และ 2-โพรพานอล จะทำการรบกวนโดยใช้ไมโครปิเปตๆ ลงในสารละลายพอลิไดอะเซทดีลีนเวสตีเคิลครั้งละ 200 ไมโครลิตรโดยการเติมแต่ละครั้งจะต้องเขย่าสารละลายและทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงโดยใช้เซลล์ยูวีชนิด QG ที่มีระยะแสงผ่าน 1 เซนติเมตร ซึ่งจะทำให้การวัดตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่น 200 ถึง 900 นาโนเมตรทุกครั้งจนสารละลายเปลี่ยนสีแล้วทำการปิเปตแอลกอฮอล์และวัดสเปกตราต่อไปจนได้สเปกตราของสารละลายที่มีลักษณะรูปร่างคงที่ แต่สำหรับ 1-บิวทานอล 2-บิวทานอล เทอร์เชียรี-บิวทานอล 1-เพนทานอล และ 2-เพนทานอล จะทำการทดลองเช่นเดียวกันแต่จะปิเปตแอลกอฮอล์เติมลงไปเพียงครั้งละ 25 ไมโครลิตรเท่านั้น

ส่วนการรบกวนระบบโดยการเปลี่ยนแปลง pH นั้น จะทำการปรับ pH ของสารละลายพอลิไดอะเซทดีลีนเวสตีเคิลโดยใช้สารละลาย NaOH และ HCl โดยค่อยๆปรับจาก pH เริ่มต้นที่เท่าๆกันไปจนถึงการเปลี่ยนแปลงของ pH ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีอย่างสมบูรณ์

จากนั้นจะทำการวิเคราะห์ผลการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทดีลีนเวสตีเคิลเมื่อมีการรบกวนระบบซึ่งคาดว่าสเปกตราที่ได้จะมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและค่าการดูดกลืนแสง โดยวิธีการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงโดยนำค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นของระบบที่ไม่ได้ถูกรบกวน ( $\lambda \approx 638$  nm) และ ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นของระบบที่ถูกรบกวน ( $\lambda \approx 540$  nm) มาคำนวณค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองในการเปลี่ยนสี (%CR) ตามสมการ

$$\%CR = \left( \frac{PB_0 - PB}{PB_0} \right) \times 100$$

โดยที่

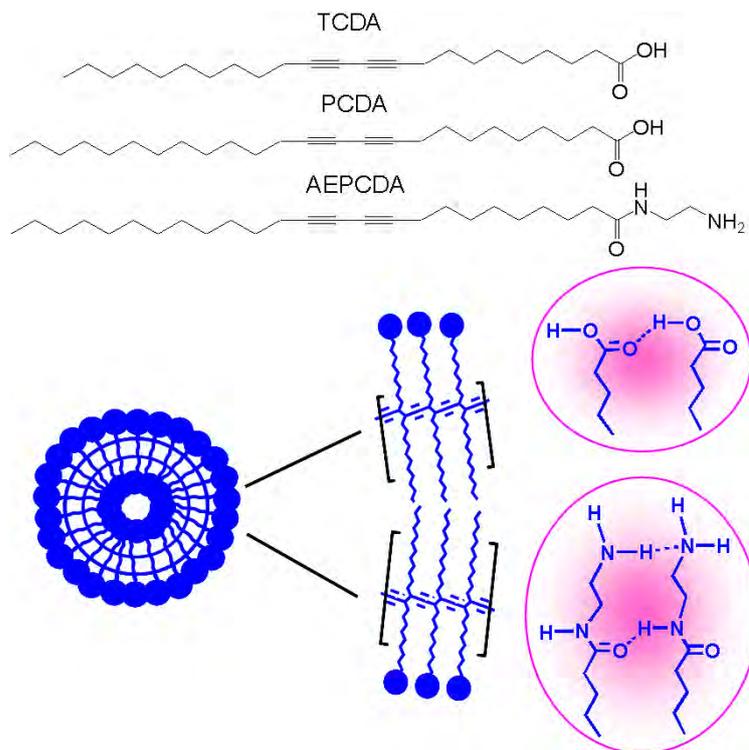
$$PB = \left( \frac{Absorbance_{635}}{Absorbance_{540} + Absorbance_{638}} \right)$$

$PB_0$  คือ ระบบของพอลิไดอะเซทดีลีนเวสตีเคิลที่ยังไม่ถูกรบกวน(ไม่ได้เติมตัวกระตุ้น)

$PB$  คือ ระบบของพอลิไดอะเซทดีลีนเวสตีเคิลที่ถูกรบกวน(เติมตัวกระตุ้น)

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทดีลีนเวสตีเคิล (PDA) ที่เตรียมขึ้นจากมอนอเมอร์ 3 ชนิดที่มีส่วนหัวและความยาวของสายโซ่อัลคิลที่แตกต่างกันต่อการตอบสนองต่อการรบกวนระบบด้วย การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลง pH และการเติมแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างต่างๆกันเข้าไปในระบบของสารละลาย PDA ทั้ง 3 ชนิด ซึ่งโครงสร้างของมอนอเมอร์ทั้ง 3 ชนิดแสดงดังรูปที่ 5



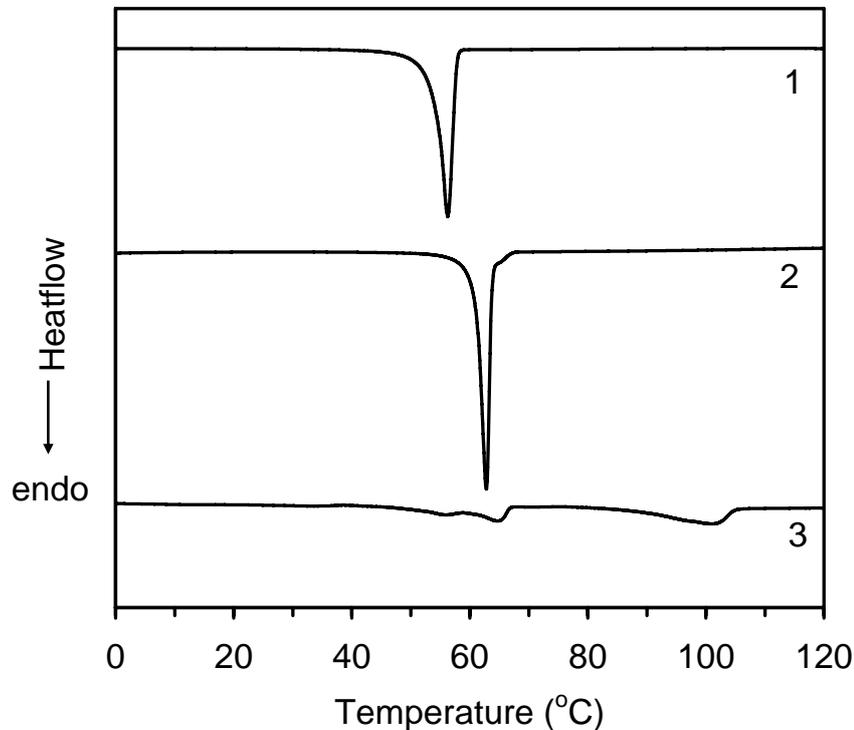
รูปที่ 5 (ด้านบน) โครงสร้างของไดอะเซทติลีนมอนอเมอร์ (ด้านล่าง) โครงสร้างของพอลิไดอะเซทติลีนเวสสิเคิลและแสดงการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างส่วนหัวของโครงสร้าง

จากรูปที่ 5 จะเห็นว่า TCDA และ PCDA จะมีส่วนหัวเป็นหมู่คาร์บอกซิลิกเหมือนกันแต่ความยาวของสายโซ่อัลคิลแตกต่างกัน ซึ่งน่าจะส่งผลต่อแรงกระทำระหว่างกันภายใน bilayer ของเวสสิเคิล แต่เมื่อเปลี่ยนจากส่วนหัวที่เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกของ PCDA มาเป็นหมู่เอไมด์ของ AEPCDA น่าจะส่งผลต่อพันธะไฮโดรเจนที่บริเวณผิวหน้าของเวสสิเคิล ซึ่งจะเห็นว่าโครงสร้างที่ผิวหน้าของ poly(AEPCDA) เวสสิเคิล จะมีพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้น 2 พันธะที่แยกกันด้วยหมู่ ethyl ซึ่งแตกต่างจากของ poly(PCDA) เวสสิเคิล จากผลการทดลองพบว่าโครงสร้างที่แตกต่างกันของ PDA จะส่งผลต่อการเปลี่ยนสีเมื่อมีการบวกรววนด้วยการเปลี่ยนอุณหภูมิ pH และ แอลกอฮอล์ที่แตกต่างกัน ดังรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 1. คุณสมบัติทางความร้อนของไดอะเซทติลีนมอนอเมอร์

ในการทดลองนี้จะแสดงถึงโครงสร้างที่แตกต่างกันของไดอะเซทติลีน (DA) มอนอเมอร์ จะส่งผลต่อแรงกระทำที่แตกต่างกันระหว่างโมเลกุล ซึ่งจะส่งผลต่อแรงกระทำภายใน bilayer ของเวสสิเคิล รูปที่ 6 แสดง DSC curves ที่ได้จาก second heating cycle ของ DA มอนอเมอร์ และตารางที่ 1 แสดงค่า transition temperatures และการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) ซึ่งจากรูปที่ 6 และตารางที่ 1 จะเห็นว่า TCDA และ PCDA มอนอเมอร์จะมีค่า melting point ( $T_m$ ) ที่  $53.6^\circ\text{C}$

และ 62.8 °C ตามลำดับ และค่า  $\Delta H$  ของ TCDA และ PCDA มอนอเมอร์จะมีค่าเท่ากับ 53.6 kJ/mol และ 57.9 kJ/mol ตามลำดับ การที่ค่า  $T_m$  และ  $\Delta H$  ของ TCDA มีค่าต่ำกว่าของ PCDA ก็เนื่องมาจากค่าพลังงานความร้อนที่ต้องใช้ในการสลายพันธะของ PCDA มีค่าต่ำกว่า



รูปที่ 6 DSC curves ของ TCDA (1) PCDA (2) และ AEPCDA (3) ไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์

ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางความร้อนของไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์

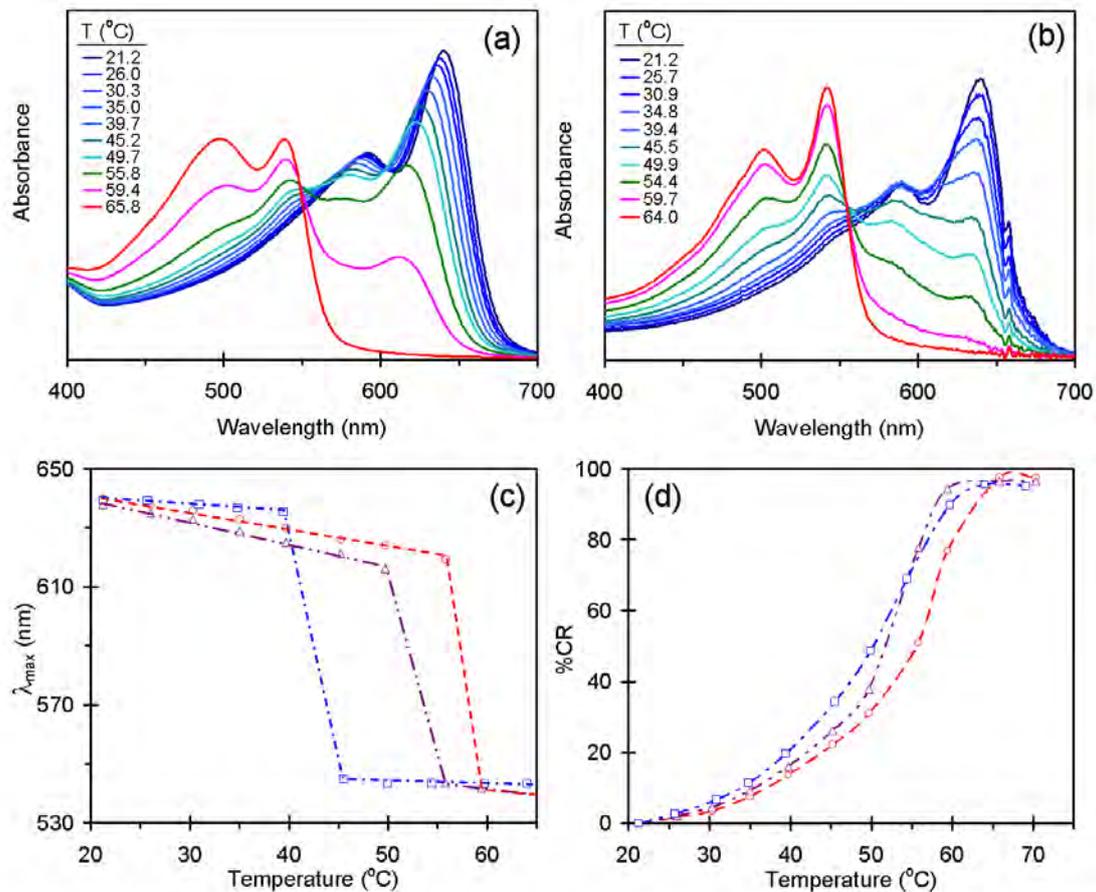
Diacetylene monomers	2 <sup>nd</sup> Heating		1 <sup>st</sup> Cooling	
	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{\text{endo}}$ (kJ/mol)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{\text{exo}}$ (kJ/mol)
TCDA	56.3	53.6	51.1	53.4
PCDA	62.8	57.9	58.2	58.6
AEPCDA	56.5, 64.6 ( $T_{LC}$ )	18.8	62.0 ( $T_{LC}$ )	13.6
	101.1 ( $T_m$ )	23.7	85.6 ( $T_c$ )	35.7

สำหรับระบบของ AEPCDA ที่มีความยาวของสายโซ่อัลคิลกับ PCDA แต่ส่วนหัวแตกต่างกันโดยมีหมู่เอมีนกับเอไมด์แยกจากกันด้วยหมู่ ethyl นั้น พบว่าจะส่งผลต่อพฤติกรรมการหลอม โดย DSC curve ของ AEPCDA จะแสดงพีคการดูดพลังงานที่กว้างที่ 56.5 °C 64.6 °C และ 101.1 °C การพบพีคทั้งสามนั้นน่าจะเกิดจากการเกิดของ liquid crystalline (LC) phase เกิดขึ้น ซึ่งเป็นพฤติกรรมที่เกิดขึ้นกับมอนอเมอร์ชนิดอื่น ๆ ที่มีส่วนหัวที่แยกออกจากกันในลักษณะเดียวกับ AEPCDA ด้วยเช่นกัน [23,24] นอกจากนี้ยังพบว่าผลรวมของ  $\Delta H$  ทั้ง 3 อุณหภูมิจะมีค่าน้อยกว่าของ PCDA มอนอเมอร์

## 2. การตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน

การรบกวนระบบของ PDA เวสสิเคิลโดยการเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลต่อการยับยั้งตัวของโครงสร้างทั้งหมดคือ สายโซ่อัลคิลที่ส่วนหาง ส่วนหัวที่มีขั้ว และบริเวณสายโซ่หลักที่เกิดการคอนจูเกต การเปลี่ยนสีจะเกิดขึ้นได้ต่อเมื่อการยับยั้งที่เกิดจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของโครงสร้างทั้งหมดมีค่ามากกว่าแรงกระทำระหว่างและภายใน PDA เวสสิเคิล ส่งผลให้โครงสร้างทั้งหมดเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของสายโซ่หลักที่เกิดการคอนจูเกต [25-30] ทำให้ช่องว่างของ HOMO-LUMO มีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีน่าจะมีความสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของแรงกระทำเหล่านี้

สเปกตรากการดูดกลืนแสงของ poly(TCDA) poly(PCDA) และ poly(AEPCDA) ที่อุณหภูมิห้องมีรูปร่างของสเปกตราเหมือนกันคือเกิดพีค  $\lambda_{max}$  ที่ ~640 nm และพีคไหล่ที่ ~590 nm การเพิ่มอุณหภูมิทำให้สเปกตรากการดูดกลืนแสงมีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างเป็นระบบดังแสดงในรูปที่ 7a และ 7b โดยการเปลี่ยนแปลงในช่วงอุณหภูมิต่ำสเปกตราทั้งหมดจะเลื่อนไปยังบริเวณที่มีพลังงานสูงขึ้นเล็กน้อยโดยที่ค่าการดูดกลืนแสงมีค่าลดลงเล็กน้อยเช่นเดียวกัน แสดงว่าการเพิ่มอุณหภูมิในช่วงนี้ทำให้เกิดการยับยั้งของโครงสร้างของ PDA เพียงบางส่วนเท่านั้น เพื่อจะศึกษาถึงขนาดของการจัดเรียงตัวใหม่ของแต่ละส่วนของโครงสร้างของ PDA จึงทำการสร้างกราฟระหว่าง  $\lambda_{max}$  กับอุณหภูมิดังรูปที่ 7c พบว่าค่าความชันของกราฟในช่วงอุณหภูมิต่ำจะเปลี่ยนแปลงไปตามโครงสร้างของ PDA เวสสิเคิล โดยในระบบของ poly(TCDA) เวสสิเคิลจะมีค่าความชันมากกว่าในระบบของ poly(PCDA) เวสสิเคิลแสดงถึงขนาดการการจัดเรียงตัวของแต่ละส่วนมีค่ามากกว่าซึ่งสอดคล้องกับแรงกระทำระหว่างและภายในโมเลกุลมีค่าน้อยกว่าเนื่องจากสายโซ่อัลคิลของ poly(TCDA) สั้นกว่านั่นเอง โดยขนาดการการจัดเรียงตัวใหม่ของ poly(AEPCDA) มีค่าน้อยที่สุด (ความชันน้อยที่สุด) ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากการเกิดพันธะไฮโดรเจน 2 พันธะระหว่างหมู่เอมีนกับหมู่เอไมด์ที่บริเวณส่วนหัวนั่นเองทำให้เกิดการจำกัดการยับยั้งตัวของโครงสร้างที่ส่วนต่างๆของ PDA นั้นเอง



รูปที่ 7 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของ (a) poly(PCDA) และ (b) poly (AEPCDA) เวสลิเคิลในสารละลายน้ำเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (c) การเปลี่ยนแปลง  $\lambda_{\max}$  และ (d) colorimetric response (%CR) เทียบกับอุณหภูมิ สัญลักษณ์ (O) คือ poly(PCDA) ( $\Delta$ ) คือ poly(TCDA) และ ( $\square$ ) poly(AEPCDA)

นอกจากนี้ยังพบว่าสเปกตรากการดูดกลืนแสงของ poly(PCDA) เวสลิเคิล จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเกิน 55 °C โดยจะพบพีคการดูดกลืนแสงใหม่ที่เกิดขึ้นที่ความยาวคลื่น poly(PCDA) เวสลิเคิล 540 nm และมีค่าการดูดกลืนแสงสูงขึ้นขณะที่พีคการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น ~540 nm มีค่าลดลง และยังสังเกตเห็นจุด isosbestic point ที่ความยาวคลื่น ~550 nm ซึ่งแสดงถึงการเกิดการ transition ระหว่างสารที่มีระดับชั้นพลังงานที่แตกต่างกัน (different electronic species) และการเปลี่ยนสีของ poly(PCDA) เวสลิเคิล จากสีน้ำเงินไปเป็นสีแดงจะเกิดอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ ~65 °C ที่การเปลี่ยนแปลงชั้นนี้ความร้อนที่ทำให้เกิดการขยับตัวอย่างมากของ side chain ของสารทำให้พันธะไฮโดรเจนที่บริเวณส่วนหัวแตกออก ส่งผลให้เกิดการขยับตัวและจัดเรียงตัวใหม่ของส่วนต่างๆของโครงสร้าง โดยจะเห็นว่าพีคการดูดกลืนแสงที่

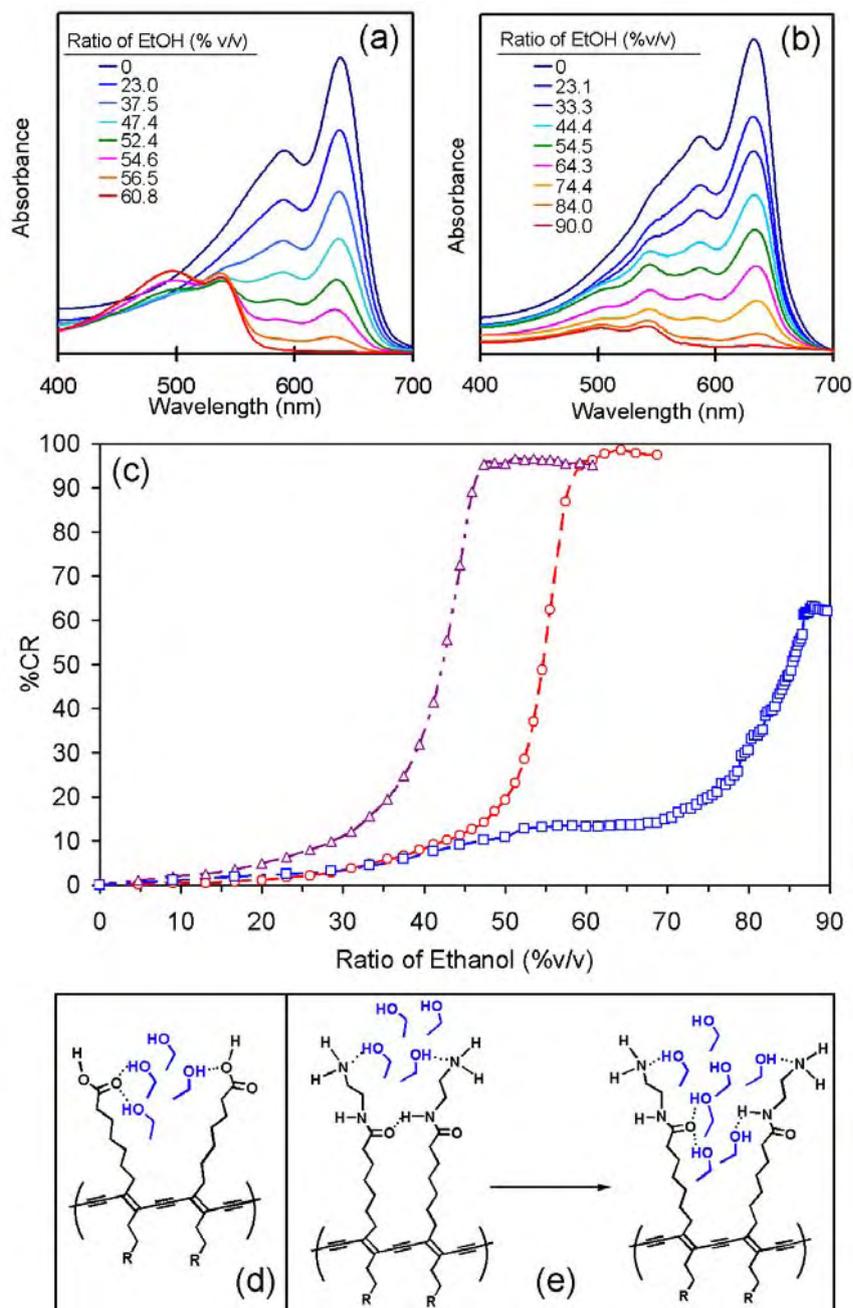
กว้างที่  $\sim 550$  nm จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะสายโซ่ของ PDA โดยพบว่า poly(TCDA) เวสสิเคิล ที่มีสายโซ่อัลคิลที่สั้นกว่าจะมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสที่น้อยกว่าคือ สังเกตพบการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิ  $\sim 60$  °C ดังกราฟแสดงการเปรียบเทียบการเปลี่ยนสีของเวสสิเคิลทั้ง 3 ชนิดในรูปที่ 7c,d โดยการลดลงของ  $\lambda_{\max}$  แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสในระยะเริ่มแรก ขณะที่ค่าการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสี (%CR) แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสทั้งระบบ จากการสังเกตพบว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีของ poly(PCDA) poly(TCDA) เวสสิเคิล จะมีค่าใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของมอนอเมอร์แต่ละชนิด [31]

ในระบบของ poly(AEPCDA) เวสสิเคิล จะมีพฤติกรรมที่แตกต่างจากการวิเคราะห์สเปกตรัมที่อุณหภูมิต่ำพบว่า การขยับตัวด้วยความร้อนของ side chain จะถูกจำกัดจากการเกิดพันธะไฮโดรเจน 2 พันธะที่ส่วนหัวของโครงสร้าง อย่างไรก็ตามสามารถสังเกตพบการเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิต่ำด้วย โดยพบการเลื่อนของ  $\lambda_{\max}$  จาก  $\sim 637$  nm ไปยัง  $\sim 543$  nm ที่อุณหภูมิ  $\sim 45$  °C (รูปที่ 7c) ซึ่งต่ำกว่าของ poly(PCDA) เวสสิเคิล  $15$  °C เนื่องจาก poly(AEPCDA) และ poly(PCDA) มีส่วนของ alkyl chain ที่เหมือนกันดังนั้นความแตกต่างที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดจากแรงกระทำบริเวณส่วนหัวที่ต่างกัน ซึ่งถึงแม้ว่าส่วนหัวของ poly(AEPCDA) จะเกิดพันธะไฮโดรเจน 2 พันธะ แต่จากผลการทดลองพบว่าแรงกระทำระหว่างกันมีค่าน้อยกว่าของ poly(PCDA) โดยการเปลี่ยนสีจะเกิดอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ  $\sim 60$  °C

### 3. การตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีเมื่อเติมเอทานอล

การรบกวนระบบของ PDA เวสสิเคิลโดยการเติมเอทานอลน่าจะส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของส่วนหัวที่บริเวณพื้นผิวของโครงสร้างของ PDA เวสสิเคิล โดยโมเลกุลของเอทานอลในสารละลายจะค่อยๆ ซึมผ่านเข้าไปในชั้นของ PDA เวสสิเคิล และในที่สุดจะทำให้พันธะไฮโดรเจนที่บริเวณส่วนหัวแตกออกทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของ PDA เวสสิเคิล ซึ่งความแข็งแรงของแรงกระทำภายในชั้นของ PDA เวสสิเคิลจะเป็นปัจจัยหลักในการอธิบายพฤติกรรมเกิดการเปลี่ยนสีและกลไกการซึมผ่านของเอทานอลก็เป็นปัจจัยที่สำคัญอีกปัจจัยหนึ่งเช่นกัน

รูปที่ 8a,b แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ poly(PCDA) และ poly(AEPCDA) เวสสิเคิลที่ทำการเติมเอทานอลเข้าไปในระบบ ที่ปริมาณเอทานอลต่ำสเปกตรัมการดูดกลืนแสงไม่เปลี่ยนแปลงแต่ค่าการดูดกลืนแสงจะมีค่าต่ำลงเนื่องจากสารมีความเข้มข้นน้อยลง โดยมีค่า  $\lambda_{\max}$  คงที่ที่  $\sim 640$  nm แสดงว่าการเติมเอทานอลไม่ได้ไปรบกวนการขยับตัวของส่วนหางของโครงสร้างของ PDA เวสสิเคิล และเมื่อเติมเอทานอลเพิ่มเข้าไปในระบบจนถึง 50%v/v จะพบพีคการดูดกลืนแสงที่  $\sim 540$  nm และจะเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงอย่างสมบูรณ์เมื่อมีการเติมเอทานอลที่ปริมาณ 60%v/v การตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีแสดงได้โดยการเขียนกราฟระหว่างค่า %CR กับปริมาณเอทานอลที่เติมเข้าไปในระบบแสดงดังรูปที่ 8c ที่ระยะนี้การซึมผ่านของเอทานอลเข้าไปในชั้นของ PDA เวสสิเคิลทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้าง (รูปที่ 8d)



รูปที่ 8 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของ (a) poly(PCDA) และ (b) poly (AEPCDA) เวสสิเคิลในสารละลายน้ำเมื่อเติมเอทานอล (c) colorimetric response (%CR) เทียบกับปริมาณเอทานอลสัญลักษณ์ (O) คือ poly(PCDA) ( $\Delta$ ) คือ poly(TCDA) และ ( $\square$ ) poly(AEPCDA) และแผนภาพแสดงการแพร่ผ่านของเอทานอลเข้าไปในชั้นของ (d) poly(PCDA) และ (e) poly(AEPCDA)

เนื่องจากสิ่งสำคัญในการทำให้เกิดการเปลี่ยนสีคือการแทรกตัวของเอทานอลเข้าไปในชั้น PDA เวสลิเคิล ดังนั้นสิ่งที่ควรนำมาพิจารณาในการเกิดการเปลี่ยนสี คือแรงกระทำระหว่างกันที่บริเวณส่วนหัวของโครงสร้าง ซึ่งพบว่าการเกิดการเปลี่ยนสีของ poly(TCDA) จะเริ่มเกิดที่ปริมาณเอทานอลน้อยๆโดยจะเกิดการเปลี่ยนสีอย่างสมบูรณ์ที่ ~47 %v/v ของเอทานอล และเกิดการเปลี่ยนสีโดยใช้ปริมาณเอทานอลน้อยกว่า poly(PCDA) เนื่องจากมีส่วนของ alkyl side chain ที่สั้นกว่าทำให้เกิดการยับตัวของโครงสร้างเมื่อมีการทำลายพันธะไฮโดรเจนจากการแทรกตัวเข้าไปแล้วของเอทานอลได้ง่ายกว่า

การตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของ poly(AEPCDA) เมื่อมีการเติมเอทานอลเข้าไปในระบบจะแตกต่างจากของ poly(PCDA) โดยการเปลี่ยนสีของ poly(AEPCDA) จะเกิดที่ปริมาณของเอทานอลที่เติมลงไปมากกว่า สิ่งที่น่าสนใจคือพบการเกิดการเปลี่ยนสีเป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนสีที่ปริมาณเอทานอล 35 - 50 %v/v สอดคล้องกับการเกิดฟลูออเรสเซนส์ที่ 540 nm (รูปที่ 8b) และรูปร่างของสเปกตรากการดูดกลืนแสงจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มปริมาณเอทานอลขึ้นจนถึง ~75 %v/v โดยสเปกตรากการดูดกลืนแสงจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณเอทานอลเพิ่มขึ้นจนถึง ~85 %v/v ซึ่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีแดงอย่างสมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 8c ซึ่งแสดงค่า %CR ที่เปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนและรวดเร็วที่ปริมาณเอทานอล 2 ช่วงความเข้มข้น จากผลการทดลองที่ได้แสดงว่าการที่พันธะไฮโดรเจน 2 พันธะที่แยกจากกันด้วยหมู่เอซิลจะต่อต้านการซึมผ่านเข้าไปของเอทานอลในชั้นของ PDA เวสลิเคิล จึงทำให้ต้องใช้ปริมาณที่มากกว่าของ poly(PCDA) เวสลิเคิล

จากผลการทดลองที่ได้ทำให้สามารถเสนอกลไกการเกิดการเปลี่ยนสีใน 2 ขั้นตอนของ poly(AEPCDA) เวสลิเคิล ได้ดังแสดงในรูปที่ 8e โดยในขั้นแรกจะเกิดจากการซึมผ่านเข้าไปของเอทานอลที่บริเวณพื้นผิวของเวสลิเคิลจึงทำให้เกิดการทำลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่เอมีน ซึ่งการเพิ่มขึ้นของหมู่เอมีนอิสระจะทำให้เกิดการยับตัวของบางส่วนของ PDA อย่างไรก็ตาม side chain ยังคงเกาะกันอยู่ด้วยพันธะไฮโดรเจนของหมู่เอไมด์ นอกจากนี้การซึมผ่านเข้าไปของเอทานอลซึ่งมีขั้วจะทำให้เกิดแรงต้านกับหมู่เอซิลซึ่งไม่มีขั้วจึงทำให้การเติมเอทานอลเข้าไปในช่วงความเข้มข้นจาก 50 - 75%v/v ไม่ทำให้สเปกตรากเกิดการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อปริมาณของเอทานอลมากกว่า 85%v/v จะทำให้เกิดการแพร่ผ่านเข้าไปในส่วนชั้นในของ poly(AEPCDA) เวสลิเคิล ทำให้เกิดการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่เอไมด์ ส่งผลให้เกิดการยับตัวและจัดเรียงตัวใหม่ในโครงสร้างของ PDA จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสี

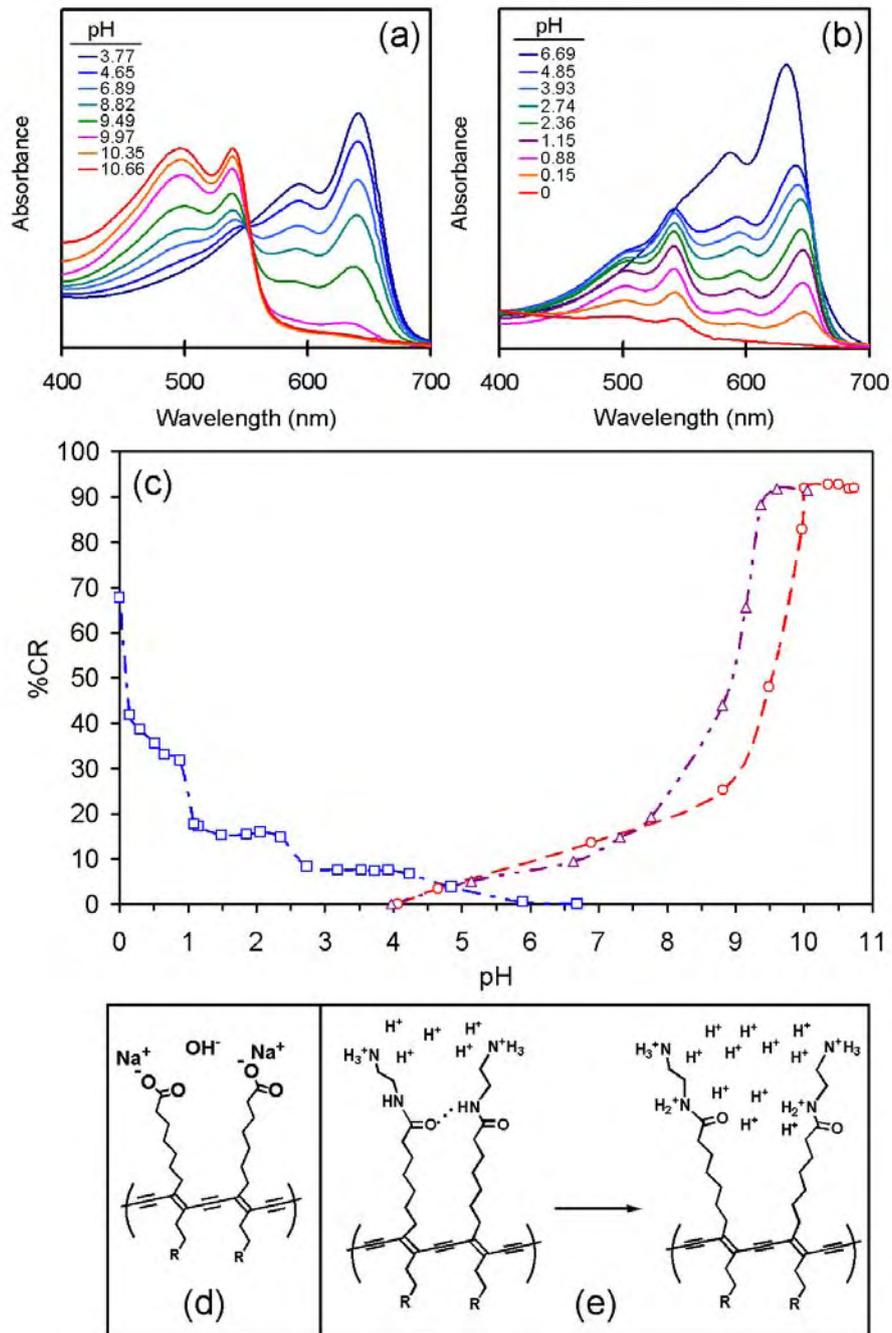
#### 4. การตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่อปริมาณของ OH<sup>-</sup> และ H<sup>+</sup> ไอออน

การเติมไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup>) ลงไปในสารละลาย poly(PCDA) และ poly(TCDA) เวสลิเคิล จะทำให้แรงกระทำระหว่างส่วนหัวของเวสลิเคิลเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก โดยการเติม OH<sup>-</sup> ไอออนลงไปจะทำให้ไปจับตัวกับ H<sup>+</sup> ไอออนจากส่วนหัวที่เป็นหมู่คาร์บอกซิลิก ส่งผลให้เกิดการแตกของพันธะไฮโดรเจนที่บริเวณพื้นผิวของเวสลิเคิล [3] โดยปฏิกิริยาระหว่างกรด-เบสจะ

ทำให้หมู่คาร์บอกซิลิกกลายเป็นหมู่คาร์บอกซิเลตซึ่งมีประจุเป็นลบ จึงทำให้แรงกระทำระหว่างส่วนหัวของเวสสิเคิลกลายเป็นแรงผลักกันทำให้เกิดการขยับและจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้างของ PDA โดยการขยับตัวของ PDA จะเกิดขึ้นมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับปริมาณของคาร์บอกซิเลตที่เกิดขึ้นที่พื้นผิวของเวสสิเคิล

รูปที่ 9a แสดงสเปกตรากการดูดกลืนแสงของ poly(PCDA) เวสสิเคิลเมื่อทำการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าการเพิ่ม pH จาก 4 ไปที่ 8.8 ทำให้เกิดการโตขึ้นของพีคที่ 540 nm ที่ขั้นนี้การสูญเสีย  $H^+$  ไอออนของหมู่คาร์บอกซิลิกโดยการเติม  $OH^-$  ไอออนลงไป จะทำให้ประจุลบที่เกิดจากหมู่คาร์บอกซิเลตเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการขยับตัวของบางส่วนของ PDA และเมื่อเพิ่ม pH จนถึง 10 จะทำให้สเปกตรากเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างทันทีทันใด นั่นคือเกิดการเปลี่ยนสีอย่างสมบูรณ์จากน้ำเงินเป็นแดง โดยดูได้จากค่า %CR ในรูปที่ 9c จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วและชันมากที่บริเวณช่วง pH นี้ ซึ่งในเฟสที่เวสสิเคิลเปลี่ยนเป็นสีแดงนั้น ปริมาณที่มากของหมู่คาร์บอกซิเลตส่งผลให้เกิดการขยับและจัดเรียงตัวใหม่ของ poly(PCDA) เวสสิเคิลทั้งระบบ (รูปที่ 9d) ส่วนการตอบสนองของ poly(TCDA) เวสสิเคิล เมื่อทำการเติม  $OH^-$  ไอออน จะมีพฤติกรรมในลักษณะเดียวกันกับของ poly(PCDA) เวสสิเคิล แต่เกิดการเปลี่ยนสีในช่วง pH ต่ำกว่าเท่านั้น โดยจะเกิดการเปลี่ยนสีในช่วง pH ประมาณ 7.8 ถึง 9.4 เนื่องจากแรงผลักที่เกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิวของ poly(TCDA) เวสสิเคิล มีค่าน้อยกว่าของ poly(PCDA) เวสสิเคิล

พฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของ poly(AEPCDA) เวสสิเคิล จะแตกต่างจาก poly(PCDA) เวสสิเคิล โดยการเติม  $OH^-$  ไอออนจะไม่ทำให้เวสสิเคิลเกิดการเปลี่ยนสี โดยการเปลี่ยนสีของ poly(AEPCDA) เวสสิเคิล จะเกิดขึ้นเมื่อเติม  $H^+$  ไอออนลงไปในระบบแทน รูปที่ 9b แสดงสเปกตรากการดูดกลืนแสงของ poly(AEPCDA) เวสสิเคิล ที่เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกลงไป และเมื่อทำการเขียนกราฟระหว่างค่า %CR กับ pH พบว่าเกิดการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีหลายขั้นตอน โดยขั้นตอนที่ 1, 2, 3 และ 4 จะเกิดขึ้นที่ pH ประมาณ 4.5, 2.5, 1.0 และ 0.1 ตามลำดับ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้น่าจะเกิดจากบริเวณส่วนหัวของ poly(AEPCDA) เวสสิเคิล ที่แตกต่างจาก poly(PCDA) เวสสิเคิล อันดับแรกคือ ชั้นนอกสุดของเวสสิเคิลประกอบด้วยส่วนหัวที่เป็นหมู่เอมีนที่เดพันธะไฮโดรเจน ทำให้  $OH^-$  ไอออนไม่สามารถไปจับกับ  $H^+$  ไอออนของหมู่เอมีนได้ ในทางกลับกัน  $H^+$  ไอออนที่เติมลงไปจะเข้าไปเกิดพันธะกับ N อะตอมในหมู่เอมีนได้ทำให้เกิดแรงผลักระหว่างประจุบวกที่เกิดขึ้นส่งผลให้เกิดการขยับตัวในบางส่วนของ PDA จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสีเล็กน้อย ดังรูปที่ 9e แต่อย่างไรก็ตาม side chain ยังคงยึดเกาะกันด้วยพันธะไฮโดรเจนที่เกิดจากหมู่เอไมด์ ซึ่งยังต้องการเติม  $H^+$  ลงไปในระบบมากขึ้นเพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนสี จึงทำให้คาดการณ์ได้ว่าการสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงหลายขั้นตอนนี้น่าจะเกิดจาก ขั้นตอนที่แตกต่างกันในการแพร่ผ่านเข้าไปในโครงสร้างของ poly(AEPCDA) เวสสิเคิล



รูปที่ 9 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของ (a) poly(PCDA) และ (b) poly (AEPCDA) เวสตีเคิลในสารละลายน้ำเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่า pH (c) colorimetric response (%CR) เทียบกับการเปลี่ยนแปลงค่า pH สัญลักษณ์ (O) คือ poly(PCDA) (Δ) คือ poly(TCDA) และ (□) poly(AEPCDA) และชนิดของประจุในส่วนหัวของ (d) poly(PCDA) และ (e) poly(AEPCDA)

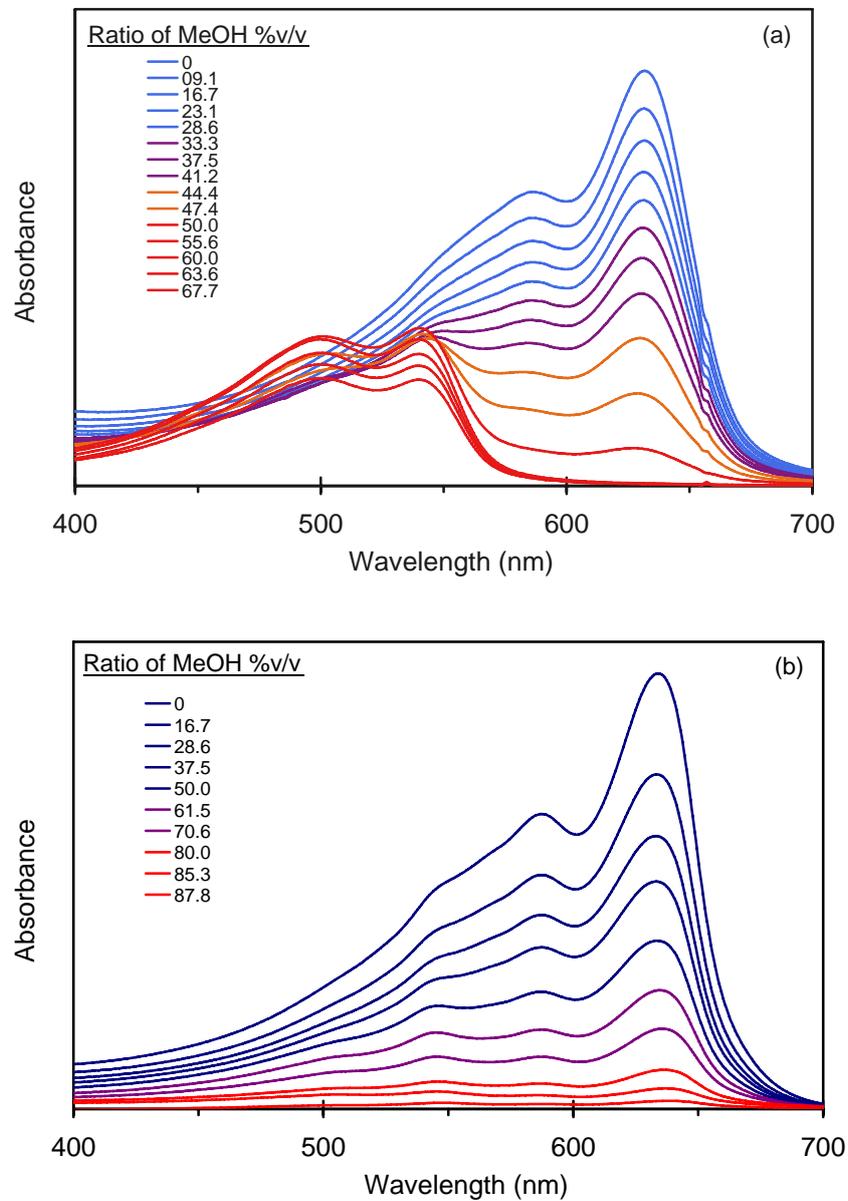
### 5. การตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่อปริมาณของแอลกอฮอล์สายโซ่ตรง

การรบกวนระบบของ PDA เวสสิเคิลโดยการเติมแอลกอฮอล์สายโซ่ตรง น่าจะส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของส่วนหัวที่บริเวณพื้นผิวของโครงสร้างของ PDA เวสสิเคิล โดยโมเลกุลของแอลกอฮอล์ในสารละลายจะค่อยๆ ซึมผ่านเข้าไปในชั้นของ PDA เวสสิเคิลและในที่สุดจะทำให้พันธะไฮโดรเจนที่บริเวณส่วนหัวแตกออกทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของ PDA เวสสิเคิล ซึ่งความแข็งแรงของแรงกระทำภายในชั้นของ PDA เวสสิเคิลจะเป็นปัจจัยหลักในการอธิบายพฤติกรรมของการเกิดการเปลี่ยนสีและกลไกการซึมผ่านเข้าไปในชั้นของเวสสิเคิลของแอลกอฮอล์ก็เป็นปัจจัยที่สำคัญอีกปัจจัยหนึ่งเช่นกัน โดยคาดว่าเมื่อสายโซ่ของแอลกอฮอล์ยาวขึ้นความไม่มีขั้วของแอลกอฮอล์ก็จะมีมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2 ทำให้ง่ายที่จะแทรกตัวเข้าไปในชั้นของ PDA เวสสิเคิลได้ง่ายกว่าหลังจากที่ซึมผ่านเข้าไปจนพันธะไฮโดรเจนที่บริเวณส่วนหัวได้แตกออกแล้ว

ตารางที่ 2 คุณสมบัติของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ

Alcohols	Dielectric constant	Solubility in water (g/L) 20°C
Methanol	33.6	Miscible
Ethanol	25.1	Miscible
1-Propanol	20.3	Miscible
1-Butanol	17.8	77.0
1-Pentanol	13.9	22.0
2-Propanol	18.3	Miscible
2-Butanol	15.8	125.0
t-Butanol	12.5	Miscible
2-Pentanol	13.7	166.0

รูปที่ 10a,b แสดงสเปกตรากการดูดกลืนแสงของ poly(TCDA) และ poly(AEPCDA) เวสสิเคิลที่ทำการเติมเมทานอลเข้าไปในระบบ ที่ปริมาณเมทานอลต่ำสเปกตรากการดูดกลืนแสงไม่เปลี่ยนแปลงแต่ค่าการดูดกลืนแสงจะมีค่าต่ำลงเนื่องจากสารมีความเข้มข้นน้อยลง โดยมีค่า  $\lambda_{max}$  คงที่ที่  $\sim 640$  nm แสดงว่าการเติมเมทานอลไม่ได้ไปรบกวนการขยับตัวของส่วนหางของโครงสร้างของ PDA เวสสิเคิล และเมื่อเติมเมทานอลเพิ่มเข้าไปในระบบจนถึง 45%v/v จะพบพีคการดูดกลืนแสงที่  $\sim 540$  nm และจะเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงอย่างสมบูรณ์เมื่อมีการเติมเมทานอลที่ปริมาณ 55%v/v

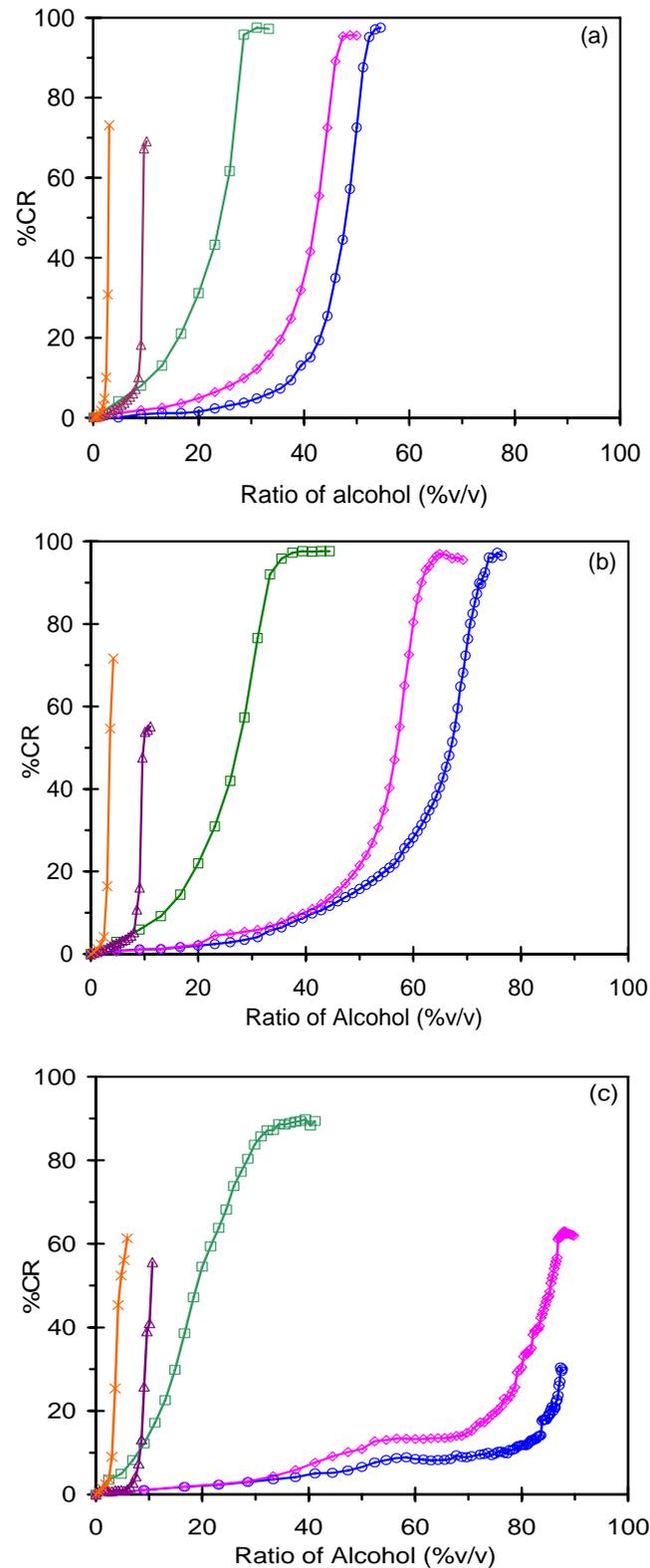


รูปที่ 10 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของ (a) poly(PCDA) และ (b) poly (AEPCDA) เวสสิเคิล  
ในสารละลายน้ำเมื่อเติมเมทานอล

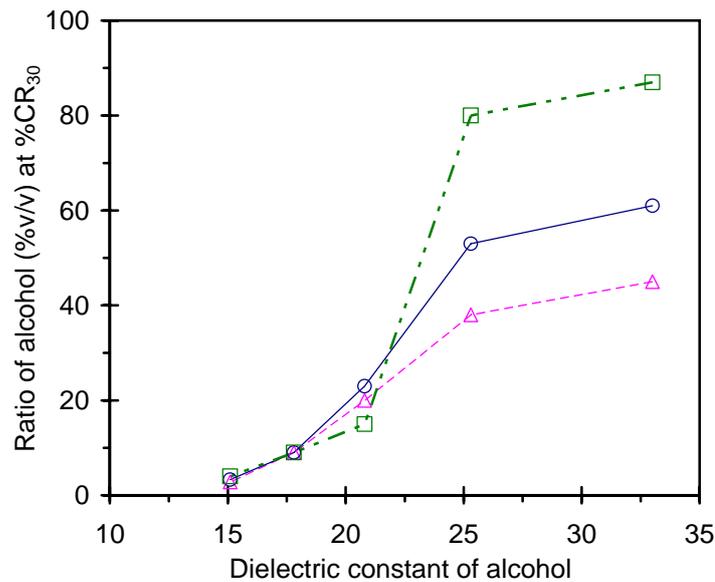
เมื่อเพิ่มความยาวของแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงที่ใช้อย่างเป็นระบบ จากเมทานอลเป็นเอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ 1-เพนทานอล พบว่าปริมาณของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำ PDA เวสลิเคิลเกิดการเปลี่ยนสีมีปริมาณน้อยลง ซึ่งจะเห็นได้จากการเขียนกราฟการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีระหว่าง ค่า %CR กับปริมาณของแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงที่เติมเข้าไปในระบบของ poly(TCDA) และ poly(PCDA) เวสลิเคิล แสดงดังรูปที่ 11 a และ b พบว่าเมทานอลซึ่งมีสายโซ่สั้นที่สุดจะต้องใช้ปริมาณมากที่สุดในการทำ PDA เวสลิเคิลเกิดการเปลี่ยนสีและเมื่อความยาวของสายโซ่เพิ่มขึ้นจะใช้ปริมาณของ แอลกอฮอล์ในการทำให้เปลี่ยนสีน้อยลง โดยคาดว่าเมื่อสายโซ่ของแอลกอฮอล์ยาวขึ้นความไม่มีขั้วของแอลกอฮอล์ก็จะมีมากขึ้น ทำให้ง่ายที่จะแทรกตัวเข้าไปในชั้นของ PDA เวสลิเคิลได้ง่ายกว่าหลังจากที่ซึมผ่านเข้าไปจนพันธะไฮโดรเจนที่บริเวณส่วนหัวได้แตกออกแล้ว และยังพบอีกว่าในระบบของ poly(TCDA) เวสลิเคิลจะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงแต่ละชนิดในการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงน้อยกว่าในระบบของ poly(PCDA) เวสลิเคิล เนื่องจากสายโซ่ alkyl ของ poly(TCDA) เวสลิเคิลสั้นกว่า poly(PCDA) เวสลิเคิลทำให้แรงกระทำระหว่างสายโซ่ของแอลกอฮอล์และสายโซ่ alkyl ของเวสลิเคิลมีน้อยกว่า จึงทำให้แอลกอฮอล์สายโซ่ตรงแต่ละชนิดแทรกตัวเข้าไปในเวสลิเคิลได้ง่ายกว่านั่นเอง

ส่วนในระบบของ poly(AEPCDA) เวสลิเคิล จะมีลักษณะของการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงแต่ละชนิดแตกต่างจากระบบของ poly(TCDA) และ poly(PCDA) เวสลิเคิล ดังแสดงในรูปที่ 11c ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีเป็น 2 ขั้นตอนเมื่อเติมปริมาณเมทานอลและเอทานอลเข้าไปในระบบของ poly(AEPCDA) เวสลิเคิล โดยในขั้นแรกจะเกิดจากการซึมผ่านเข้าไปของแอลกอฮอล์ที่บริเวณพื้นผิวของเวสลิเคิลจึงทำให้เกิดการทำลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่เอมีน ซึ่งการเพิ่มขึ้นของหมู่เอมีนอิสระจะทำให้เกิดการขยับตัวของบางส่วนของ PDA อย่างไรก็ตาม side chain ยังคงเกาะกันอยู่ด้วยพันธะไฮโดรเจนของหมู่เอไมด์ นอกจากนี้การซึมผ่านเข้าไปของแอลกอฮอล์ซึ่งมีขั้วจะทำให้เกิดแรงต้านกับหมู่เอซิลซึ่งไม่มีขั้ว จึงทำให้เมื่อเติมแอลกอฮอล์เข้าไปมากขึ้นในช่วงหนึ่งคือประมาณ 60-80%v/v ไม่ทำให้สเปกตรัมเกิดการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อปริมาณของแอลกอฮอล์มากกว่า 85%v/v จะทำให้เกิดการแพร่ผ่านเข้าไปในส่วนชั้นในของ poly(AEPCDA) เวสลิเคิลทำให้เกิดการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่เอไมด์ ส่งผลให้เกิดการขยับตัวและจัดเรียงตัวใหม่ในโครงสร้างของ PDA จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสี

เมื่อพิจารณาถึงความยาวของ alkyl ของแอลกอฮอล์จะเห็นได้ว่าจะมีความมีขั้ว (ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก) ลดลงเมื่อสายโซ่ของแอลกอฮอล์ที่ยาวขึ้นตามตารางที่ 2 ซึ่งน่าจะเป็นปัจจัยอีกปัจจัยหนึ่งในการทำให้เกิดการเปลี่ยนสี จึงทำการสร้างกราฟระหว่างอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ที่ %CR<sub>30</sub> กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแอลกอฮอล์ ดังแสดงในรูปที่ 12 จะเห็นได้ว่าเมื่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น (ความมีขั้วเพิ่มขึ้น) ต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นในการทำ PDA เวสลิเคิลเกิดการเปลี่ยนสี

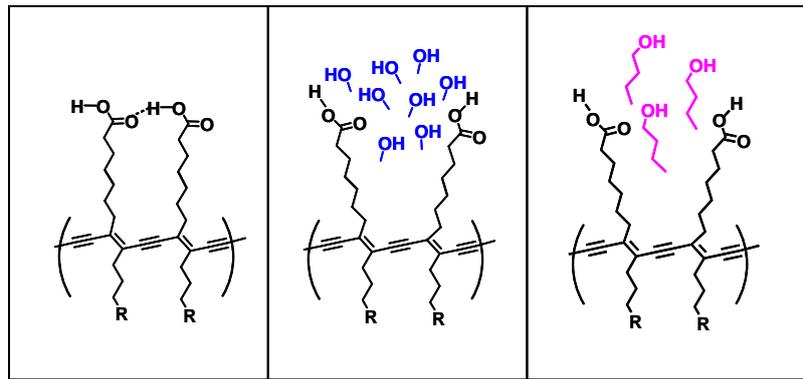


รูปที่ 11 Colorimetric Response (%CR) กับการปริมาณแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ (a) poly(TCDA) (b) poly(PCDA) และ (c) poly(AEPCDA) เวสสิเคิลในสารละลายน้ำ สัญลักษณ์ (O) คือ เมทานอล (◇) คือเอทานอล (□) คือ 1-โพรพานอล (△) คือ 1-บิวทานอล และ (x) คือ 1-เพนทานอล

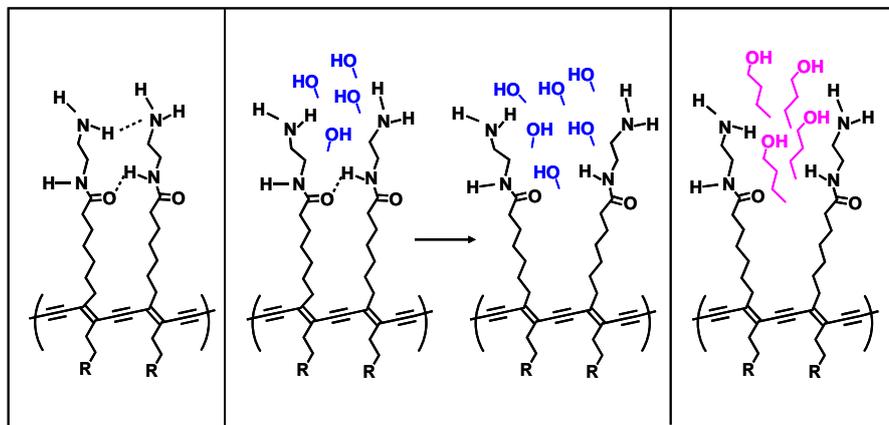


รูปที่ 12 อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ที่ %CR<sub>30</sub> กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ สัญลักษณ์ (O) คือ poly(PCDA) (Δ) คือ poly(TCDA) และ (□) poly(AEPCDA) และชนิดของแอลกอฮอล์คือ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ 1-เพนทานอล ตามลำดับ

จากผลการทดลองที่ทำให้คาดว่า การซึมผ่านของแอลกอฮอล์เข้าไปใน PDA เวสสิเคิลน่าจะเกิดผ่านกลไกดังนี้คือ สำหรับระบบของ poly(TCDA) และ poly(PCDA) เวสสิเคิลจะมีพฤติกรรมการแพร่ซึมผ่านของแอลกอฮอล์เข้าไปในเวสสิเคิลในลักษณะเดียวกันแสดงในรูปที่ 13a คือแอลกอฮอล์จะแทรกตัวเข้าไปที่บริเวณหัวของเวสสิเคิลเมื่อถึงปริมาณหนึ่งจะทำลายพันธะไฮโดรเจนของหมู่คาร์บอกซิลิกที่บริเวณส่วนหัว ทำให้ PDA เวสสิเคิลเกิดการขยับตัวและจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้เกิดการเปลี่ยนสีจากสีน้ำเงินเป็นสีแดง ขณะที่ระบบของ poly(AEPCDA) เวสสิเคิลจะเกิดผ่านกลไกดังรูปที่ 13b ดังนี้โดยในขั้นแรกจะเกิดจากการซึมผ่านเข้าไปของแอลกอฮอล์ที่บริเวณพื้นผิวของเวสสิเคิลจึงทำให้เกิดการทำลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่เอมีน ซึ่งการเพิ่มขึ้นของหมู่เอมีนอิสระจะทำให้เกิดการขยับตัวของบางส่วนของ PDA อย่างไรก็ตาม side chain ยังคงเกาะกันอยู่ด้วยพันธะไฮโดรเจนของหมู่เอไมด์ นอกจากนี้การซึมผ่านเข้าไปของแอลกอฮอล์ซึ่งมีขั้วจะทำให้เกิดแรงต้านกับหมู่อัลคิลซึ่งไม่มีขั้วจึงทำให้การเติมแอลกอฮอล์เข้าไปในช่วงความเข้มข้นจาก 60 – 80%v/v ไม่ทำให้สเปกตรากเกิดการเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อปริมาณของแอลกอฮอล์มากกว่า 85%v/v จะทำให้เกิดการแพร่ผ่านเข้าไปในส่วนชั้นในของ poly(AEPCDA) เวสสิเคิลทำให้เกิดการแตกออกของพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่เอไมด์ ส่งผลให้เกิดการขยับตัวและจัดเรียงตัวใหม่ในโครงสร้างของ PDA จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนสี



(a)



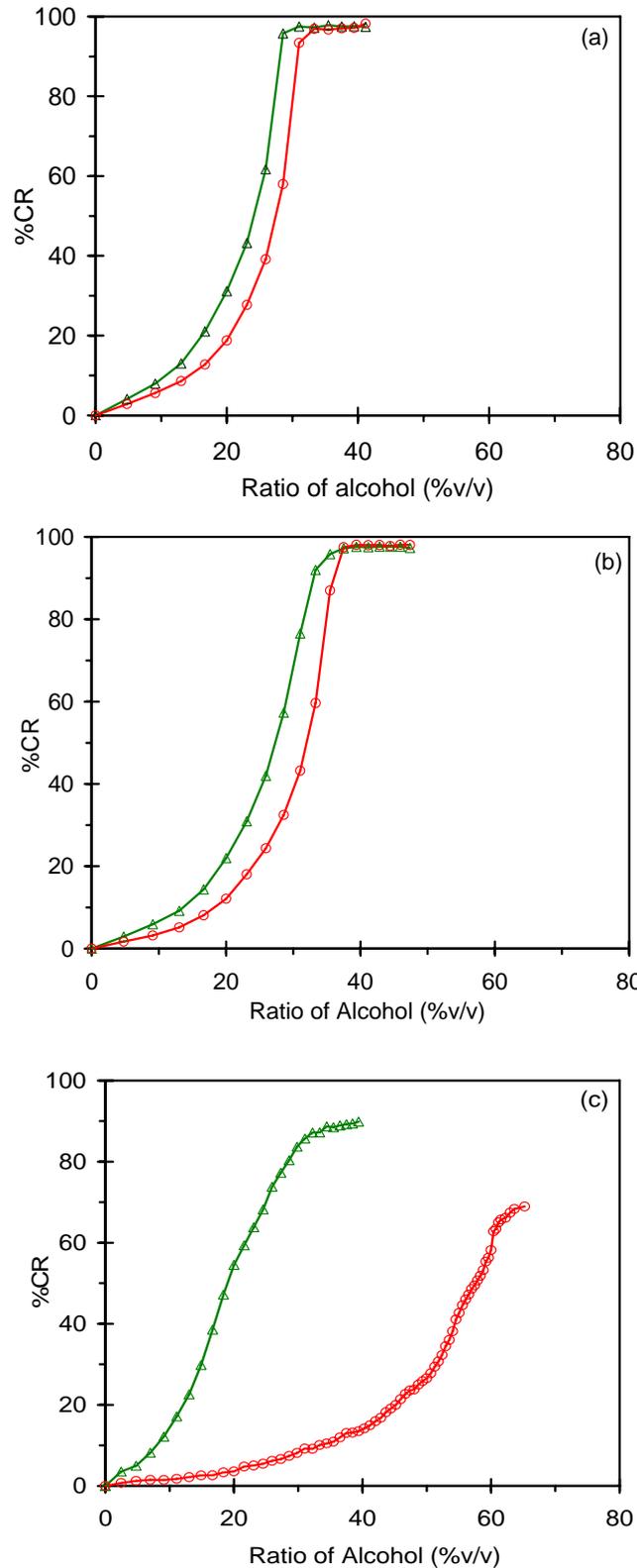
(b)

รูปที่ 13 กลไกการซึมผ่านของเมทานอล และ 1-บิวทานอลเข้าไปในชั้นของ

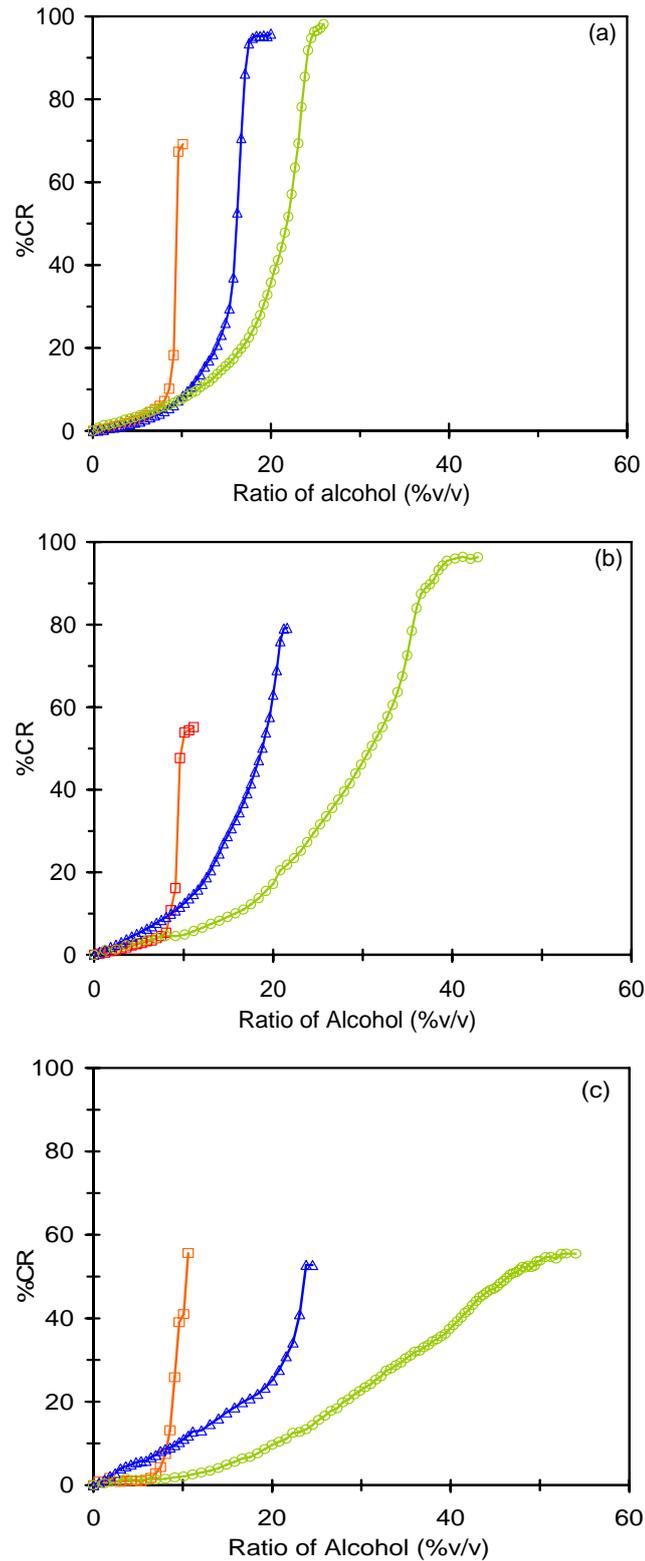
(a) poly(PCDA) และ (b) poly (AEPCDA) เวสสิเคิล

## 6. การตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีต่อปริมาณของแอลกอฮอล์สายโซ่กิ่ง

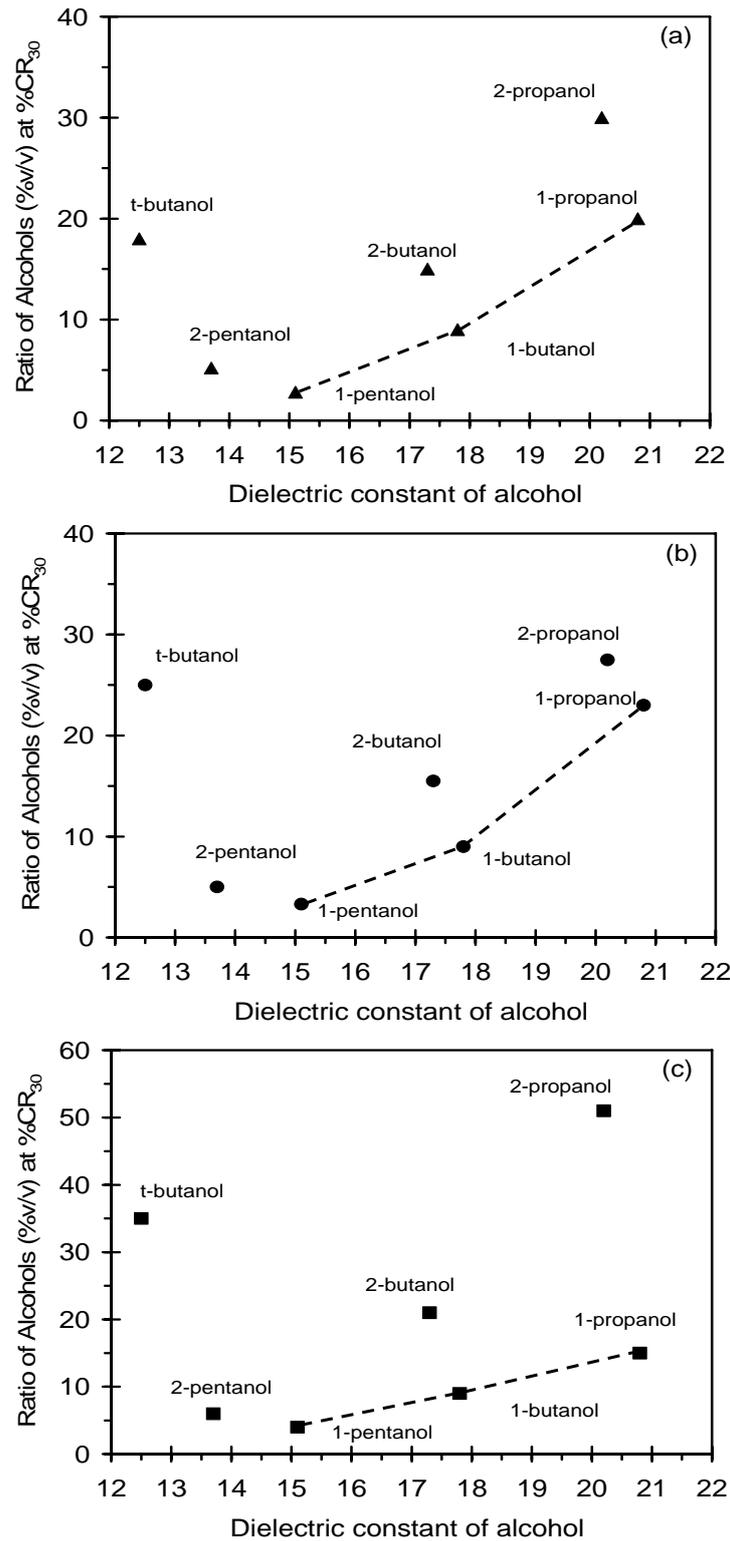
เพื่อเป็นการยืนยันว่าความยาวของสายโซ่อัลคิลในแอลกอฮอล์หรือโครงสร้างแอลกอฮอล์มีผลต่อการเปลี่ยนสีของ PDA เวสสิเคิล จึงทำการศึกษานิตของแอลกอฮอล์เพิ่มเติมโดยเปลี่ยนชนิดของแอลกอฮอล์จากสายโซ่ตรงเป็นแอลกอฮอล์ชนิดสายโซ่กิ่งเพื่อทำการเปรียบเทียบการตอบสนองต่อการเปลี่ยนสีของ PDA เวสสิเคิลในแอลกอฮอล์แต่ละชนิด ดังแสดงถึงค่า%CR กับอัตราส่วนของแอลกอฮอล์แต่ละชนิดในรูปที่ 14 เมื่อทำการเปรียบเทียบ %CR ของ 1-โพรพานอล กับ 2-โพรพานอล ในเวสสิเคิลแต่ละชนิด พบว่า 2-โพรพานอลซึ่งมีความเป็นขั้วน้อยกว่า 1-โพรพานอลต้องใช้ปริมาณมากกว่าในการทำให้เวสสิเคิลเกิดการเปลี่ยนสี แสดงว่าความเป็นขั้วไม่ได้เป็นปัจจัยเดียวในการเปลี่ยนสีของเวสสิเคิล แต่ความเกะกะของสายโซ่กิ่งก็น่าจะมีผลหรือเป็นปัจจัยอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการเปลี่ยนสีของเวสสิเคิลเช่นเดียวกัน



รูปที่ 14 Colorimetric Response (%CR) กับการปริมาณแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ  
 (a) poly(TCDA) (b) poly(PCDA) และ (c) poly(AEPCDA) เวสทีเคิลในสารละลายน้ำ  
 สัญลักษณ์ ( $\Delta$ ) คือ 1-โพรพานอล (O) คือ 2-โพรพานอล

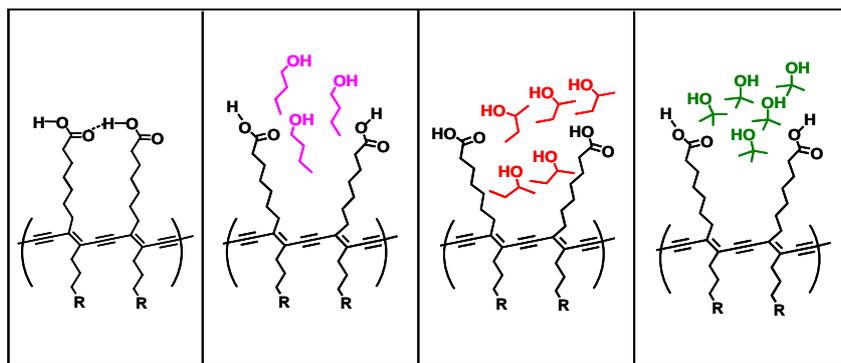


รูปที่ 15 Colorimetric Response (%CR) กับการปริมาณแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ  
 (a) poly(TCDA) (b) poly(PCDA) และ (c) poly(AEPCDA) เวสทีเคิลในสารละลายน้ำ  
 สัญลักษณ์ (□) คือ 1-บิวทานอล (Δ) คือ 2-บิวทานอล (○) คือ t-บิวทานอล

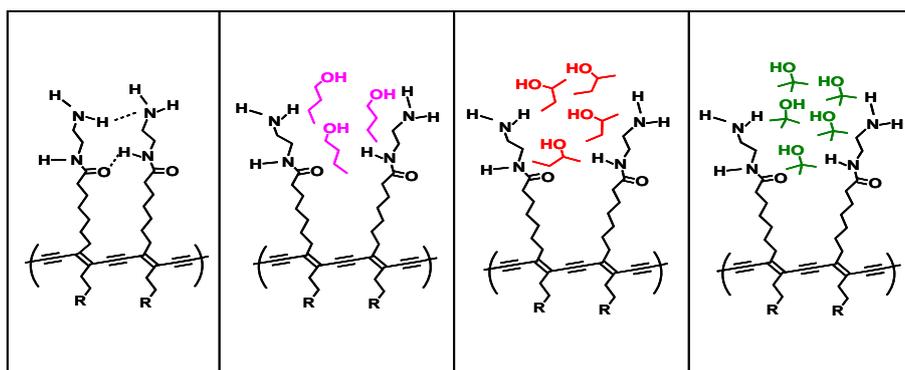


รูปที่ 16 อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ที่ %CR<sub>30</sub> กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ  
 สัญลักษณ์ (a) poly(PCDA) (b) poly(TCDA) และ (c) poly(AEPCDA)  
 เส้นประคือแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของแอลกอฮอล์สายโซ่ตรง

เมื่อทำการทดลองเพิ่มเติมในระบบของแอลกอฮอล์ระบบอื่น คือใน 1-บิวทานอล 2-บิวทานอล และ t-บิวทานอล พบว่าได้ผลการทดลองสอดคล้องกับในระบบของโพรพานอล ดังแสดงในรูปที่ 15 นั่นคือเมื่อความเป็นขั้วน้อยลงในขณะที่ความเกะกะของโครงสร้างของแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นจะต้องใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์เพิ่มมากขึ้นในการทำให้ PDA เวสสิเคิลเกิดการเปลี่ยนสี เพื่อให้เห็นความชัดเจนของปริมาณของแอลกอฮอล์ที่ใช้กับความมีขั้วของแอลกอฮอล์แต่ละชนิด จึงทำการเขียนกราฟระหว่างอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ที่  $\%CR_{30}$  กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแอลกอฮอล์ ดังแสดงในรูปที่ 16 จะเห็นได้ว่าเมื่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น (ความมีขั้วเพิ่มขึ้น) ต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นในการทำให้ PDA เวสสิเคิลเกิดการเปลี่ยนสี แต่เมื่อเปรียบเทียบความมีขั้วกับความเกะกะของโครงสร้างของแอลกอฮอล์พบว่าเมื่อความเกะกะของโครงสร้างเพิ่มขึ้นปริมาณของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการเปลี่ยนสีของ PDA เวสสิเคิลจะน้อยลง แสดงว่าความเกะกะของโครงสร้างของแอลกอฮอล์มีผลต่อการเปลี่ยนสีของ PDA เวสสิเคิล อย่างมากเมื่อเทียบกับความมีขั้วของแอลกอฮอล์ และสามารถเสนอกกลไกการซึมผ่านเข้าไปในชั้นของ PDA เวสสิเคิลของแอลกอฮอล์ชนิดสายโซ่ตรงและสายโซ่กิ่งได้ดังแสดงในรูปที่ 17



(a)



(b)

รูปที่ 17 กลไกการซึมผ่านของ 1-บิวทานอล 2-บิวทานอล และ t-บิวทานอล เข้าไปในชั้นของ

(a) poly(PCDA) และ (b) poly(AEPCDA) เวสสิเคิล

## หนังสืออ้างอิง

1. A. Potisatityuenyong, G. Tumcharern, S.T. Dubas, M. Sukwattanasinitt *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *304*, 45..
2. J.-M. Kim, J.-S. Lee, H. Choi, D. Sohn, D.J. Ahn *Macromolecules* **2005**, *38*, 9366.
3. S.J. Kew, E.A.H. Hall *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 2231.
4. S. Kolusheva, T. Shahal, R. Jelinek *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 776.
5. Y. Su, J. Li, L. Jiang *Colloid Surface B* **2004**, *39*, 113.
6. Y. Su, J. Li, L. Jiang *Colloid Surface A* **2005**, *257–258*, 25.
7. C.X. Guo, P. Boullanger, T. Liu, L. Jiang *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18765.
8. C. Wang, Z. Ma, Z. Su *Sensor Actuat. B* **2006**, *113*, 510.
9. Y. Su, J. Li, L. Jiang *Colloid Surface B* **2004**, *38*, 29.
10. Y. Scindia, L. Silbert, R. Volinsky, S. Kolusheva, R. Jelinek *Langmuir* **2007**, *23*, 4682.
11. Y.K. Jung, H.G. Park, J.-M. Kim *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *21*, 1536.
12. C.G. Ferguson, R.D. James, C.S. Bigman, D.A. Shepard, Y. Abdiche, P.S. Katsamba, D.G. Myszkka, G.D. Prestwich *Bioconjugate Chem.* **2005**, *16*, 1475.
13. R. Jelinek, S. Kolusheva *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5987.
14. X. Zhang, Q. He, X. Yan, P. Boullanger, J. Li *Biochem. Bioph. Res. Co.* **2007**, *358*, 424.
15. S. Kolusheva, O. Molt, M. Herm, T. Schrader, R. Jelinek *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10000.
16. J.-M. Kim, Y. B. Lee, D. H. Yang, J.-S. Lee, G. S. Lee, D. J. Ahn *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17580.
17. Z. Ma, J. Li, M. Liu, J. Cao, Z. Zou, J. Tu, L. Jiang *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12678.
18. A. Saito, Y. Urai, K. Itoh *Langmuir* **1996**, *12*, 3938.
19. S. Okada, S. Peng, W. Spevak, D. Charych *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 229.
20. N. Mino, H. Tamura, K. Ogawa *Langmuir* **1991**, *7*, 2336.
21. Q. Huo, K.C. Russell, R.M. Leblanc *Langmuir* **1999**, *15*, 3972.
22. S. Wacharasindhu, S. Montha, J. Boonyiseng, A. Potisatityuenyong, C. Phollookin, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt, *Macromolecules* **2010**, *43*, 716.
23. Z. Yuan, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4197.

24. P.T. Hammond, M.F. Rubner, *Macromolecules* **1995**, 28, 795.
25. B. Yoon, S. Lee, J.-M. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2009**,38,1958.
26. R.W. Carpick, D.Y. Sasaki, M.S. Marcus, M.A. Eriksson, A.R. Burns, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**,16, R679.
27. Y. Lifshitz, Y. Golan, O. Konovalov, A. Berman, *Langmuir* **2009**, 25, 4469.
28. X. Huang, S. Jiang, M. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2005**,109, 114.
29. X. Wang, J.E. Whitten, D.J. Sandman, *J. Chem. Phys.* **2007**, 126,184905/1.
30. D. Lee, S.K. Sahoo, A.L. Cholli, D.J. Sandman, *Macromolecules* **2002**, 35, 4347.
31. S. H. W. Hankin, M. J. Downey, D. J. Sandman, *Polymer* **1992**, 33, 5098.

### Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1. Nipaphat Charoenthai, Thanutpon Pattanatornchai, Sumrit Wacharasindhu Mongkol Sukwattanasinitt, Rakchart Traiphol “Roles of Head Group Architecture and Side Chain Length on Colorimetric Response of Polydiacetylene Vesicles to Temperature, Ethanol and pH” accepted in *Journal of Colloid and Interface Science*, **May 2011** (IF = 3.019)

การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

1. เสนอผลงานวิชาการแบบบรรยาย การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010) ณ International Conference Hall, Makuhari Messe, Chiba ประเทศญี่ปุ่น ระหว่างวันที่ 17 - 24 กันยายน 2553 เรื่อง Structural-Properties Relationship of Polydiacetylene Vesicles: Effects of Side Chain Length and Head Group Structure
2. เสนอผลงานวิชาการแบบโปสเตอร์ การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ International Social, Science, Engineering and Energy Conference 2010 (I-SEEC 2010) โรงแรมนครพนมรีเวอร์วิว จังหวัดนครพนม ระหว่างวันที่ 15 - 16 ธันวาคม 2553 เรื่อง Effects of Side Chain Length and Head Group Structure on Color Switching of Polydiacetylene Vesicles
3. เสนอผลงานวิชาการแบบโปสเตอร์ การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ International Siam Physics Congress 2010 จังหวัดกาญจนบุรี ระหว่างวันที่ 25 - 27 มีนาคม 2553 เรื่อง Development of Polydiacetylene Vesicles as Colorimetric Nano-Sensors of Alcohols and Others:A Study of Structural-Properties Relationship
4. เสนอผลงานวิชาการแบบโปสเตอร์ การประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่พบเมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้งที่ 10 โรงแรมฮอติเดย์อินน์ รีสอร์ท รีเจนท์ บีช ชะอำ จ.เพชรบุรี วันที่ 14-16 ตุลาคม 2553 เรื่อง Effect of Side Chain Length and Head Group Architecture on Colorimetric Response of Polydiacetylene Assemblies to Temperature, Alcohols and pH

ภาคผนวก

**JCIS-11-631R1: Final Decision**

ees.jcis.0.10e2b1.af2dac87@eesmail.elsevier.com [ees.jcis.0.10e2b1.af2dac87@eesmail.elsevier.com]  
ในนามของ JCIS [jcis@elsevier.com]

ส่ง: 3 พฤษภาคม 2011 7:14

ถึง: rakchart traiphol

---

Ms. No.: JCIS-11-631R1

Title: Roles of Head Group Architecture and Side Chain Length on Colorimetric Response of Polydiacetylene Vesicles to Temperature, Ethanol and pH

Corresponding Author: Dr. Rakchart Traiphol

Authors: Nipaphat Charoenthai, Ph.D.; Thanutpon Pattanatornchai, B.S.; Sumrit Wacharasindhu, Ph.D.; Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.;

Dear Dr. Traiphol,

I am pleased to inform you that your manuscript referenced above has been accepted for Publication in the Journal of Colloid & Interface Science.

Proofs of the article will be sent to you in the near future.

Many thanks for submitting your manuscript to the Journal of Colloid & Interface Science. We hope that you have been pleased with the handling of your manuscript, and that you will consider submitting other quality manuscripts in the future. For further assistance, please visit our customer support site at <http://support.elsevier.com>. Here you can search for solutions on a range of topics. You will also find our 24/5 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

With kind regards,

Catherine Wilson

Journal Manager

Journal of Colloid and Interface Science

Editorial Office

Elsevier

525 B Street, Suite 1900

San Diego, CA 92101-4495

USA

Phone: (619) 699-6397

Fax: (619) 699-6855

E-mail: [jcis@elsevier.com](mailto:jcis@elsevier.com)

#### Elsevier Colloids Club

Elsevier has created an electronic subscription to 5 leading journals in Colloid & Interface Science for just \$99.95. For this you will receive online access to the current year and the two previous subscription years of these journals.

This special offer is for accepted Authors - all you need to do is to go to the site: [https://enduser.elsevier.com/colloids\\_club](https://enduser.elsevier.com/colloids_club), register and pay with your credit card, a quick and easy process, and completely online.

**Roles of Head Group Architecture and Side Chain Length on  
Colorimetric Response of Polydiacetylene Vesicles to Temperature,  
Ethanol and pH**

**Nipaphat Charoenthai<sup>a\*</sup>, Thanutpon Pattanatornchai<sup>a</sup>, Sumrit Wacharasindhu<sup>b</sup>  
Mongkol Sukwattanasinitt<sup>b</sup>, Rakchart Traiphol<sup>a,c\*</sup>**

<sup>a</sup>Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and  
Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University,  
Phitsanulok 65000, Thailand

<sup>b</sup>Organic Synthesis Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>c</sup>NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University, Rama 6 Road, Ratchathewi,  
Bangkok 10400, Thailand

**\*Corresponding Authors:** Nipaphat Charoenthai ; e-mail: nipaphatc@nu.ac.th

Rakchart Traiphol ; e-mail: rakchartt@nu.ac.th

Tel.: +66 55 963453; Fax: +66 55 963401

**Co-authors:** Thanutpon Pattanatornchai; e-mail: natty\_288@hotmail.com

Sumrit Wacharasindhu; e-mail: sumrit.w@chula.ac.th

Mongkol Sukwattanasinitt; e-mail: mongkol.s@chula.ac.th

**Total number of page:** 29 (including this page)

**Number of Figure:** 7

**Number of Table:** 1

### Abstract

In this contribution, we report the relationship between molecular structures of polydiacetylene (PDA) vesicles, fabricated by using three monomers, 10,12-tricosadiynoic acid (TCDA), 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) and *N*-(2-aminoethyl)pentacosadiynamide (AEPCDA), and their color-transition behaviors. The modification of side chain length and head group of the PDA vesicles strongly affects the colorimetric response to temperature, ethanol and pH. A shorter side chain of poly(TCDA) yields weaker inter- and intrachain dispersion interactions in the bilayers compared to the system of poly(PCDA), which in turn results in a faster color transition upon exposure to all stimuli. A change of head group in poly(AEPCDA) slightly reduces the transition temperature. Interestingly, the colorimetric response of poly(AEPCDA) vesicles to the addition of ethanol is found to occur in a two-step fashion while the response of poly(PCDA) vesicles takes place in a one-step process. The amount of ethanol required for inducing complete color-transition of poly(AEPCDA) vesicles is also much higher, about 87 %v/v. The increase of pH to ~9 and ~10 causes a color-transition of poly(TCDA) and poly(PCDA) vesicles, respectively. The poly(AEPCDA) vesicles, on the other hand, change color upon decreasing pH to ~0. The colorimetric response also occurs in a multi-step fashion. These discrepancies are attributed to the architecture of surface layers of poly(AEPCDA), constituting amine and amide groups separated by ethyl linkers.

**Keywords;** Conjugated polymer, Structural-properties relationship, Optical sensor, Photophysics, Color-transition

## 1. Introduction

Sensing technologies based on colorimetric response are very attractive because they can be achieved by the naked eye and hence do not require expensive devices or equipment. Different types of materials such as nanoparticles of gold or silver [1,2] and some polymers [3-5] can undergo color-transition upon exposure to external stimuli. Polydiacetylene (PDA) is one of conjugated polymer that exhibits rather interesting chromic properties. It has been observed that PDA assemblies exhibit color-transition when subjected to various external stimuli including solvents (solvatochromism) [6-9], temperature (thermochromism) [10-15], pH [16-19], ions [20,21] and ligand-receptor interaction (affinochromism) [22-30]. This unique property renders PDAs to be utilized as an active material in various applications such as chemosensors [4,31,33], biosensors [23,26-32], ion sensors [21,22,24,34], temperature sensors [14,35] and molecular switches [36].

PDA-based sensors can be prepared in different forms of organized structures such as Langmuir-Blodgett/Langmuir-Schaefer films [3,10,13], polyelectrolyte multilayered films [6,9,37] and assemblies dispersed in liquids [18-24,38,39]. Diacetylene (DA) monomers with polar head and long alkyl tail tend to spontaneously arrange into vesicular structure in aqueous medium. The topopolymerization of assembled DA monomers upon exposure to UV light provides spherical PDA vesicles. The conjugated backbone of PDA constitutes alternating double and triple bonds (ene-yne). The electronic absorption of this material occurs via a  $\pi$ - $\pi^*$  transition of electrons in the conjugated backbone. The PDA vesicles can exist in different forms, depending on the arrangement of their segments.[38-41] In general, the unperturbed PDA vesicles possess long conjugation length and exhibit a deep blue color. The addition of stimuli into system affects the packing of side chains, which in turn relieves strain in the ene-

ylene conjugated backbone.[42,43] Therefore, the HOMO-LUMO energy gap of perturbed PDA vesicles becomes wider. The PDA in this state absorbs light at higher energy region and hence exhibits different colors such as red, orange or purple.

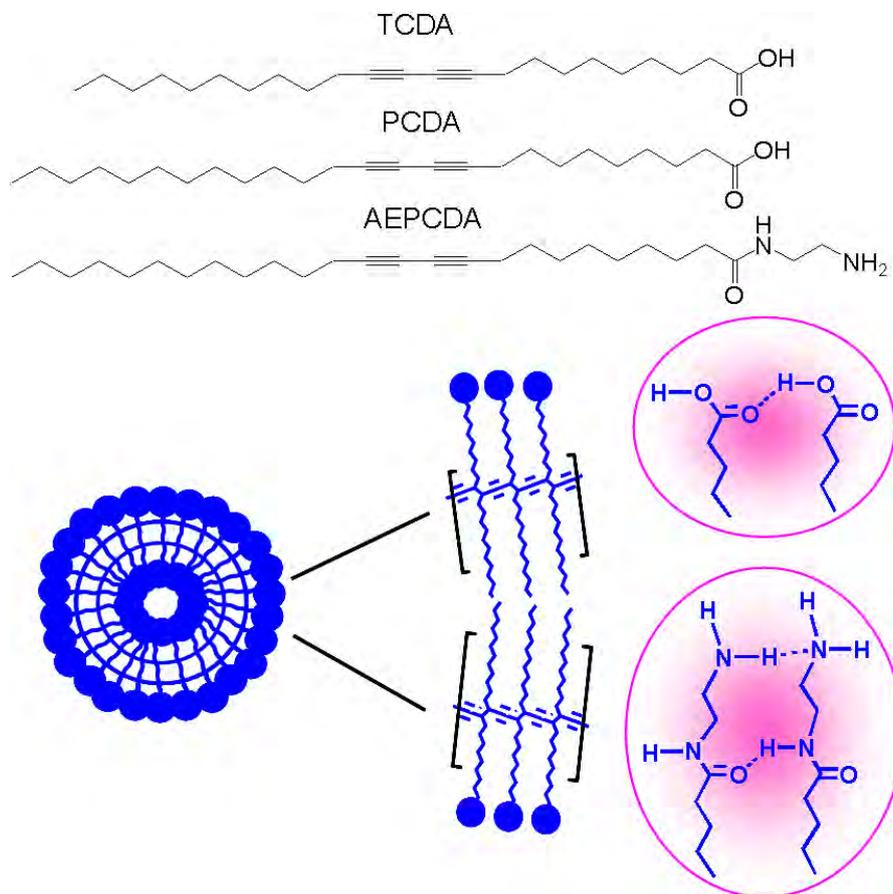
The colorimetric response of PDA assemblies to various external stimuli has been extensively investigated. Many research groups have demonstrated that structural modification of head group and side chain is a very effective approach for tuning the colorimetric response of PDA assemblies.[13-15,33,44-47] Comprehensive studies by Kim and coworkers have shown that the strength of interactions at PDA vesicle surface strongly dictates the color-transition temperature.[13,14] In the extreme cases where the interactions between head groups are very strong, the color transition of PDA assemblies, usually an irreversible process, changes to the reversible one. The structural modification by bonding the head groups together also yields PDA assemblies with reversible thermochromism.[15,45-47] However, most of these works mainly focus on the colorimetric response to temperature. The investigation involving the effect of structural modification on colorimetric response to other stimuli such as pH, ions, solvent and other chemicals receives limited attention.

Early works by Cheng et.al demonstrated that the colorimetric response of PDA assemblies to the increase of pH could be manipulated by attaching the head groups to various amino acids.[16,48] Recently, Seo and Kim investigated the colorimetric response of PDA assemblies, prepared from a series of *N*-(*n*-aminoalkyl)-10,12-pentacosadiynamide, to different types of acids.[44] It was observed that the degree of colorimetric response depended largely on molecular size of the acids. The length of alkyl spacer, separating the terminal amine and amide group, was also found to play an important role. The PDA assemblies functionalized with hydrazide head also showed an unusual reversible color change upon cycled variation of pH.[49,50] The colorimetric

response of various PDA assemblies to organic solvents was recently investigated by several groups.[7,51-54] Although these studies have observed the dependency of colorimetric response on PDA structure, origins of the discrepancies was hardly explained. Therefore, it is important to explore in details the relationship between PDA structures and their colorimetric response to different classes of stimuli. This fundamental understanding is essential for molecular designing of PDA assemblies with desirable properties.

In this study, we systematically investigate the colorimetric responses of PDA vesicles with different head groups and alkyl side chains to different external stimuli including temperature, ethanol and pH. The PDA vesicles are fabricated by using three types of monomers, 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), 10,12-tricosadiynoic acid (TCDA) and *N*-(2-aminoethyl)pentacosadiynamide (AEPCDA) (see Fig. 1). The TCDA and PCDA monomers constitute the same carboxylic head but the length of TCDA alkyl tail is slightly shorter, affecting the strength of dispersion interactions within the bilayer of vesicles. Although previous studies already reported the colorimetric response of poly(PCDA) and poly(TCDA) vesicles to external stimuli [8,10,18,51-58], detailed comparative study to reveal the role of dispersion interactions was not performed. The change from carboxylic group of PCDA to amine and amide groups of AEPCDA affects the strength of hydrogen bonding at the surface of vesicles. In addition, the architecture at the surface of poly(AEPCDA) vesicle, which constitutes two hydrogen bonds separated by nonpolar ethyl group, is rather different from that of the poly(PCDA) vesicle. The colorimetric response of poly(AEPCDA) vesicle to ethanol and temperature was not investigated in the previous study.[44] In addition, the parallel investigation of poly(PCDA) and poly(AEPCDA) vesicles will provide the relationship between head group architectures and their color-transition behaviors upon

exposure to external stimuli. The change of segmental dynamics upon increasing temperature and the swelling behaviors of ethanol molecules into different layers of the PDA vesicles are investigated by mean of electronic absorption spectroscopy.



**Fig. 1** (above) Chemical structure of diacetylene monomers, 10,12-tricosadiynoic acid (TCDA), 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), and *N*-(2-aminoethyl)pentacosa-10,12-diyamide (AEPCDA). (below) Structure of polydiacetylene vesicle and the formation of hydrogen bonds between the head groups. The existence of H-bonds between the head groups is confirmed by FT-IR spectroscopy (see supporting information).

## 2. Experimental

The PCDA and TCDA monomers were purchased from Fluka whereas the AEPCDA monomer was synthesized as described in literature.[15] Thermal properties

of each monomer were investigated by using differential scanning calorimeter (Mettler Toledo DSC1). All monomers were purified by recrystallization process prior to the DSC measurement. About 3 to 5 mg of sample was encapsulated in aluminum pan and measured under nitrogen gas, using 5 °C/minute heating and cooling rate. The melting point was measured at peak temperature.

The PDA vesicles were prepared as follows. DA monomers were dissolved in chloroform and then filtered by using a 0.45 µm nylon filter to remove residual polymers. The DA solution was slowly dried at ~50 °C. The deionized water was added into the DA film to provide ~0.5 mM aqueous suspension. The sample was sonicated at ~80 °C for 30 minutes to disperse DA monomers into aqueous medium. The suspension was allowed to cool down to room temperature and then kept at 4 °C overnight. To polymerize the organized DA monomers in vesicles, the cloudy suspension was illuminated by ordinary UV light (10 watts,  $\lambda$ ~254 nm) for 5 minutes. The blue solution of PDA vesicles was filtered by using 0.45 µm cellulose acetate membrane to remove large aggregates. The size distribution and morphologies of the PDA vesicles were investigated by laser light scattering (Malvern Mastersizer 2000) and scanning electron microscopy (SEM, LEO 1455 VP), respectively. The samples for SEM measurements were prepared by dropping the PDA suspensions on polished silicon wafer.

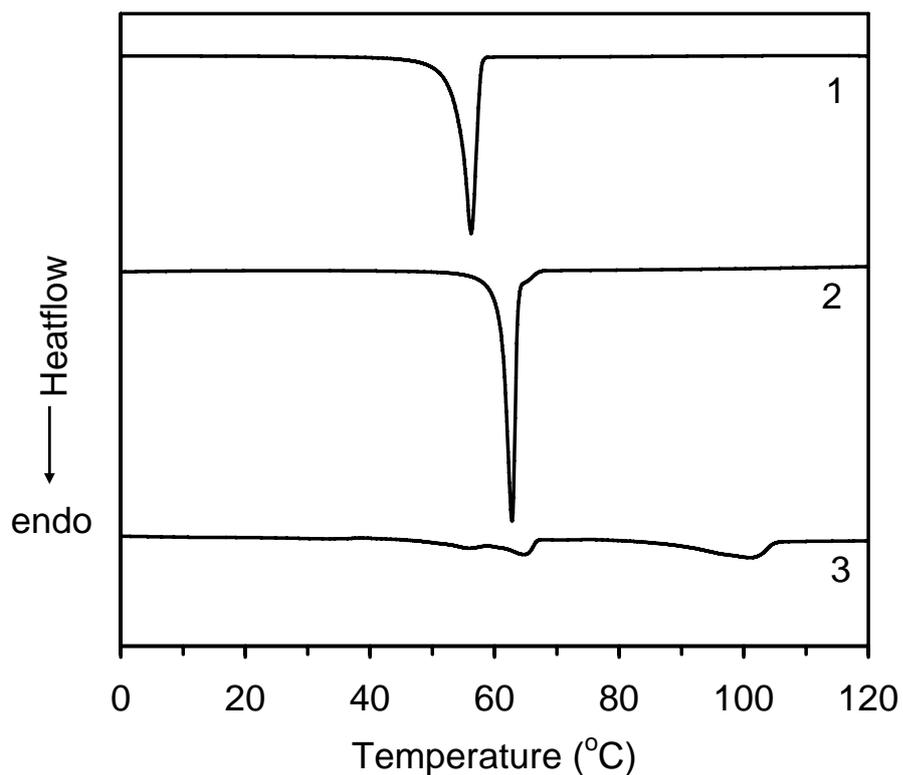
Absorption spectra of PDA vesicles were measured by using UV-vis spectrometer (Analytik Jena Specord S100) equipped with diode array detector and variable-temperature sample holder. In temperature-dependent experiments, the solutions were equilibrated at each temperature for ~5 minutes prior to each measurement. Thermocouple was directly immersed into the solution to determine actual temperature. The addition of ethanol into PDA vesicle solution was carried out by using micropipette. The pH of PDA vesicle solution was varied by addition of NaOH

and HCl solutions. To quantify the extent of blue to red color-transition of PDA vesicles, the colorimetric response (%CR) was defined and calculated as follows:  $\%CR = [(PB_0 - PB) / PB_0] \times 100$ . The PB is the percent blue calculated from  $A_{638} / (A_{540} + A_{638})$ , where  $A_{540}$ ,  $A_{638}$  are the absorbance of red ( $\lambda=540$ ) and blue ( $\lambda=638$ ) phases of vesicles, respectively. The initial  $PB_0$  value was determined before exposure to each stimulus.

### 3. Result and discussion

#### 3.1 Thermal properties of DA monomers

In this section, we investigate the influence of structural change on the strength of intermolecular interactions of the DA monomers, which reflects the interactions in the bilayer of their respective vesicles. Although previous works by many research groups have indicated that intermolecular interactions dictate the color-transition behaviors of PDA vesicles, their relationship is still not fully established. The DSC curves obtained from second heating cycle of the DA monomers are illustrated in Fig.2. The transition temperatures and enthalpy change ( $\Delta H$ ) are summarized in Table 1. The TCDA and PCDA monomers exhibit melting temperature ( $T_m$ ) at 56.3 °C and 62.8 °C, respectively. The lower  $T_m$  value of TCDA indicates that thermal energy required for breaking the organized structure of the monomer is lower than that of the PCDA. The  $\Delta H$  values of TCDA and PCDA melting are 53.6 kJ/mol and 57.9 kJ/mol, respectively. Since the two monomers constitute the same head group, the increase of  $T_m$  and  $\Delta H$  values of PCDA is attributed to the increase of dispersion interactions due to its longer alkyl tail. Our results in the following sections will show that the change of interactions between alkyl tails plays an important role on color-transition behaviors of PDA upon exposure to different stimuli.



**Fig. 2** DSC thermograms measured upon second heating of TCDA (1), PCDA (2) and AEPCDA (3) diacetylene monomers. The thermograms were normalized to weight of the samples and shifted vertically for presentation.

**Table 1** Thermal properties of diacetylene monomers measured upon 1<sup>st</sup> cooling and 2<sup>nd</sup> heating cycles

Diacetylene monomers	2 <sup>nd</sup> Heating		1 <sup>st</sup> Cooling	
	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>endo</sub> (kJ/mol)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>exo</sub> (kJ/mol)
TCDA	56.3	53.6	51.1	53.4
PCDA	62.8	57.9	58.2	58.6
AEPCDA	56.5, 64.6 (T <sub>LC</sub> ) 101.1 (T <sub>m</sub> )	18.8 23.7	62.0 (T <sub>LC</sub> ) 85.6 (T <sub>c</sub> )	13.6 35.7

For the system of AEPCDA, an alkyl tail is the same as that of PCDA while the head group constitutes amine and amide groups separated by ethyl spacer. We observe that the change of head group largely alters the melting behavior. The DSC curve of AEPCDA exhibits broad endothermic peaks at 56.5, 64.6 and 101.1 °C. The detection of multiple transition temperatures, suggesting the existence of liquid crystalline (LC) phase, is similar to thermal behavior of other DA monomers where the head groups are chemically stitched together.[46,47] Early studies of dihydroxydiphenoxydiyne show that hydrogen bonding is also important for the formation of LC phase.[55,56] We believe that the formation of two hydrogen bonds between AEPCDA head groups causes the increase of molecular rigidity, resulting in the formation of LC phase. Since the AEPCDA exhibits multiple transition regions, it is not trivial to directly compare the strength of intermolecular interaction with that of PCDA. However, the combined  $\Delta H$  value of the three transitions is still lower than that of the PCDA.

### *3.2 Size distribution and morphologies*

Fig. 3 illustrates size distribution of the PDA vesicles in aqueous medium. The size of poly(PCDA) vesicles ranges from about 20 to 170 nm. The dimension of poly(TCDA) vesicles is slightly larger, ranging from about 20 to 220 nm. The poly(AEPCDA) vesicles exhibit relatively broad size distribution with higher fraction of large particles. This is attributed to the decrease of its solubility when the hydrophilic carboxylic group is replaced by the new head group of AEPCDA. The SEM images of dried PDA vesicles on silicon substrate are shown in Fig. 4. The evaporation of solvent drives the PDA vesicles to form clusters in all samples. The primary size of particles is consistent with the results obtained from the light scattering technique. The poly(PCDA) vesicles exhibit spherical shape while irregular particles are observed in the samples

prepared from aqueous suspensions of poly(TCDA) and poly(AEPCDA). However, the aggregation during the drying process may cause the deformation of their shape.

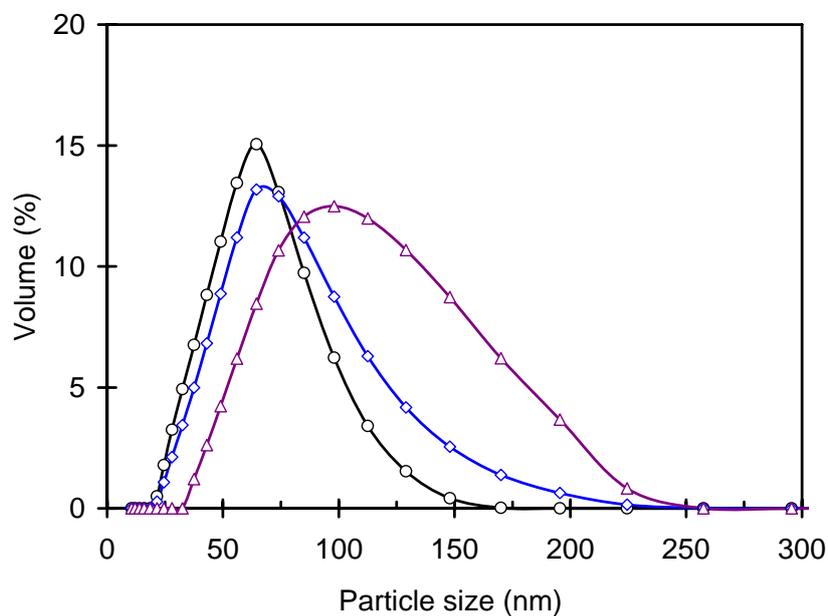


Fig. 3 Particle size distribution of PDA vesicles in aqueous suspension. Symbols are (○) poly(PCDA), (◇) poly(TCDA) and (△) poly(AEPCDA) vesicles.

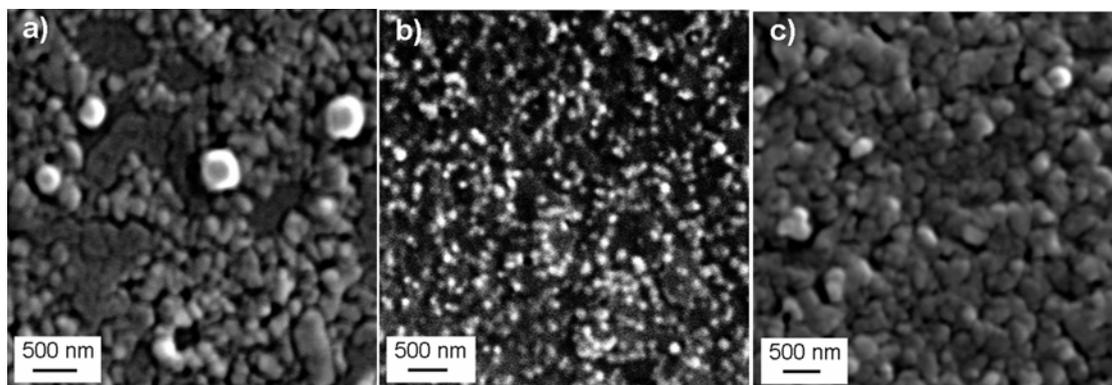


Fig. 4 SEM images of (a) poly(TCDA), (b) poly(PCDA) and (c) poly(AEPCDA) vesicles on polished silicon wafer

### 3.3 Colorimetric response to temperature

The perturbation of PDA vesicles by increasing temperature promotes the dynamics of all segments including alkyl tail, polar head and conjugated backbone. The

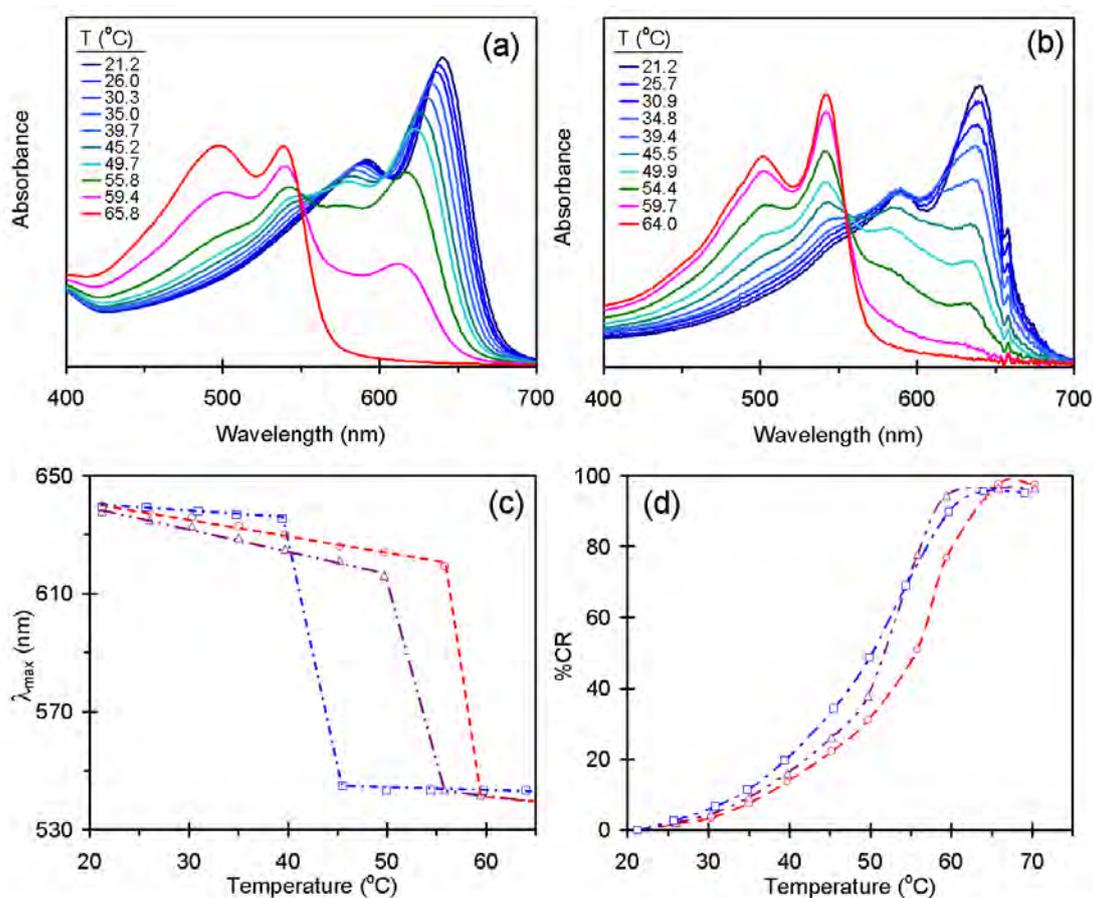
color transition takes place when the thermal motion of all segments overcome inter- and intrachain interactions within the PDA vesicles, resulting in significant segmental rearrangement and the relief of strain in conjugated backbone.[38-43] These processes cause an abrupt increase of HOMO-LUMO energy gap. The transition temperature is expected to correlate with the strength of those interactions.

The absorption spectra of poly(TCDA), poly(PCDA) and poly(AEPCDA) vesicles at room temperature exhibit similar pattern with  $\lambda_{\text{max}}$  at ~640 nm and vibronic shoulder at ~590 nm. The separation between these peaks is about 50 nm (~1324  $\text{cm}^{-1}$ ). This is assigned to the stretching vibration of double bond in the electronically excited state. We note that the stretching vibration of the double bond in ground state is detected at 1475  $\text{cm}^{-1}$ . [8] Since the electronic excitation is a  $\pi$ - $\pi^*$  transition, the distribution of  $\pi$  electrons along PDA conjugated backbone is probably affected. Therefore, it is possible that the spring constant of double bond becomes weaker in the excited state. However, more detailed study is required to confirm this hypothesis. The increase of temperature causes systematic change of absorption spectra as illustrated in Fig. 5a,b. In a low-temperature range, the whole spectra gradually shift to high-energy region upon increasing temperature, accompanied with slight decrease of absorbance. This behavior has been observed in other types of conjugated polymers.[57-59] We suggest that the increase of temperature at this stage cause partial rearrangement of the PDA segments. Since the perturbation of system is small, this process is fully reversible upon cooling to room temperature.[8] To investigate the magnitude of segmental rearrangement of each PDA, the  $\lambda_{\text{max}}$  is plotted as a function of temperature (see Fig. 5c). It is observed that slopes of the plots in low-temperature range vary with structure of PDA vesicles. The system of poly(TCDA) vesicle exhibits higher slope compared to that of poly(PCDA) vesicle, indicating higher magnitude of segmental rearrangement. This corresponds to

the smaller inter- and intrachain dispersion interactions due to the shorter alkyl tail of poly(TCDA). The magnitude of segmental rearrangement is smallest in the system of poly(AEPCDA) vesicle (i.e. smallest slope). This suggests that the existence of two hydrogen bonds between the amine and amide head groups limits thermal motion of the PDA segments.

The increase of temperature above 55 °C causes drastic change of absorption spectrum of poly(PCDA) vesicle. New absorption band at ~540 nm grows while the peak at ~620 nm simultaneously drops. The observation of an isosbestic point at ~550 nm indicates the transition between different electronic species. At ~65 °C, the blue species completely transforms to the red one. At this stage, the high thermal motion of side chains breaks hydrogen bonds between the head groups, leading to large extent of segmental rearrangement.[13] We point out that the broad absorption band at ~500 nm also grows significantly upon increasing temperature. This band is attributed to the PDA chains with different conformation and/or molecular packing compared to that of the band at ~540 nm.[60] We observe that the ratio of these two bands varies with the synthetic batch and structure of PDA. The shortening of alkyl side chain in poly(TCDA) vesicle results in the decrease of transition temperature. A complete color-transition is observed at ~60 °C. The results are summarized in Fig. 5c,d. The drop of  $\lambda_{\max}$  value indicates an early stage of the transition whereas value of colorimetric response (%CR) reflects the extent of transition. The temperatures of thermochromic transition of poly(PCDA) and poly(TCDA) vesicles are close to the melting points of their respective monomers. This observation is consistent with previous report, investigating various types of PDAs with different side chains.[61] We note that the effect of alkyl chain length was previously investigated in the system of PDAs constituting terminal *m*-carboxyphenylamido groups.[13] The variation of alkyl chain length had a negligible

effect on their thermochromic behaviors. However, this class of PDA has very strong interactions (i.e. two H-bonds and  $\pi$ - $\pi$  interaction) between the head groups. Therefore, the change of dispersion interactions between the alkyl chains hardly affects the overall inter- and intrachain interactions. In the system of poly(PCDA) and poly(TCDA) where the interaction between the carboxylic head groups is much weaker, the change of alkyl chain length becomes important.



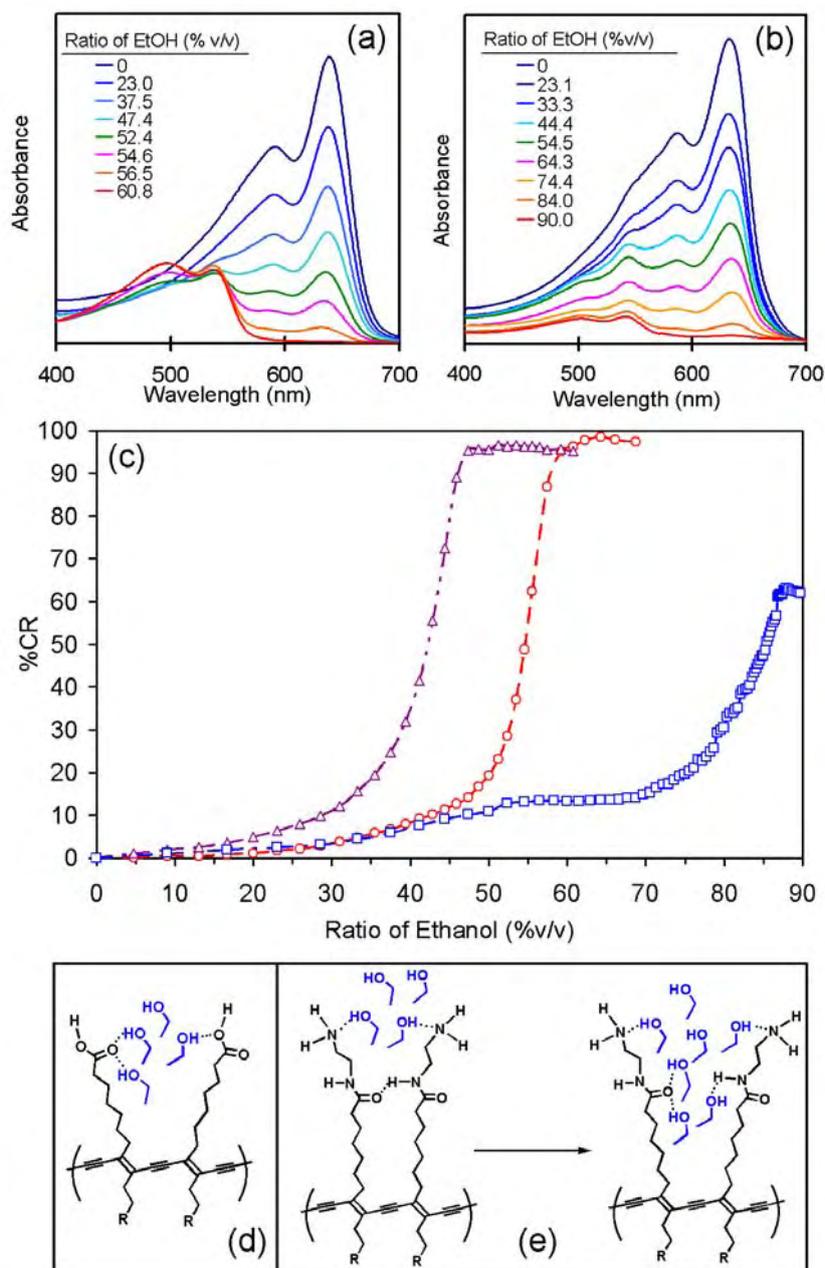
**Fig. 5** Absorption spectra of (a) poly(PCDA) and (b) poly(AEPCDA) vesicles in aqueous solution measured upon heating. The change of  $\lambda_{max}$  (c) and colorimetric response (%CR) (d) are plotted as a function of temperature. Symbols are for (○) poly(PCDA), (Δ) poly(TCDA) and (□) poly(AEPCDA).

The system of poly(AEPCDA) vesicles exhibits rather different behavior. The analysis of spectra at low-temperature range indicates that the thermal motion of side chain is limited in this system due to the existence of two hydrogen bonds between the head groups. However, the color transition is detected at relatively low temperature. The shift of  $\lambda_{\max}$  from ~637 nm to ~543 nm is observed at ~45 °C (see Fig. 5c), which is about 15 °C lower than that of poly(PCDA). The pattern of absorption spectra of the intermediate state is also different. Since the poly(AEPCDA) and poly(PCDA) constitutes the same alkyl tail, the observed discrepancy is attributed to the variation of interactions between the head groups. Although the head groups of poly(AEPCDA) can form two hydrogen bonds, it appears that overall interactions are still weaker than that of poly(PCDA). A complete color-transition of poly(AEPCDA) is at ~60 °C, which is close to the first phase transition temperature of the monomer. It is important to note that the discrepancy between the thermochromic transition temperatures of each PDA can not be attributed to the variation of their sizes. It was demonstrated that the smaller PDA vesicles, having higher curvature, were more sensitive to external stimuli.[23] However, the thermochromic transition temperature of poly(PCDA) vesicles, exhibiting smallest size, is higher than those of poly(TCDA) and poly(AEPCDA) vesicles.

#### *3.4 Colorimetric response to ethanol*

The perturbation of PDA vesicles by addition of ethanol affects the organization of head groups and alkyl side chains near surface region. The molecules of ethanol in solution can swell the layer of PDA vesicle, which eventually breaks hydrogen bonds between the head groups and weakens the dispersion interactions between alkyl side chains. The strength of interactions within the bilayer of PDA vesicle is a key factor that dictates the color-transition behavior. The swelling mechanism of ethanol also plays an important role.

The absorption spectra of poly(PCDA) and poly(AEPCDA) vesicles measured upon addition of ethanol are illustrated in Fig. 6a,b. At low ethanol concentration, pattern of the spectra is hardly affected. The drop of absorbance is due to the dilution. Unlike the perturbation by temperature, the  $\lambda_{\max}$  value remains the same at ~640 nm. This observation is due to the fact that the addition of ethanol does not affect segmental dynamics of the PDA vesicles. The growth of a peak at ~540 nm is observed when the ethanol concentration is increased above 50 %v/v. A complete transition from blue to red color occurs at about 60 %v/v of ethanol. The color transition is illustrated in the plot of %CR as a function of ethanol concentration as shown in Fig. 6c. At this stage, the swelling of ethanol molecules into the layer of PDA vesicles causes segmental rearrangement (see Fig. 6d). Since this process mainly involves the insertion of ethanol into the surface layer of PDA vesicles, one expects that the color-transition behavior should depend largely on the strength of interactions between the head groups. If this is entirely the case, the colorimetric response of poly(PCDA) and poly(TCDA) vesicles should be very similar due to the similarity of their surface layer (see Fig.1). However, the color-transition of poly(TCDA) takes place at lower concentration of ethanol. A complete color-transition is detected at ~47 %v/v of ethanol (see Fig. 6c). Again, this discrepancy can not be attributed to the difference of their sizes. Our result is consistent with recent study by Jiang et.al where poly(PCDA), poly(TCDA) embedded in polymeric matrix are exposed to various organic solvents.[51] It was observed that the poly(TCDA) film exhibited stronger colorimetric response. The modification of PDA head group by attaching to azobenzene caused significant increase of color stability upon exposure to various solvents.[51-53] However, the explanation of these results was rather limited.



**Fig. 6** Absorption spectra of (a) poly(PCDA) and (b) poly(AEPCDA) vesicles in aqueous solution measured upon addition of ethanol (EtOH). The drop of absorbance is due to the dilution. (c) The colorimetric responses (%CR) of the vesicles were plotted as a function of ethanol concentration. Symbols are (○) poly(PCDA), (Δ) poly(TCDA) and (□) poly(AEPCDA). Schematic drawing of the penetration of ethanol into the layer of (d) poly(PCDA) and (e) poly(AEPCDA) (see text).

The rationalization of our result is as follows. Although the swelling of ethanol molecules begins at the interfacial region, the penetration into inner region of PDA vesicles must be sufficiently large, which in turn weakens the dispersion interaction between alkyl side chains, to induce segmental rearrangement. The dispersion interaction between the alkyl tails is an opposing force to this process. When the degree of ethanol penetration overcomes the overall interactions, segmental rearrangement occurs throughout the entire PDA vesicles. Since the dispersion interaction between alkyl tails of poly(TCDA) vesicle is weaker than that of the poly(PCDA) vesicle, it requires lesser extent of ethanol penetration to induce the color transition. Our results demonstrate that although the perturbation begins at the vesicle surface, the overall inter- and intrachain interactions still dictate the color-transition behavior.

The colorimetric response of poly(AEPCDA) to the addition of ethanol is rather different from that of poly(PCDA). The color transition of poly(AEPCDA) is detected at much higher concentration of ethanol. Interestingly, the transition also takes place in a two-step fashion. The first transition is observed at about 35 to 50 %v/v of ethanol, corresponding to small growth of absorption peak at 540 nm (see Fig. 6b). Further increasing the ethanol concentration to ~75 %v/v hardly affects the pattern of spectra. The significant change of absorption spectra is detected at ethanol concentration above 85 %v/v, where the solution completely turns to a red color. Fig. 6c clearly shows the sharp increase of %CR value at the two concentration ranges of ethanol. This result is reproducible from three synthetic batches of poly(AEPCDA) vesicles. We note that single size distribution is detected in the aqueous suspension of poly(AEPCDA) vesicles (see Fig. 3). Therefore, the size effect can not be responsible for the observed two-step transition. Our results demonstrate that the architecture at surface layer of PDA vesicle, in fact, plays a very important role on the colorimetric response to solvent. The

investigation of thermochromism in previous section indicates that the overall inter- and intrachain interactions of poly(AEPCDA) vesicle are weaker compared to the system of poly(PCDA) vesicle. However, it requires much higher concentration of ethanol to induce color-transition of poly(AEPCDA) vesicle. This suggests that the existence of two hydrogen bonds separated by ethyl group resists the swelling of ethanol molecules into the PDA layer.

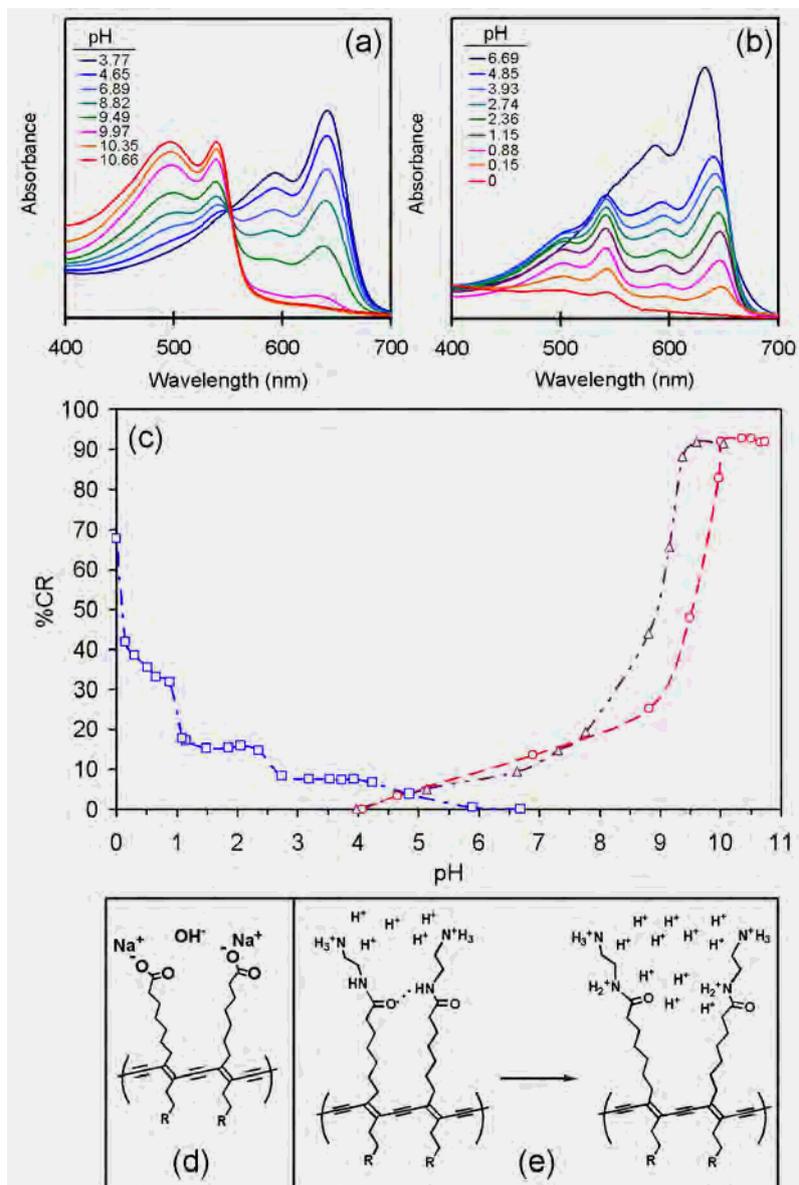
Our proposed mechanism for the two-step transition of poly(AEPCDA) vesicle is illustrated in Fig. 6e. The first step involves the swelling of ethanol molecules at the surface layer, which destroys the hydrogen bonds between amine groups. The increased mobility of free amine groups causes partial rearrangement of PDA segments. However, the side chains are still bound together by the hydrogen bonds between amide groups. Further penetration of the polar ethanol is resisted by the existence of non-polar ethyl group. Therefore, the increase of ethanol concentration from 50 to 75 %v/v hardly affects the absorption spectra. When concentration of ethanol is higher than 85 %v/v, the penetration into inner layer of poly(AEPCDA) vesicles occurs, eventually breaking the hydrogen bonds between amide groups. The significant rearrangement of PDA segments causes the color transition. We note that the swelling of ethanol molecules as illustrated in Fig. 6d,e is consistent with previous computational study where surfactant molecule penetrates PDA assemblies by inserting alkyl tail into the inner layer of PDA.[33] To investigate the swelling mechanism of ethanol, one requires additional experiments utilizing neutron reflectometry [62], which is out of the scope of this work.

### *3.5 Colorimetric response to OH<sup>-</sup> and H<sup>+</sup> ions*

The addition of hydroxide ion (OH<sup>-</sup>) into aqueous solutions of poly(PCDA) and poly(TCDA) vesicles largely alters the interactions between their head groups. The

added  $\text{OH}^-$  ions abstract acidic protons from the carboxylic heads, which leads to the breaking of hydrogen bonds at surface of the vesicles.[18] This acid-base reaction also transforms carboxylic group to the carboxylate one, possessing the negative charge. Therefore, the interaction between the head groups becomes an ionic repulsion, causing the rearrangement of PDA segments. The amount of carboxylate groups at surface of the vesicles determines magnitude of the segmental rearrangement.

The absorption spectra of poly(PCDA) vesicle measured upon addition of NaOH solution are illustrated in Fig. 7a. The increase of pH from 4 to 8.8 causes systematic growth of a peak at 540 nm. At this stage, the abstraction of carboxylic protons by the added  $\text{OH}^-$  ions causes a systematic increase of the negatively charged carboxylate group, resulting in partial rearrangement of PDA segments. Further increasing the pH to 10 causes an abrupt change of spectra. A sharp increase of %CR value at this pH range is illustrated in Fig. 7c, corresponding to a complete color-transition. In red phase, the presence of large quantity of carboxylate group causes segmental rearrangement in the entire poly(PCDA) vesicles (see Fig. 7d). The response of poly(TCDA) vesicle to the addition of  $\text{OH}^-$  ions is similar to the behavior of poly(PCDA) vesicle. However, the color-transition takes place at lower pH range. The sharp increase of %CR value is detected at pH range of about 7.8 to 9.4. This observation indicates that it requires weaker repulsive-ionic force at the vesicle surface to induce color-transition of the poly(TCDA) vesicle compared to the system of poly(PCDA). It is important to note that the initial pH and molar concentration of poly(TCDA) and poly(PCDA) are the same.



**Fig. 7** Absorption spectra of (a) poly(PCDA) and (b) poly(AEPCDA) vesicles in aqueous solution measured upon variation of pH. The drop of absorbance is due to the dilution. (c) The colorimetric responses (%CR) of the vesicles were plotted as a function of pH. Symbols are (○) poly(PCDA), (Δ) poly(TCDA) and (□) poly(AEPCDA). The charged species of head groups of (d) poly(PCDA) in high pH region and (e) poly(AEPCDA) in low pH region (see text).

The rationalization for this behavior is similar to our earlier discussion concerning the perturbation by ethanol. The strength of ionic-repulsive force between the carboxylate heads must overcome the dispersion interaction between the alkyl tails, which is weaker in the system of poly(TCDA) vesicle. Therefore, it requires lesser amount of carboxylate group (i.e. weaker repulsive-ionic force) to induce segmental rearrangement in the poly(TCDA) vesicle.

The behavior of poly(AEPCDA) vesicle is rather different from that of the poly(PCDA) vesicle. The addition of  $\text{OH}^-$  ion does not affect the color of vesicle. Instead, the color-transition is observed when the  $\text{H}^+$  ion is added into the system. Fig. 7b illustrates systematic change of poly(AEPCDA) absorption spectra upon the addition of HCl solution. The plot of %CR value as a function of pH also detects multi-step transition (see Fig. 7c). The first, second, third and fourth transitions are detected at pH about 4.5, 2.5, 1.0 and 0.1, respectively. This rather interesting behavior is attributed to the architecture of surface layer of the poly(AEPCDA) vesicle, which is quite different from that of the poly(PCDA). First, the outermost layer constitutes amine head groups, bound together by hydrogen bonds. The  $\text{OH}^-$  ions can not abstract protons of the amine group. On the other hand, the  $\text{H}^+$  ions can protonate N atom in the amine group. The repulsive-ionic interaction between the positively charged heads induces partial rearrangement of PDA segments, which causes slight color-transition (see Fig. 7e). However, the side chains are still bound together by the second hydrogen bonds between the amide groups. To induce more segmental rearrangement, the protonation at amide groups is required. In this process, the  $\text{H}^+$  ions must penetrate the hydrophobic layer of ethyl group, which is not energetically favored. We believe that the observation of multi-step transition is due to different stages of  $\text{H}^+$  penetration into the inner region of poly(AEPCDA) vesicle, causing different magnitude of segmental rearrangement.

However, one requires more detailed study to clarify the actual mechanism of this behavior. We also note that the penetration behavior of  $H^+$  is expected to be rather different from that of the ethanol molecule because of the difference of their size and charge.[44] Detailed study of this issue is currently being carried out in our laboratory. Complete color-transition is detected at pH  $\sim$ 0. Therefore, this material has a potential for being utilized as acid sensor at different pH ranges.

The colorimetric response of PDA assemblies to the decrease of pH was previously observed by Cheng et.al.[16,48] The head group of the investigated DMAP-PDA is similar to that of the poly(AEPCDA). However, the terminal amine is substituted by dimethyl groups, which prevents the formation of H-bond with their neighbors. This structural change causes drastic difference of their colorimetric response to HCl acid. A complete color transition of DMAP-PDA, which takes place in a single step fashion, occurs upon decreasing pH below 4.5. This result suggests that the existence of H-bonds between terminal amine in poly(AEPCDA) is responsible for the multi-step color transition. It also causes the color transition to take place at very low pH region. Our result is rather different from recent study by Seo and Kim.[44] They observed that the addition of HF, HCl and HBr acids into aqueous suspension of poly(AEPCDA) did not cause the blue to red color transition but instead resulted in the increase of blue phase. They attributed this result to the so called "salt annealing effect" where the salt formation on amine head groups improved the conjugation along PDA backbone. We believe that the discrepancies of the results arise from the conditions for the preparation of poly(AEPCDA) vesicles used in these studies. These include initial concentration of DA monomers, ultrasonation process, incubation time at 4 °C, polymerization time and pore size of filter, which in turn affect the ordering of PDA

segments and their size distribution. The influence of preparation conditions on the colorimetric response of poly(AEPCDA) vesicles will be the topic of our future study.

#### 4. Conclusion

We demonstrate that color-transition behaviors of PDA vesicles depend largely on their molecular architectures. In the systems of poly(PCDA) and poly(TCDA) vesicles, the shortening of alkyl side chains causes faster colorimetric response to all stimuli. When the strength of interactions between PDA head groups is very strong, however, the change of alkyl chain length has negligible effect on the color-transition behavior.[13] The modification of head group by replacing carboxylic group with *N*-(2-aminoethylamine) causes slight decrease of color-transition temperature. The architecture of its surface layer, constituting amine and amide groups separated by ethyl spacer, is found to resist the swelling of ethanol. The colorimetric response of poly(AEPCDA) to ethanol takes place in an unprecedented two-step fashion. A complete blue to red color transition also occurs at very high concentration of ethanol. The variation of pH alters interactions at the surface of PDA vesicles to an ionic repulsion. The poly(TCDA) and poly(PCDA) vesicles with carboxylic heads changes color upon increasing pH. The colorimetric response of poly(AEPCDA) vesicle to the addition of HCl acid is very different from the result of previous study.[44] Multi-step color transition at different pH ranges is detected in this study while the previous study observes the increase of blue phase. The origin of this discrepancy is currently being investigated in our laboratory. Our results provide fundamental understanding about structural-properties relationship, which is important for designing the PDA vesicles with desirable color-transition property.

## Acknowledgements

This research is financially supported by the Thailand Research Fund (Grant MRG5280139) and National Nanotechnology Center of Thailand, National Science and Technology Development Agency (NANOTEC, NSTDA, Project NN-B-22-FN9-10-52-06). TP thanks the Office of Higher Education Commission for supporting her Ph.D. scholarship under the program Strategic Scholarships for Frontier Research Network. RT thanks NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University and Center for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC) for supporting some research facilities.

## References:

- [1] C.A. Mirkin, R.L. Letsinger, R.C. Mucic, J.J. Storhoff, *Nature* 382 (1996) 607.
- [2] N. Nath, A. Chilkoti, *J. Fluoresc.* 14 (2004) 377.
- [3] D.H. Charych, J.O. Nagy, W. Spevak, M.D. Bednarski, *Science* 261 (1993) 585.
- [4] D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2537.
- [5] R. Jelinek, S. Kolusheva, *Biotechnol. Adv.* 19 (2001) 109.
- [6] A. Potisatityuenyong, G. Tumcharern, S.T. Dubas, M. Sukwattanasinitt, *J. Colloid Interface Sci.* 304 (2006) 45.
- [7] J. Yoon, S.K. Chae, J.-M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 3038.
- [8] A. Potisatityuenyong, R. Rojanathanes, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt, *Langmuir* 24 (2008) 4461.
- [9] T. Champaiboon, G. Tumcharern, A. Potisatityuenyong, S. Wacharasindhu, M. Sukwattanasinitt, *Sensor Actuat B: Chem* 2009; 139: 532.
- [10] N. Traiphol, N. Rungruangviriyaya, R. Potai, R. Traiphol, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011) 481.
- [11] S. Okada, S. Peng, W. Spevak, D. Charych, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 229.

- [12] Q. Huo, K.C. Russell, R.M. Leblanc, *Langmuir* 15 (1999) 3972.
- [13] J.-M. Kim, J.-S. Lee, H. Choi, D. Sohn, D.J. Ahn, *Macromolecules* 38 (2005) 9366.
- [14] D.J. Ahn, S. Lee, J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 1483.
- [15] S. Wacharasindhu, S. Montha, J. Boonyiseng, A. Potisatityuenyong, C. Phollookin, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt, *Macromolecules* 43 (2010) 716.
- [16] Q. Cheng, R.C. Stevens, *Langmuir* 14 (1998) 1974.
- [17] J. Song, Q. Cheng, S. Kopta, R.C. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 3205.
- [18] S.J. Kew, E.A.H. Hall, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2231.
- [19] Z. Yuan, T.W. Hanks, *Polymer* 49 (2008) 5023.
- [20] S. Kolusheva, T. Shahal, R. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 776.
- [21] J. Lee, H.-J. Kim, J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 5010.
- [22] S. Kolusheva, R. Kafri, M. Katz, R. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 417.
- [23] C.X. Guo, P. Boullanger, T. Liu, L. Jiang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18765.
- [24] Y.-L. Su, J.-R. Li, L. Jiang, *Colloid Surface A: Phys* 257-258 (2005) 25.
- [25] Y.K. Jung, H.G. Park, J.-M. Kim, *Biosens. Bioelectron.* 21 (2006) 1536.
- [26] M.A. Reppy, B.A. Pindzola, *Chem. Commun.* (2007) 4317.
- [27] Y. Scindia, L. Silbert, R. Volinsky, S. Kolusheva, R. Jelinek, *Langmuir* 23 (2007) 4682.
- [28] K.-W. Kim, H. Choi, G.S. Lee, D.J. Ahn, M.-K. Oh, *Colloid Surface B: Bio* 66 (2008) 213.
- [29] J. Deng, Z. Sheng, K. Zhou, M. Duan, C. Yu, L. Jiang, *Bioconjugate Chem.* 20 (2009) 533.
- [30] J.-M. Kim, Y.B. Lee, D.H. Yang, J.-S. Lee, G.S. Lee, D.J. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 17580.
- [31] I. Gill, A. Ballesteros, *Angew. Chem. Int. Ed.* 115 (2003) 3386.

- [32] W. Spevak, J.O. Nagy, D.H. Charych, *Adv. Mater.* 7 (1995) 85.
- [33] X. Chen, S. Kang, M.J. Kim, J. Kim, Y.S. Kim, H. Kim, B. Chi, S.J. Kim, J.Y. Lee, J. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1422.
- [34] J. Lee, H. Jun, J. Kim, *Adv. Mater.* 21 (2009) 3674.
- [35] M.L. Gou, G. Guo, J. Zhang, K. Men, J. Song, F. Luo, X. Zhao, Z.Y. Qian, Y.Q. Wei, *Sensor Actuat. B: Chem* 150 (2010) 406.
- [36] G. Ma, A.M. Müller, C.J. Bardeen, Q. Cheng, *Adv. Mater.* 18 (2006) 55.
- [37] Y.-L. Su, *J. Colloid Interface Sci.* 292 (2005) 271.
- [38] B. Yoon, S. Lee, J.-M. Kim, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 1958.
- [39] R.W. Carpick, D.Y. Sasaki, M.S. Marcus, M.A. Eriksson, A.R. Burns, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R679.
- [40] Y. Lifshitz, Y. Golan, O. Konovalov, A. Berman, *Langmuir* 25 (2009) 4469.
- [41] X. Huang, S. Jiang, M. Liu, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 114.
- [42] X. Wang, J.E. Whitten, D.J. Sandman, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 184905/1.
- [43] D. Lee, S.K. Sahoo, A.L. Cholli, D.J. Sandman, *Macromolecules* 35 (2002) 4347.
- [44] D. Seo, J. Kim, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1397.
- [45] C. Phollookin, S. Wacharasindhu, A. Ajavakom, G. Tumcharern, S. Ampornpun, T. Eaidkong, M. Sukwattanasinitt, *Macromolecules* 43 (2010) 7540.
- [46] Z. Yuan, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Polymer* 47 (2006) 2970.
- [47] Z. Yuan, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 4197.
- [48] Q. Cheng, M. Yamamoto, R.C. Stevens, *Langmuir* 16 (2000) 5333.
- [49] Z. Yuan, C.-W. Lee, S.-H. Lee, *Polymer* 46 (2005) 3564.
- [50] U. Jonas, K. Shah, S. Norvez, D. H. Charych, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4580.

- [51] H. Jiang, Y. Wang, Q. Ye, G. Zou, W. Su, Q. Zhang, *Sensor Actuat B: Chem* 143 (2010) 789.
- [52] S. Wu, Q. Zhang, C. Bubeck, *Macromolecules* 43 (2010) 6142.
- [53] S. Wu, F. Shi, Q. Zhang, C. Bubeck, *Macromolecules* 42 (2009) 4110.
- [54] J. Yoon, Y.-S. Jung, J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mat.* 19 (2009) 209.
- [55] P.T. Hammond, M.F. Rubner, *Macromolecules* 28 (1995) 795.
- [56] P.T. Hammond, M.F. Rubner, *Macromolecules* 30 (1997) 5773.
- [57] R. Traiphol, P. Sanguansat, T. Srihirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, *Macromolecules* 39 (2006) 1165.
- [58] R. Traiphol, T. Srihirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, N. Scharnagl, R. Willumeit, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 478.
- [59] R. Traiphol, N. Charoenthai, *Synth. Met.* 158 (2008) 135.
- [60] S. Kaji, K. Kinashi, Y. Koshiba, M. Misaki, K. Ishida, Y. Ueda, *Thin Solid Films* 518 (2009) 819.
- [61] S. H. W. Hankin, M. J. Downey, D. J. Sandman, *Polymer* 33 (1992) 5098.
- [62] H. Atarashi, H. Morita, D. Yamazaki, M. Hino, T. Nagamura, K. Tanaka, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 881.

บทคัดย่อในการนำเสนอผลงานวิชาการแบบบรรยาย การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

**International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010)**

ณ International Conference Hall, Makuhari Messe, Chiba ประเทศญี่ปุ่น

**A6**

**Structural-Properties Relationship of Polydiacetylene Vesicles: Effects of Side Chain Length and Head Group Structure**

T. Pattanatornchai<sup>1</sup>, N. Charoenthai<sup>1\*</sup>, M. Sukwattanasinitt<sup>2</sup> and R. Traiphol<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

<sup>2</sup>Organic Synthesis Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>3</sup>NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University, Ratchathewi, Bangkok 10400, Thailand

\* E-mails: rakchartt@nu.ac.th, nipaphatc@nu.ac.th

This study investigates the relationship between molecular structures of polydiacetylene vesicles and its color switching behaviors by using uv/vis absorption spectroscopy. The vesicles are fabricated by using three types of monomers, 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), 10,12-tricosadiynoic acid (TRCDA) and *N*-(2-aminoethyl)pentacosadiynoic acid (AEPCDA). The TRCDA and PCDA constitute of carboxylic head groups but the length of alkyl chain in TRCDA is slightly shorter, which affects the thickness of vesicle bilayer as shown in Fig.1 (a) and (b). We have found that the poly(TRCDA) causes faster color transition from blue to red upon adding ethanol, increasing pH, and temperature. This result is attributed to the decrease of van der Waals interaction of shorter alkyl side chain in poly(TRCDA). We also investigate the effect of head group on color switching of vesicles. The carboxylic acid head groups of PCDA and amide head groups of AEPCDA can form one and two hydrogen bonds, respectively, at the surfaces of vesicles as shown in Fig. 1 (c). We have found that the poly(AEPCDA) causes color transition at acidic pH (pH~0.5) whereas the increasing of pH to 9.5 induces the color switching of poly(PCDA). The temperature required for inducing color transition of poly(AEPCDA) is lower than that of poly(PCDA). However, the quantity of added ethanol for inducing color switching of poly(AEPCDA) is much higher than that of poly(PCDA). Our results show that the alkyl side chain and head groups strongly affect to the color switching behaviors of vesicles. This study provides fundamental understanding that is very important for designing polydiacetylene with desirable color switching property.

บทความวิจัยในการนำเสนอผลงานวิชาการแบบโปสเตอร์ การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

I-SEEC 2010 โรงแรมนครพนมรีเวอร์วิว จังหวัดนครพนม

## Effects of Side Chain Length and Head Group Structure on Color Switching of Polydiacetylene Vesicles

Nipaphat Charoenthai<sup>1\*</sup>, Thanutpon Pattanatornchai<sup>1</sup>, Mongkol Sukwattanasinitt<sup>2</sup>  
Rakchart Traiphol<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

<sup>2</sup>Organic Synthesis Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>3</sup>NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University, Ratchathewi, Bangkok 10400, Thailand

\* E-mails: nipaphatc@nu.ac.th, rakchartt@nu.ac.th, Tel.+66-5596-3451

### Abstract

This study investigates the relationship between molecular structures of polydiacetylene vesicles and its color switching behaviors by using uv/vis absorption spectroscopy. The vesicles are fabricated by using three types of monomers, 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), 10,12-tricosadiynoic acid (TRCDA) and *N*-(2-amino ethyl)pentacosadiynamide (AEPCDA). The TRCDA and PCDA constitute of carboxylic head groups but the length of alkyl chain in TRCDA is slightly shorter, which affects the thickness of vesicle bilayer as shown in Fig.1 (a) and (b). We have found that the poly(TRCDA) causes faster color transition from blue to red upon adding ethanol, increasing pH, and temperature. This result is attributed to the decrease of van der Waals interaction of shorter alkyl side chain in poly(TRCDA). We also investigate the effect of head group on color switching of vesicles. The carboxylic acid head groups of PCDA and amide head groups of AEPCDA can form one and two hydrogen bonds, respectively, at the surfaces of vesicles as shown in Fig. 1 (c). We have found that the poly(AEPCDA) causes color transition at acidic pH (pH~0.5) whereas the increasing of pH to 9.5 induces the color switching of poly(PCDA). The temperature required for inducing color transition of poly(AEPCDA) is lower than that of poly(PCDA). However, the quantity of added ethanol for inducing color switching of poly(AEPCDA) is much higher than that of poly(PCDA). Our results show that the alkyl side chain and head groups strongly affect to the color switching behaviors of vesicles. This study provides fundamental understanding that is very important for designing polydiacetylene with desirable color switching property.

**Keyword :** Polydiacetylene vesicles, Alcohol sensors, Temperature sensors, Colorimetric response, Conjugated polymer

### References

1. Okada, S.; Peng, S.; Spevak, W.; Charych, D. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 229.
2. Kolusheva, S.; Zadnarm, R.; Schrader, T.; Jelinek, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13592.
3. Wacharasindhu, S. ; Montha, S. ;Boonyiseng, J. ; Potisatityuenyong, A.; Phollookin, C.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M. *Macromolecules.* **2010**, *43*, 716.

บทความนี้เป็นการนำเสนอผลงานวิชาการแบบโปสเตอร์ การประชุมวิชาการระดับนานาชาติ  
International Siam Physics Congress 2010 จังหวัดกาญจนบุรี

SPC2010

KANCHANABURI, THAILAND

Poster Presentation

NA\_P3

**Development of Polydiacetylene Vesicles as Colorimetric  
Nano-Sensors of Alcohols and Others:  
A Study of Structural-Properties Relationship**

*N. Charoenthai<sup>1\*</sup>, T. Pattanatornchai<sup>1</sup> and  
R. Traiphon<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry  
and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science,  
Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

<sup>2</sup>NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University, Rama 6 Road,  
Ratchathewi, Bangkok 10400, Thailand

**Abstract**

Polydiacetylene vesicle is an interesting class of material that exhibits color switching property upon perturbation by external stimuli. Therefore, it has a potential for being utilized as nano-sensors of various molecules, pH, ions and temperature. In this contribution, we investigate the relationship between color switching behaviors of polydiacetylene vesicles and molecular architectures of stimuli by using uv/vis absorption spectroscopy. The vesicles are fabricated from two types of monomers, 10,12-pentacosadiynoic acid and 10,12-tricosadiynoic acid. A series of alcohols, having linear and branched chains, is used as a model of stimuli. We have found that quantity of the alcohols required for inducing color change decreases with increasing chain length of the linear alcohols (i.e. methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol and 1-pentanol). Adding branches into the structure of alcohols (i.e. 2-propanol, 2-butanol, tert-butanol and 2-pentanol) is also found to retard the colorimetric response of polydiacetylene vesicles. In other word, the linear alcohols cause faster color change compared to the branched alcohols. From these results, we propose mechanism of the color-switching based on the insertion of stimuli molecules at the surface of polydiacetylene vesicles. In addition, we present simple procedures for controlling the colorimetric response of the vesicles to temperature change. This is achieved by addition of some ionic salts (NaCl, KCl, KI, KBr, BaCl<sub>2</sub>) and adjusting pH of the solutions.

**Keyword :** Polydiacetylene vesicles, Alcohol sensors, Temperature sensors,  
Colorimetric response, Conjugated polymer

บทความคัดย่อในการนำเสนอผลงานวิชาการแบบโปสเตอร์  
การประชุมนักวิจัยรุ่นใหม่พบเมธีวิจัยอาวุโส สกว. ครั้งที่ 10  
โรงแรมฮอติเดย์อินน์ รีสอร์ทท รีเจนท์ บีช ชะอำ จ.เพชรบุรี

**Effect of Side Chain Length and Head Group Architecture on Colorimetric Response of Polydiacetylene Assemblies to Temperature, Alcohols and pH**

Charoenthai, N.<sup>1\*</sup>, Pattanatornchai, T.<sup>1</sup>, Sukwattanasinitt, M.<sup>2</sup>, Traiphol, R.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Advanced Polymers and Nanomaterials, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

<sup>2</sup>Organic Synthesis Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>3</sup>NANOTEC Center of Excellence at Mahidol University, Ratchathewi, Bangkok 10400, Thailand

---

## Abstract

The relationship between molecular structures of polydiacetylene vesicles and its color switching behaviors is investigated by using uv/vis absorption spectroscopy. The vesicles are fabricated by using three types of monomers, 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), 10,12-tricosadiynoic acid (TRCDA) and *N*-(2-amino ethyl)pentacosa-10,12-dynamide (AEPCDA). The TRCDA and PCDA constitute of carboxylic head groups but the length of alkyl chain in TRCDA is slightly shorter, which affects the thickness of vesicle bilayer. We have found that the poly(TRCDA) causes faster color transition from blue to red upon adding ethanol, increasing pH, and temperature. This result is attributed to the decrease of van der Waals interaction of shorter alkyl side chain in poly(TRCDA). We also investigate the effect of head group on color switching of vesicles. The carboxylic acid head groups of PCDA and amide head groups of AEPCDA can form one and two hydrogen bonds, respectively, at the surfaces of vesicles. We have found that the poly(AEPCDA) causes color transition at acidic pH (pH~0.5) whereas the increasing of pH to 9.5 induces the color switching of poly(PCDA). The temperature required for inducing color transition of poly(AEPCDA) is lower than that of poly(PCDA). However, the quantity of added ethanol for inducing color switching of poly(AEPCDA) is much higher than that of poly(PCDA). Our results show that the alkyl side chain and head groups strongly affect to the color switching behaviors of vesicles. This study provides fundamental understanding that is very important for designing polydiacetylene with desirable color switching property.

**Keywords:** Polydiacetylene vesicles, Colorimetric response, Temperature sensor, pH sensor, Ethanol sensor

## Outputs

1. Nipaphat Charoenthai, Thanutporn Pattanatornchai, Rakchart Traiphol, *Development of Polydiacetylene Vesicles as Colorimetric Nano-Sensors of Alcohols and Others: A Study of Structural-Properties Relationship*. Siam Physics Congress 2010; March 25-27, 2010, Kanchanaburi, THAILAND.

---

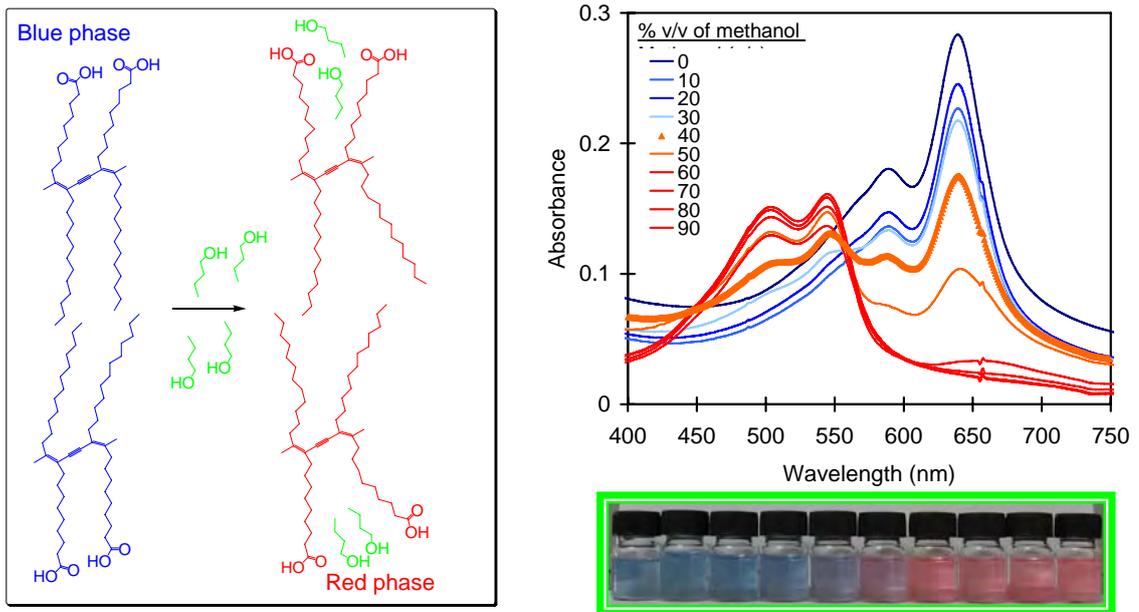
\*Corresponding author.

Tel.:0-5596-3453 ; Fax: 0-5596-3401

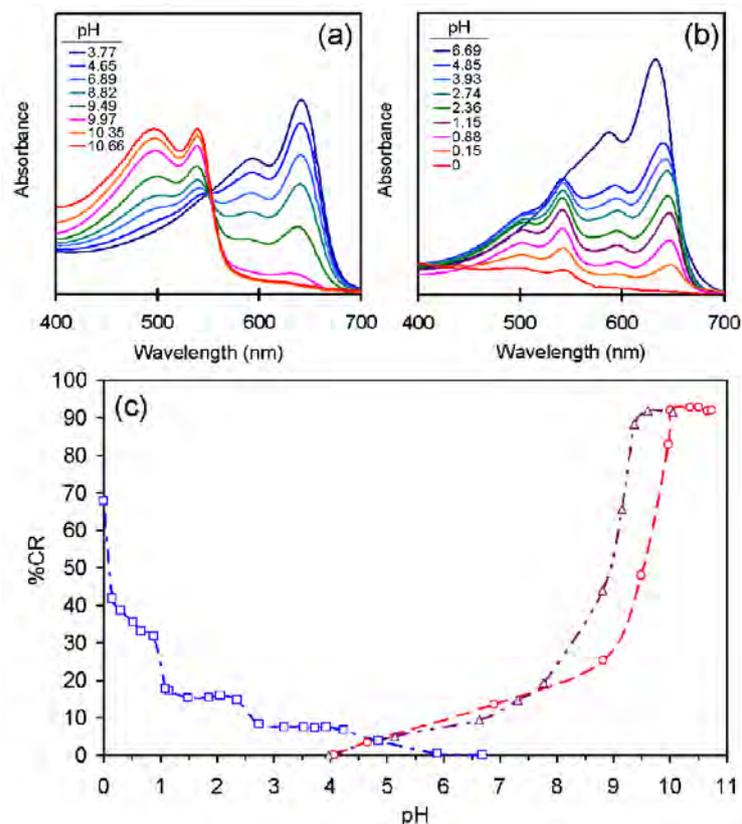
E-mail: [nipaphatc@nu.ac.th](mailto:nipaphatc@nu.ac.th)

## บทความสำหรับการเผยแพร่

พอลิไดอะเซทดีลีนเวสสิเคิลเป็นอนุภาคขนาดระดับนาโนเมตรของสารในกลุ่มของคอนจูเกตพอลิเมอร์ ซึ่งมีสมบัติที่น่าสนใจหลายอย่าง สารจำพวกนี้มีสมบัติที่สามารถเกิดการเปลี่ยนสีได้เมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกันหรือเกิดการจับกับสารบางชนิด ยกตัวอย่างเช่นเกิดการเปลี่ยนสี (น้ำเงิน → แดง) เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-ด่าง อุณหภูมิ หรือเติมแอลกอฮอล์เข้าไปในระบบ ซึ่งจากสมบัตินี้ทำให้มีแนวคิดที่จะนำพอลิไดอะเซทดีลีนเวสสิเคิลมาประยุกต์ใช้เป็นนาโนเซ็นเซอร์เพื่อตรวจวัดสารต่าง ๆ ที่สนใจ ข้อได้เปรียบที่ชัดเจนของเซ็นเซอร์ประเภทนี้คือ สามารถสังเกตการเปลี่ยนสีที่เกิดขึ้นได้ด้วยตาเปล่า ทำให้ไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือราคาแพงสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้งานจริง อย่างไรก็ตามยังต้องมีการวิจัยในอีกหลายแง่มุมเพื่อที่จะทำให้สามารถควบคุมสมบัติการเปลี่ยนสีให้เป็นไปตามที่ต้องการ จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าสมบัติการเปลี่ยนสีที่กล่าวมาแล้วมีเหตุผลหลักมาจากการเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงตัวของ side chains ให้มีความเป็นระเบียบน้อยลงเมื่อถูกรบกวนจากตัวกระตุ้นภายนอก ซึ่งการเปลี่ยนแปลงในลักษณะนี้ทำให้เกิดการบิดงอของสายโซ่หลักของพอลิไดอะเซทดีลีน ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งส่งผลทำให้ conjugation length ในสายโซ่หลักสั้นลง (HOMO-LUMO energy gap กว้างขึ้น) หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือสมบัติการดูดกลืนแสงเปลี่ยนไปนั่นเอง (สีเปลี่ยนจากน้ำเงินเป็นแดง) เวสสิเคิลที่ใช้ในการทดลองนี้จะเตรียมจากมอนอเมอร์ 3 ชนิดคือ 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA), 10,12-tricosadiynoic acid (TCDA) และ *N*-(2-aminoethyl)pentacosamide (AEPCDA) โดย TCDA และ PCDA จะมีหมู่ที่ส่วนหัวเป็นคาร์บอกซิลิกแต่ความยาวของสายโซ่อัลคิลของ TCDA จะสั้นกว่า PCDA ขณะที่ PCDA ที่มีหมู่ส่วนหัวที่เป็นคาร์บอกซิลิกสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ 1 พันธะต่อหมู่ส่วนหัวของ AEPCDA ที่เป็นหมู่เอไมด์จะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ 2 พันธะที่บริเวณผิวหน้าของเวสสิเคิล จากการทดลองพบว่า poly (TCDA) เวสสิเคิลจะเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงเมื่อทำการเติมเอทานอล เพิ่ม pH และเพิ่มอุณหภูมิได้เร็วกว่า poly(PCDA) เวสสิเคิล สำหรับการเปลี่ยนแปลง pH พบว่า poly(AEPCDA) เวสสิเคิลจะเปลี่ยนสีที่ pH ที่ประมาณ 0.5 ขณะที่ poly(PCDA) เวสสิเคิล จะเปลี่ยนสีที่ pH ที่ประมาณ 9.5 ดังแสดงในรูปที่ 2 และ poly(AEPCDA) เวสสิเคิลจะเปลี่ยนสีที่อุณหภูมิต่ำกว่า poly(PCDA) เวสสิเคิล แต่จะใช้ปริมาณเอทานอลมากกว่า poly(PCDA) เวสสิเคิลในการเปลี่ยนสี จากผลการทดลองที่ได้แสดงว่าความยาวของสายโซ่อัลคิลและหมู่ที่ส่วนหัวมีผลเป็นอย่างมากต่อพฤติกรรมของการเปลี่ยนสีของเวสสิเคิล ผลการศึกษาในครั้งนี้เป็นความรู้พื้นฐานที่สำคัญในการออกแบบโครงสร้างของพอลิไดอะเซทดีลีนเวสสิเคิลเพื่อทำให้พอลิไดอะเซทดีลีนเวสสิเคิลที่ได้มีคุณสมบัติการเปลี่ยนสีได้ตามต้องการ



รูปที่ 1 แสดงพฤติกรรมและกลไกการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทิลีนเวสทิเคิล  
เมื่อเติมแอลกอฮอล์เข้าไปในระบบ



รูปที่ 2 สเปกตรากการดูดกลืนแสงของ (a) poly(PCDA) and (b) poly(AEPCDA) ของเวสทิเคิลใน  
สารละลายน้ำเมื่อทำการเปลี่ยนแปลง pH (c) ค่าcolorimetric responses (%CR) ของเวสทิเคิล  
เมื่อทำการเปลี่ยนแปลง pH

สัญลักษณ์ (○) poly(PCDA), (△) poly(TCDA) และ (□) poly(AEPCDA)