

อินดิเคเตอร์แสดงเวลาและคุณหมุมิชนิดกระดาษจากพอลิไดแอเซทิลีน

นายณัฐดนัย สุตะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR) are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

TIME-TEMPERATURE PAPER INDICATOR FROM POLYDIACETYLENE

Mr. Natdanai Suta

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title TIME-TEMPERATURE PAPER INDICATOR FROM
 POLYDIACETYLENE
By Mr. Natdanai Suta
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Mongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.
Thesis Co-advisor Assistant Professor Sumrit Wacharasindhu, Ph.D.

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

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

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

.....Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Sumrit Wacharasindhu, Ph.D.)

.....Examiner
(Associate Professor Voravee Hoven, Ph.D.)

.....External Examiner
(Gamolwan Tumcharern, Ph.D.)

ณัฐดนัย สุতা : อินดิเคเตอร์แสดงเวลาและอุณหภูมิชนิดกระดาษจากพอลิไดแอเซทิลีน

(TIME-TEMPERATURE PAPER INDICATOR FROM POLYDIACETYLENE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

หลัก: รศ.ดร. มงคล สุขวัฒนาสินิทธิ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร. สัมฤทธิ์ วัชรสินธุ์, 78 หน้า.

อินดิเคเตอร์แสดงเวลาและอุณหภูมิจากพอลิไดแอเซทิลีนเตรียมขึ้นจากไดแอเซทิลีนมอนอเมอร์ที่ซื้อได้ คือ 10,12-เพนตะโคไซด์ไดไอน์ไดเอทิลีน แฮซิด (PCDA) และ 10,12-ไตรโคไซด์ไดไอน์ไดเอทิลีน แฮซิด (TCDA) โดยขึ้นรูปบนแถบกระดาษกรองด้วยเทคนิคการจุ่มเคลือบ ตามด้วยการฉายรังสียูวีที่ความยาวคลื่น 254 นาโนเมตร ภายใต้อุณหภูมิควบคุมที่ 273 ± 1 เคลวิน ติดตามการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่อุณหภูมิ 300 ± 1 เคลวิน ด้วยกล้องเว็บแคม และแปลงภาพสีที่ได้เป็นค่า RGB โดยกำหนดจุดตัดระหว่างเส้นโค้ง %R และ %B ที่พล็อตเทียบกับเวลาให้เป็นเวลาที่อินดิเคเตอร์เกิดการเปลี่ยนสี ซึ่งพบว่าอินดิเคเตอร์ที่เตรียมจากพอลิไดแอเซทิลีนเพียงอย่างเดียวไม่เปลี่ยนสีที่อุณหภูมิห้อง ส่วนอินดิเคเตอร์ที่มีพอลิไดแอเซทิลีนผสมกับ 1-โดเดคานอลผสมแสดงการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงโดยไม่ขึ้นกับเวลา ในขณะที่การเพิ่มสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก เช่น DTAB TTAB หรือ HTAB ลงไปทำให้ได้อินดิเคเตอร์ 3 องค์ประกอบ (ไดแอเซทิลีน/1-โดเดคานอล/สารลดแรงตึงผิว) ซึ่งแสดงสมบัติการเปลี่ยนสีน้ำเงินเป็นแดงตามเวลา ในช่วง 1.5 - 6.5 วัน ที่ปรับเปลี่ยนได้ตามปริมาณและชนิดของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ปีการศึกษา2555.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

5272699123: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: POLYDIACETYLENE/ TEMPERATURE SENSOR/

TIME-TEMPERATURE INDICATOR/ SOLVATOCHROMISM

NATDANAI SUTA: TIME-TEMPERATURE PAPER INDICATOR FROM
POLYDIACETYLENE. ADVISOR: ASSOC. PROF. MONGKOL

SUKWATTANASINITT, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. SUMRIT

WACHARASINDHU, Ph.D., 78 pp.

The polydiacetylene-based (PDA-based) time-temperature indicators (TTIs) are successfully prepared from commercially available diacetylene (DA) monomers i.e. 10, 12-pentacosadiynoic acid (PCDA) and 10, 12-tricosadiynoic acid (TCDA). The indicators are fabricated on filter paper strips by dip-coating technique followed by UV irradiation at 254 nm under controlled temperature at 278 ± 1 K. The color transition of the indicators at 300 ± 1 K is monitored by a webcam. The color images are converted to RGB values and the color transition time is determined by intersection point of %R and %B curves in their plots against time. The blue PDAs themselves do not change their color at room temperature. In the presence of 1-dodecanol, the blue-to-red color transition at the tested temperature is observed without time dependence. With the addition of cationic surfactant such as DTAB, TTAB or HTAB, the DA/1-dodecanol/surfactant three-component TTIs show desirable time dependent color transition. The color transition time can be tuned in the range of 1.5-6.5 days by the amount and selection of the cationic surfactant.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature:

Academic Year: 2012.....

Advisor's Signature:

Co-advisor's Signature:

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my appreciation to my advisor, Associate Professor Dr. Mongkol Sukwattanasinitt, and my co-advisor, Assistant Professor Dr. Sumrit Watcharasindu for their invaluable suggestion, generousness and extreme encouragement during the course of this research. This research is completely impossible to succeed without their helpfulness.

My appreciation is also given to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich and Associate Professor Dr. Voravee Hoven, thesis defense committee, for their kind attention, valuable suggestion and recommendation. I would like to thank Associate Professor Dr. Sanong Eagasit and Dr. Prompong Pienpinijtham for permission to use Scanning electron microscope throughout this research.

I would like to thank Dr. Gamolwan Tumcharern, thesis defense committee from National Nanotechnology Center (NANOTEC).

I also would like to show my appreciation to Assistant Professor Dr. Paitoon Rashatasakhon and Dr. Anawat Ajavakom for their guidance and helpful suggestion during our group meeting.

My appreciation is also given to many people in our research group especially Mr. Watcharin ngampeungpis for training and his suggestions experiences and everyone in MAPS Group for a great friendships and encouragement.

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

CONTENTS

	Page
Abstract (Thai)	iv
Abstract (English)	v
Acknowledgements	vi
Contents	vii
List of Tables	ix
List of Figures	x
List of Abbreviations	xv
CHAPTER I INTRODUCTION AND THEORY	1
1.1 Overview.....	1
1.2 Theory.....	2
1.2.1 Polymerization of diacetylenes	2
1.2.2 Chromism of polydiacetylenes	2
1.2.3 RGB color model	3
1.2.4 Melting point of aliphatic alcohols.....	4
1.2.5 Self-assembly of cationic surfactants	5
1.2.6 Time-temperature indicators.....	6
1.3 Literature surveys on polydiacetylenes.....	7
1.3.1 Thermochromism.....	7
1.3.2 Mechanochromism	10
1.3.3 Affinochromism	11
1.3.4 Solvatochromism	12
1.3.5 Paper-based PDA sensors.....	16
1.4 Objective and scope of this thesis.....	18
CHAPTER II EXPERIMENTAL	19
2.1 Materials and equipment	19
2.2 Preparation of paper-based PDA TTI.....	19

	Page
2.3 Preparation of polydiacetylene solutions.....	20
2.4 Property study of paper-based PDA TTI.....	20
2.5 Scanning electron microscopy.....	21
2.6 Scanning electron microscopy.....	22
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	23
3.1 Paper based PDA indicators prepared from DA monomers and aliphatic alcohols.....	23
3.2 Paper based PDA indicators prepared from DA monomers, aliphatic alcohol and cationic surfactant.....	27
3.2.1 Proposed mechanism.....	35
3.2.2 Morphology of dried PDA on sample holder.....	36
CHAPTER IV CONCLUSION.....	38
4.1 Conclusion.....	38
REFERENCES.....	39
APPENDICES.....	44
Appendix A.....	45
Appendix B.....	50
Appendix C.....	55
Appendix D.....	57
Appendix E.....	61
Appendix F.....	63
Appendix G.....	67
VITAE.....	78

LIST OF TABLES

Table	Page
1.1 Physical and chemical properties of fatty alcohols.....	4
3.1 Mole ratio of DA: 1-dodecanol: surfactant.....	34
D1 Mole ratio of DA: 1-dodecanol: surfactant.....	58
D2 Calculated color transition time of the PDA indicator prepared from 0.6% w/v PCDA + 1-dodecanol + cationic surfactants.....	59
D3 Calculated color transition time of the PDA indicator prepared from 0.6% w/v TCDA + 1-dodecanol + cationic surfactants.....	60

LIST OF FIGURES

Figure	Page
1.1 Polymerization of DA monomers by irradiation with UV light.....	2
1.2 Chromism of PDA (a) thermochromism), (b) solvatochromism, (c) mechanochromism, (d) affinochromism.....	3
1.3 The RGB color model.....	4
1.4 Cationic micelle interacts with the four different classes of anions.....	5
1.5 Basic equilibrium in an anionic-cationic surfactant system.....	6
1.6 Commercial available TTIs.....	7
1.7 Structure of DA monomers used in investigations of thermochromism in vesicles.....	8
1.8 Mechanism of chromic responses of irreversible PDAs.....	8
1.9 Photographs of PCDA-EDEA embedded in PVA film and the PCDA-EDEA vesicle solution during heating process.....	9
1.10 Preparation the thermochromic label (a) screen printing ink containing the bisdiynamide monomer (b,c) screen printed transparency sheet before (b) and after (c) UV irradiation and (d) color transition of the thermochromic labels sleeving around a stainless ring.....	10
1.11 Colorimetric responses of polymerized PCDA vesicles as a function of the volume of added ethanol and 1-pentanol (a), (SDS), Triton X-100 and (CTAB) (b).....	11
1.12 Colorimetric titrations of PCDA-HBA 1 with various surfactants and various amounts of CTAC (a), proposed head group structures of the PDAs derived from PCDA-HBA 1 in the presence of CTAC (b).....	12
1.13 Proposed side-chain movements in the chromic transitions of poly(PCDA) vesicles upon organic solvent.....	13
1.14 Schematic representation of the preparation of PDA-embedded	

Figure	Page
electrospun microfibers and photographs of the polymerized PDA-embedded electrospun fiber mats after exposure to organic solvents at 25 °C for 30 s.....	14
1.15 Photographs of PDA TTIs vesicle prepared from PCDA incorporated with Pluronic F127.....	14
1.16 Colorimetric responses (CR) of (a) poly(TCDA), (b) poly(PCDA) vesicles in aqueous suspensions upon addition of linear alcohols with different chain lengths and c) the penetration of methanol and 1-butanol into the layers of poly(PCDA).....	15
1.17 Array of cropped photographic images of PDAs on filter paper fabricated from PCDA and PCDA _S responding to various organic solvents.....	16
1.18 Photograph of PDA coated paper derived from primary amine (1% w/v) after being dipped in a solution of SDC, SDS, SDBS, TTAB, DTAB, HTAB, Tween 20, Brij@58P and Triton X-100 (500 mM).....	17
1.19 (a) Structure of DA monomers (b) Scanned images of the paper-based PDA sensor array prepared from 1–8 exposed to various saturated vapors of volatile organic solvents.....	18
2.1 Preparation and study of PDA-TTI on filter paper.....	19
2.2 Equipment setup for time-temperature color transition of TTIs.....	21
3.1 Photographs of paper based indicators prepared from 0.6% w/v PCDA and TCDA solution in CHCl ₃ without and with 1-dodecanol additive monitored at room temperature for 7 days.....	24
3.2 Photographs of paper based indicators heated from 303-363 K prepared from 0.6% w/v PCDA and TCDA solution in CHCl ₃ without and with 1-tetradecanol additive.....	25
3.3 Plots of %R (●) and %B (■) of images of the indicators, prepared from 0.6% w/v PCDA and TCDA solution in CHCl ₃ without and with 1-dodecanol additive, monitored at	

Figure	Page
room temperature for 7 days.....	26
3.4 Color images of PCDA and TCDA dispersed in milli-Q water in the absence and presence of 1-dodecanol before and after UV-irradiation.....	27
3.5 Photographs of paper based indicators prepared from CHCl ₃ solution containing 0.6% w/v DA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant. The indicators were monitored at room temperature for 7 days.....	28
3.6 Plots of %R (●) and %B (■) of the indicators prepared from CHCl ₃ solution containing 0.6% w/v DA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant. The indicators were monitored at room temperature for 7 days.....	30
3.7 Color transition time at 300 ± 1 K of the indicators prepared from CHCl ₃ solution of 0.6% w/v DA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactants. The indicators were monitored for 7 days.....	31
3.8 Photographs and plots of %R (●) and %B (■) of images of the paper coated with mixed solution of 0.6% w/v DA monomer (i.e. PCDA and TCDA) and 3% w/v cationic surfactants (i.e. DTAB, TTAB, and HTAB) in CHCl ₃ after UV irradiation for various periods of time.....	32
3.9 Photographs of paper based indicators prepared from CHCl ₃ solution containing 0.6% w/v DA monomer, 8% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant. The indicators were monitored at room temperature for 7 days.....	33
3.10 Bar chart of the color transition time of the indicators prepared from CHCl ₃ solution of 0.6% w/v DA monomer, 8% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactants. The indicators were monitored at room temperature (300 ± 1 K) for 7 days.....	34

Figure	Page
3.11 Proposed molecular self-assembly of components in the time-temperature indicators.....	36
3.12 SEM micrographs of dry samples of (a) TCDA, (b) TCDA/1-dodecanol, (c) TCDA/1-dodecanol/TTAB, (d) TCDA/TTAB on a sample holder prepared from the corresponding solutions in CHCl ₃ . Scale bar is 5 μm length.....	37
A1 Photographs of PCDA + 5% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant.....	46
A2 Photographs of PCDA + 8% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant.....	46
A3 Photographs of PCDA + 10% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant.....	47
A4 Photographs of PCDA + 15% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant.....	47
A5 Photographs of TCDA + 5% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant.....	48
A6 Photographs of TCDA + 8% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant.....	48
A7 Photographs of TCDA + 10% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant.....	49
A8 Photographs of TCDA + 15% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant.....	49
B1 Plots of %R (●) and %B (■) of PCDA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.....	51
B2 Plots of %R (●) and %B (■) of PCDA monomer, 8% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.....	51
B3 Plots of %R (●) and %B (■) of PCDA monomer, 10% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.....	52
B4 Plots of %R (●) and %B (■) of PCDA monomer, 15% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.....	52

Figure	Page
B5 Plots of %R (•) and %B (■) of TCDA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.....	53
B6 Plots of %R (•) and %B (■) of TCDA monomer, 8% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.....	53
B7 Plots of %R (•) and %B (■) of TCDA monomer, 10% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.....	54
B8 Plots of %R (•) and %B (■) of TCDA monomer, 15% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.....	54
C1 Color transition time of the indicators prepared DA monomers, 10% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactants.....	56
C2 Color transition time of the indicators prepared DA monomers, 15% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactants.....	56

LIST OF ABBREVIATIONS

DA	Diacetylene
PDA	Polydiacetylene
PCDA	10,12-pentacosadiynoic acid
TCDA	10,12-tricosadiynoic acid
TTI	Time-Temperature indicator
CR	Colorimetric response
SEM	Scanning Electron microscopy
R	Red
G	Green
B	Blue
K	Kelvin
g	Gram
Kv	Kilovolt
w/v	Weight by volume
mL	Millilitre
μ L	Microlitre
μ W	Microwatt
mM	Millimolar
μ M	Micromolar
nm	Nanometre
μ m	Micrometre
min	Minute
h	Hour
%	Percent

CHAPTER I

INTRODUCTION AND THEORY

1.1 Overview

Time and temperature are important parameters needed to be controlled in quality assurance of perishable products such as foods, beverages, pharmaceuticals and chemicals. Inefficient refrigeration or electrical power failure during storage and transportation can cause premature deterioration of refrigerated products. Various devices that can record and inform about the thermal history of the products e.g. data loggers and time-temperature indicators (TTI) have been invented. A time-temperature indicator (TTI) is a device that displays a visual summary of the elapsed time-temperature history of the product which it is attached on [1]. TTI is designed to provide very simple and quick information about the products by having irreversible color changes within the chosen time of exposure to unsuitable environment temperature. Polydiacetylenes (PDAs) have been a material considering for applications as indicators and sensors due to their unique chromism properties. Polymerization of self-assembled diacetylene (DA) monomer by UV-irradiation to generate the intense blue PDA without the need for chemical initiators or catalyst makes them an attractive indicator for ingestible products. The PDA can change their color from blue to red upon exposure to external stimuli including heat [2], organic solvents [3], mechanical stress [4], molecular recognition [5]. PDA have been prepared in many different forms such as bulk crystal, self-assembled films, nanostructures such as vesicles, tubes and ribbons [6-12]. Recently, PDA-TTIs have been prepared in the form of vesicle solutions of DA lipids with amphiphilic polymers that showed promising time-temperature dependent color change of PDA but the vesicle solutions are rather impractical for TTI applications [13].

White paper has been demonstrated as a practical supporting material for fabrication of portable multi-sensing single-used device [14]. We have been reported the

use of paper as a supporting material for fabrication of PDA indicators for identification of VOC vapors [15], solvents [16] and anionic surfactants [17]. In this article, a preparation and study of PDA-TTI fabricated on filter paper is reported.

1.2 Theory

1.2.1 Polymerization of diacetylenes

Polydiacetylene is a conjugated polymers resulted from topopolymerization of DA monomers via 1, 4-addition reaction to form alternating ene-yne polymer chains (Figure 1.1) upon heat, UV irradiation or γ -irradiation [18, 19]

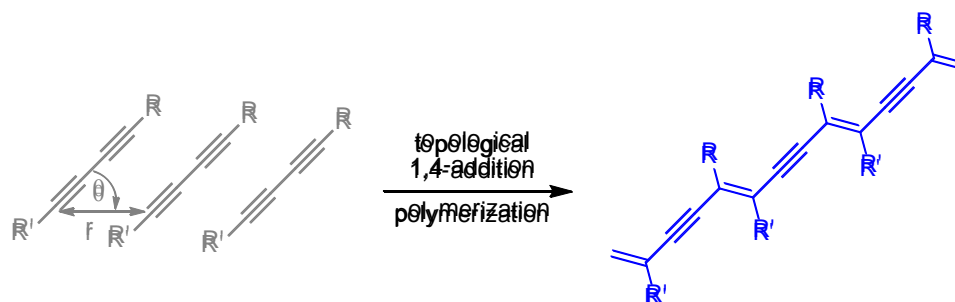


Figure 1.1 Polymerization of DA monomers by irradiation with UV light.

Topological polymerization is a polymerization which requires specific prealignment of the monomer usually found in solid state crystal. For topological polymerization of DAs, the distance (d) between the triple bonds of the adjacent monomers and the orientation angle (θ) relative to the translation axis should be $\sim 5 \text{ \AA}$ and $\sim 45^\circ$, respectively [20, 21].

1.2.2 Chromism of polydiacetylenes

Most DA monomers are white or have no color but the color appears after polymerization due to long ene-yne conjugated backbone of PDAs. The optical absorption in PDA occurs via $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption within the linear π -conjugated polymer backbone. The blue color forms are most widely used for sensing application. The exposure of PDA to environmental perturbations such as heat, pH, solvent, mechanical stress and ligand-receptor interactions, induce a significant shift in absorption from low

($\lambda_{\max} \sim 630$ nm) to high ($\lambda_{\max} \sim 540$ nm) energy bands so the PDA change their color from blue to red color that resulted from the changes of molecular conformational such as side chain packing, ordering, and orientation, impart stresses to the polymer backbone that alter its conformation [23].

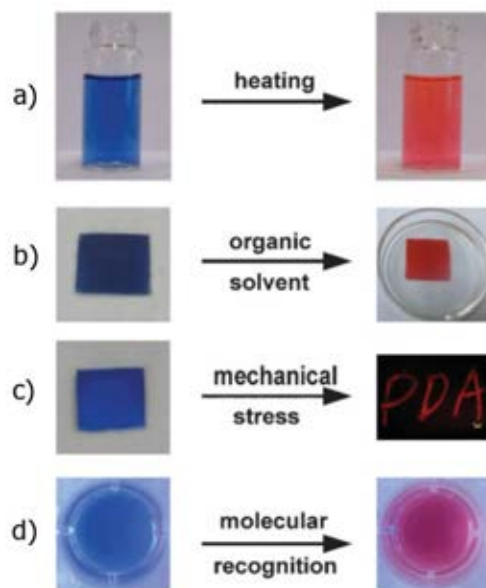


Figure 1.2 Chromism of PDA (a) thermo-chromism), (b) solvato-chromism, (c) mechano-chromism, (d) affino-chromism.

1.2.3 RGB color model

According to development of paper based colorimetric respond of PDA is a simple method and suitable to use as a sensors application, since evaluate the results into a quantitative analysis can be collected by using the RGB color model. The RGB color model is an additive color model in which red, green, and blue color are added together in various component ratio to reproduce a broad array of colors as show in Figure 1.3. The name of the model comes from the initials of the three additive primary colors, red, green, and blue. The main purpose of the RGB color model is for the sensing, representation, and display of images. The RGB color model was used to descript how much of each red, green, and blue color is included in the photographic images [24].

The basic of the RGB value (R, G, B), the color is black when the intensity of each component is zero (0, 0, 0) and the color is white when the intensity of each component is full (255, 255, 255). When the intensities are the same, the result is a shade of gray, darker or lighter depending on the intensity.

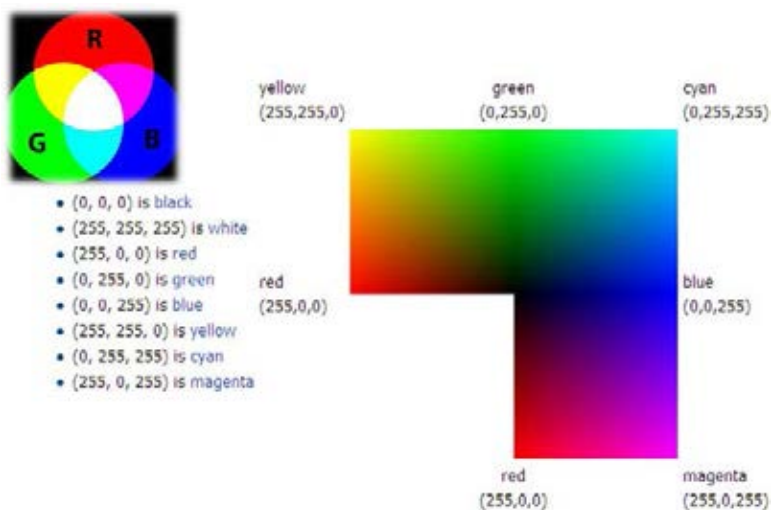


Figure 1.3 The RGB color model.

1.2.4 Melting point of aliphatic alcohols

Melting points of aliphatic alcohols increase uniformly with increased chain length as shown in Table 1.1. From the table, two aliphatic alcohols i.e. 1-dodecanol and 1-tetradecanol were selected as an additive for fabrication of PDA-TTIs because their melting points are in the proximity of room temperature [25].

Table 1.1 Physical and chemical properties of fatty alcohols

IUPAC name	Common name	Molecular formula	Mw	mp °C
1-Hexanol	Caproic alcohol	C ₆ H ₁₄ O	102.2	-52
1-Heptanol	Enanthic alcohol	C ₇ H ₁₆ O	116.2	-30
1-Octanol	Caprylic alcohol	C ₈ H ₁₈ O	130.2	-16

1-Nonanol	Pelargonic alcohol	$C_9H_{20}O$	144.3	-4
1-Decanol	Capric alcohol	$C_{10}H_{22}O$	158.3	7
1-Undecanol	Undecyl alcohol	$C_{11}H_{24}O$	172.3	16
1-Dodecanol	Lauryl alcohol	$C_{12}H_{26}O$	186.3	23
1-Tridecanol	Tridecyl alcohol	$C_{13}H_{28}O$	200.4	30
1-Tetradecanol	Myristyl alcohol	$C_{14}H_{30}O$	214.4	38

1.2.5 Self-assembly of cationic surfactants

Depending on the mode of interaction with cationic surfactants, we can separate anions into four classes (Figure 1.4). Class I contains ions that do not bind strongly on the headgroups and behave as typical counterions. Class II ions are usually large complexes with large polarizabilities, which form water-insoluble ion pairs with the amine-based surfactants. Class III consists of complex anions containing transition metal ions, which form covalent bonds with the amine-headgroups and also between themselves through oxygen bridges. Finally, class IV consists of a number of hydrophobic organic anions which partly dissolve in the layer of the micelles [26].

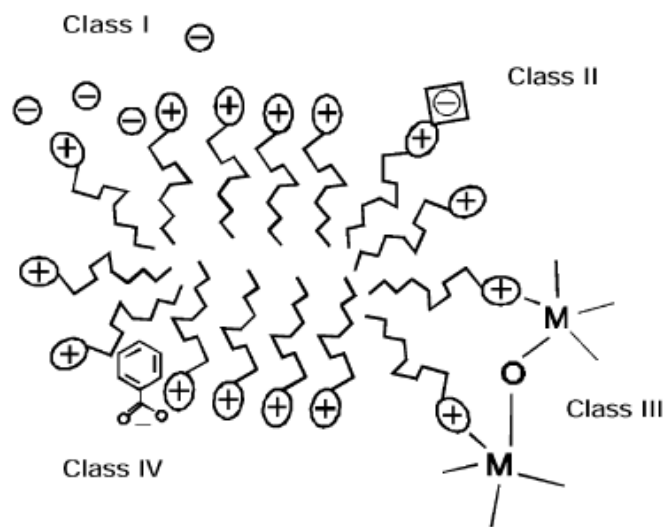


Figure 1.4 Cationic micelle interacts with the four different classes of anions.

In this work, commercial DA monomers were mixed with cationic surfactant in organic solution, carboxylic headgroup of DA monomer should act as anionic interacted with cationic headgroup of the surfactant while the alkyl chain of DA monomer may insert into hydrophobic part of cationic surfactant micelle as shown in Figure 1.5.

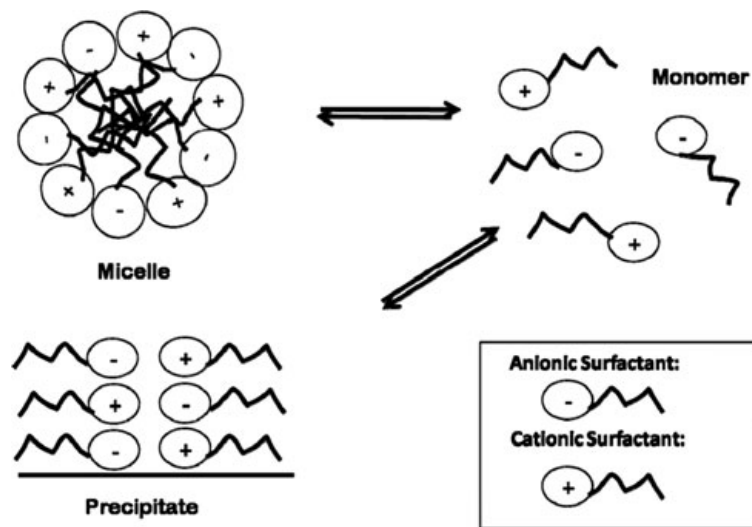


Figure 1.5 Basic equilibrium in an anionic-cationic surfactant system [27].

1.2.6 Time-temperature indicators

Time-temperature integrators (TTIs) are defined as cost-effective, simple, and user-friendly devices to easily monitor the temperature conditions of food throughout storage and distribution, and are therefore applied to various food products [28]. There are a large number of different time temperature indicators available in the market, based on different technologies. Some devices are based migration of dye through a filter paper, while others contain pouches with bacterial fluids that change color when certain time-temperature combinations have been reached [29]. The example of commercial available TTIs were shown in Figure 1.6 [30-32].

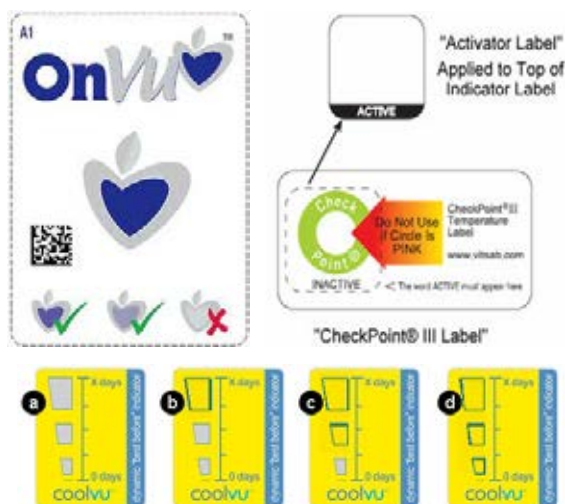


Figure 1.6 Commercial available TTIs.

1.3 Literature surveys on polydiacetylenes

1.3.1 Thermochromism

Thermochromism is the color transition when increase temperature which is one of the interesting chromic properties of PDAs for its applications. The thermochromic can be either irreversible or reversible depended on sidechain substituent and hydrogen bonding. Thermal energy can break or weaken the hydrogen bonding between the head groups resulting in random movement of the side chains and lower the planarity of the backbone. The color transition is occurred by the increase of energy gap between the HOMO and LUMO level. The color transition of PDAs is driven by the release of the strain in their structures [33, 34].

In 1998, Okada, S. and co-worker [9] studied the self-assembly in vesicles form of DA containing carboxylic in hydrophilic head group and its derivatives which various alkyl chain length within the chain and between DA and carboxyl group in water (Figure 1.7). Then polymerized by UV-irradiation 254 nm and studied the thermochromic properties monitoring by UV-vis spectrometer. It was found that PDA which have the short alkyl chain length between DA and carboxyl group (compound 3 and 4) were more sensitive to the thermal changes than long alkyl chain length (compound 1 and 2).

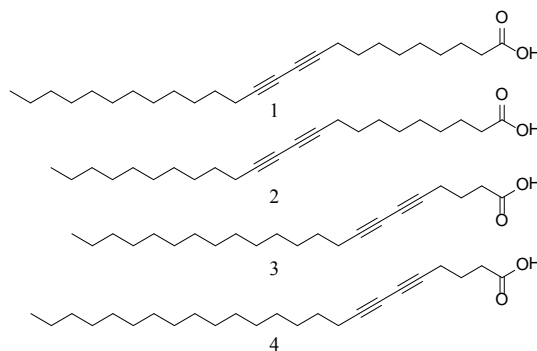


Figure 1.7 Structure of DA monomers used in investigations of thermochromism in vesicles.

In 2009, Ahn, D. J. and co-worker [34] proposed the mechanism of the color transition from blue to red of PDA (Figure 1.8). The authors suggested that headgroup interactions (hydrogen bonding, aromatic interactions, etc.) play significant roles in leading the orientation of methylene sidechains of PDAs to a distorted state during the polymerization process. The distortion results in mechanical strain in the PDA backbone. In the case of color irreversible PDA system, head group interactions are relatively weak. Thus, the release of mechanical strain upon thermal stimulation results in C-C bond rotation of polymer backbone and weakening of headgroup hydrogen bonding interaction.

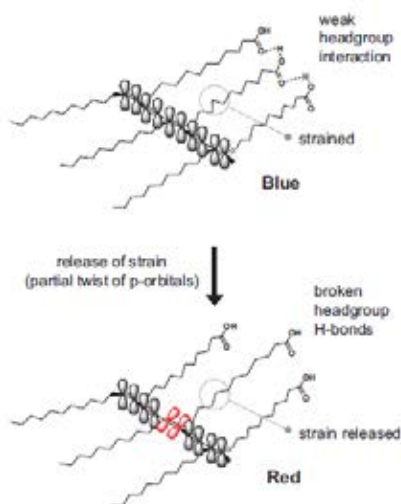


Figure 1.8 Mechanism of chromic responses of irreversible PDAs.

In 2006, Kim, J. M. and co-worker [35] investigated blue-to-red color transition of PDA film, prepared from 10,12-pentacosadiynoic acid-2,2-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) (PCDA-EDEA) embedded in Poly(vinyl alcohol) (PVA) reported the preparation of DA monomer (PCDA-EDEA) embedded in Poly(vinyl alcohol) film by mixing-drying process. The blue film obtained after UV irradiation and applied as thermal sensor. The author reported that the PCDA-EDEA thin film required higher temperature to induce a complete color transition from blue to red compared to the PCDA-EDEA in aqueous solution due to less mobility of PDA molecules in solid state as shown in figure 1.9.

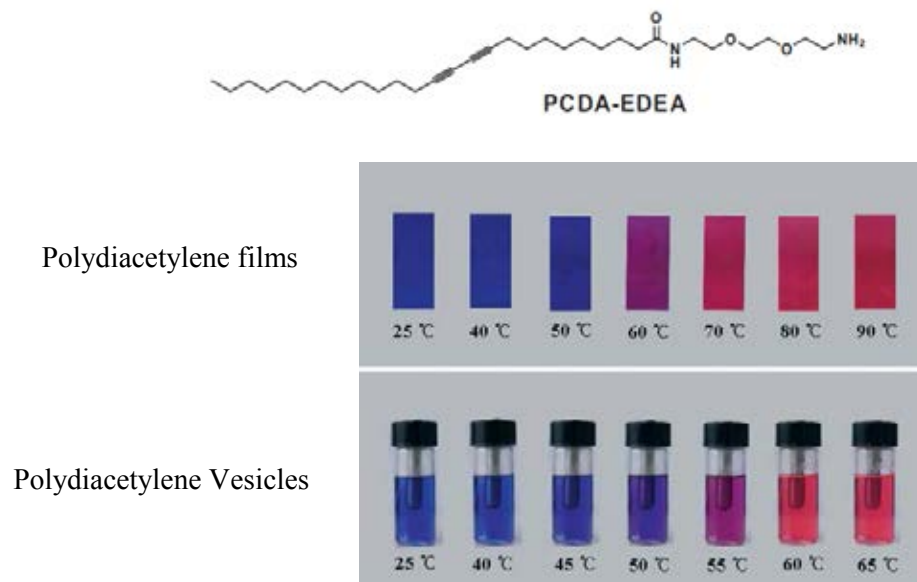


Figure 1.9 Photographs of PCDA-EDEA embedded in PVA film and the PCDA-EDEA vesicle solution during heating process.

In 2010, Phollookin, C. and co-worker [2] investigated a series of bisdiynamide lipids containing various lengths of methylene spacer ($m = 2, 3$ and 4) between the diynes and the diamide headgroup and number of methylene units ($n = 6$ and 9) in their hydrophobic tails are synthesized. The color transitions from blue to red during heating-cooling cycles of the PDA sols are photographically recorded and monitored by UV-vis absorption spectroscopy. The bisdiynamide PDAs exhibit excellent thermochromic

reversibility and the color transition temperature can be tuned between ca. 25-55 °C by the variation of m and n values. Moreover, temperature indicators can be obtained by applying a screen printing ink formulated from the bisdiynamide monomer on plastic substrates followed by UV irradiation to generate desired patterns of thermochromically reversible PDAs as shown in figure 1.10.

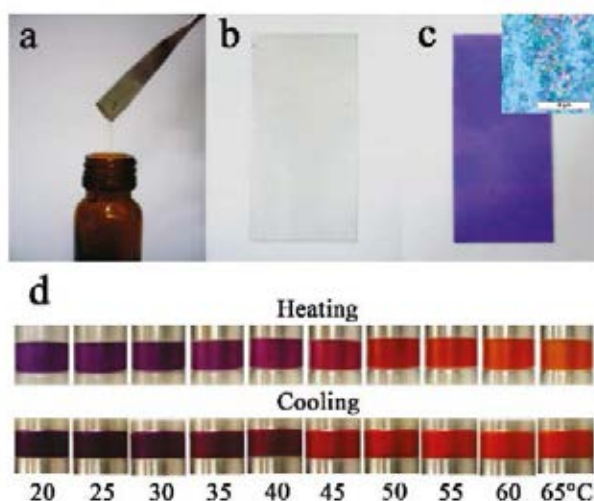


Figure 1.10 Preparation the thermochromic label (a) screen printing ink containing the bisdiynamide monomer (b, c) screen printed transparency sheet before (b) and after (c) UV irradiation and (d) color transition of the thermochromic labels sleeving around a stainless ring.

1.3.2 Mechanochromism

Mechanochromism is the phenomenon of color change induced by mechanical force. An irreversible chromic transition of PDA single crystal which induced by mechanical stress was observed by Muller and Eckhardt [36]. Nallicheri and Rubner have incorporated DAs in polyurethane segmented copolymers. In these materials, the optical properties of DAs were linked with the mechanical properties of thermoplastic elastomers. The resulting of polyurethane elastomers containing PDA undergoes color changes that are coupled to elastomeric strain [37].

1.3.3 Affinochromism

The most attractive feature of PDA to be discovered in recent investigations concerns the new chromatic changes promoted by interactions with biologically, environmentally or chemically interesting target molecules. Generally, PDAs sensor derived from modification of head group of 10, 12-pentacosadiynoic acid (PCDA) are able to undergo blue to red color change upon exposure to the target molecule, showing the colorimetric transition induced by interaction of PDAs with target molecules.

In 2004, Su, Y. L. and co-worker [38] have reported the effect of amphiphilic molecules including aliphatic alcohol, surfactant, pH, alkylamine upon the chromatic transition of polymerized 10, 12-pentacosadiynoic acid (PCDA) vesicles in aqueous solution. The results suggested that the colorimetric response of polymerized PCDA vesicle for 1-pentanol is higher than ethanol (Figure 1.11a). Due to the more hydrophobic property of 1-pentanol, it can be soluble in the PCDA vesicle core while ethanol is a hydrophilic molecule, which dissolves perfectly in water rather than the hydrophobic region. In the case of surfactant, the result suggested that the CR value of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) increases dramatically with an increase of CTAB concentration, while Triton X-100 and sodium dodecyl sulfate (SDS) are lower than CTAB at the same concentration (Figure 1.11b).

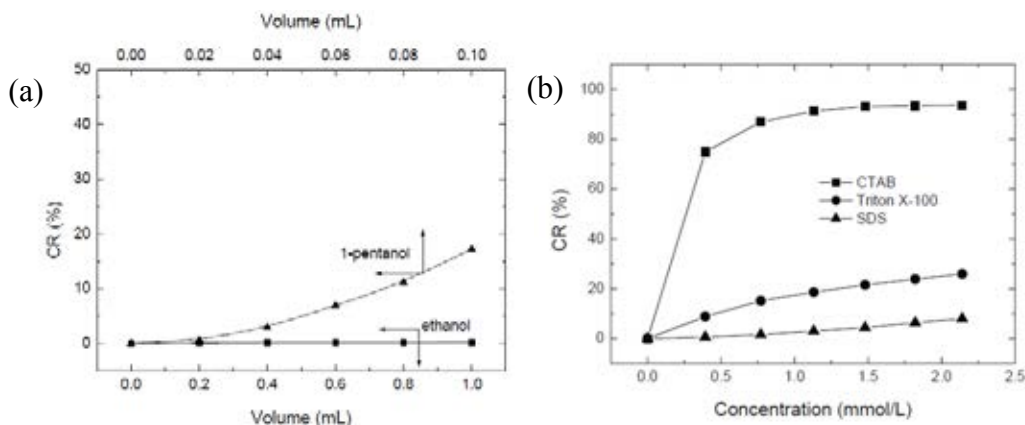


Figure 1.11 Colorimetric responses of polymerized PCDA vesicles as a function of the volume of added ethanol and 1-pentanol (a), (SDS), Triton X-100 and (CTAB) (b).

In 2009, Chen, X. and co-worker [39] reported the colorimetric detection of cationic surfactants based on conjugated PDA supramolecules (Figure 1.12a). They found that the colorimetric responses of the conjugated polymers can be attributed to the disruption of the hydrogen bonding in head group, for which both ammonium groups and long alkyl chains are required. Because of the addition of CTAC can disturb the regularly arrayed hydrogen bonding between head groups by ionic interactions between the phenolate of the head group and the ammonium group as show in the Figure 1.12b. The disruption of the hydrogen bonding could allow the release of the strain energy imposed on the alkyl side chains generated during polymerization. The release of the side chain strain can cause partial distortion of the arrayed *p*-orbitals, leading to a decrease in the effective conjugation length of the polymer.

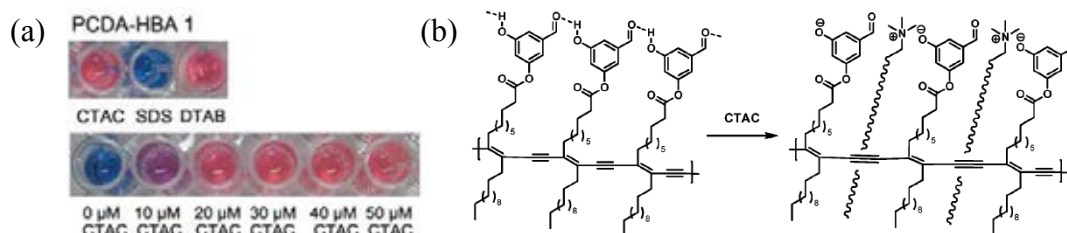


Figure 1.12 Colorimetric titrations of PCDA-HBA 1 with various surfactants and various amounts of CTAC (a), proposed head group structures of the PDAs derived from PCDA-HBA 1 in the presence of CTAC (b).

1.3.4 Solvatochromism

Solvatochromism is one of the chromic properties of PDA that were induced by the solvation. It is believed that solvation of polymer side chain in the presence of organic solvent caused a side chain disorder which affected the conjugation of PDA backbone. Thus, reduction of the restriction of a mechanical strain imposed on the polymer sidechains may induce partial distortion of the conjugated *p*-orbitals, leading to blue to red transition.

In 2008, Potisatityuenyong, A. and co-worker [40] conducted extensively investigation poly-10, 12-pentacosadiynoic acid (poly(PCDA)) vesicle solution in the

aspect of thermochromism, solvatochromism and alkalinochromism. In the case of solvatochromic and alkalinochromic experiment, UV-vis absorption and observation by eye show the similar pattern, blue to red color transformation (Figure 1.13). The decreasing and increasing in absorbance of red and blue phase without peak shifting indicate directly to quantitative conversion between blue and red vesicle. The mechanism proposed for solvatochromism and alkalinochromism is related to sudden hydrogen bond breaking by solvation or deprotonation process.

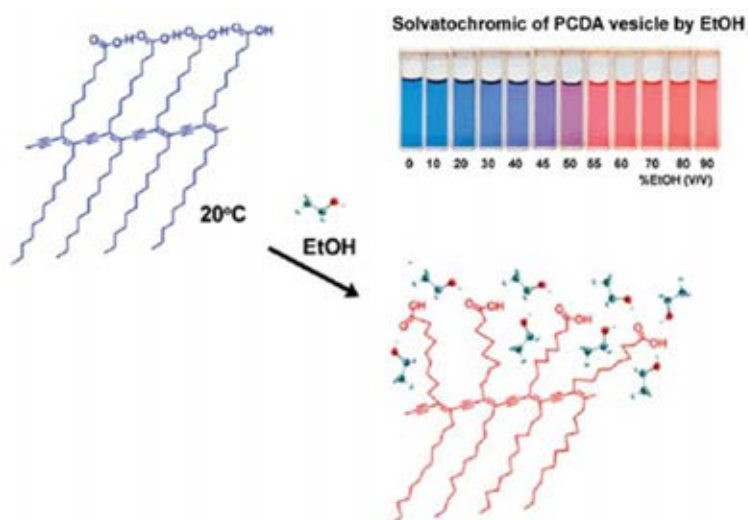


Figure 1.13 Proposed side-chain movements in the chromic transitions of poly(PCDA) vesicles upon organic solvent.

In 2009, Yoon J. and co-worker [41] have generated the electrospun fiber mats from PDA-embedded polymer matrix that can be used to detect volatile organic compounds (VOCs). The results display the different color patterns of the fiber mats derived from different combinations of PDA-ABA 1 and PCDA-AN 2 as illustrated in Figure 1.14.

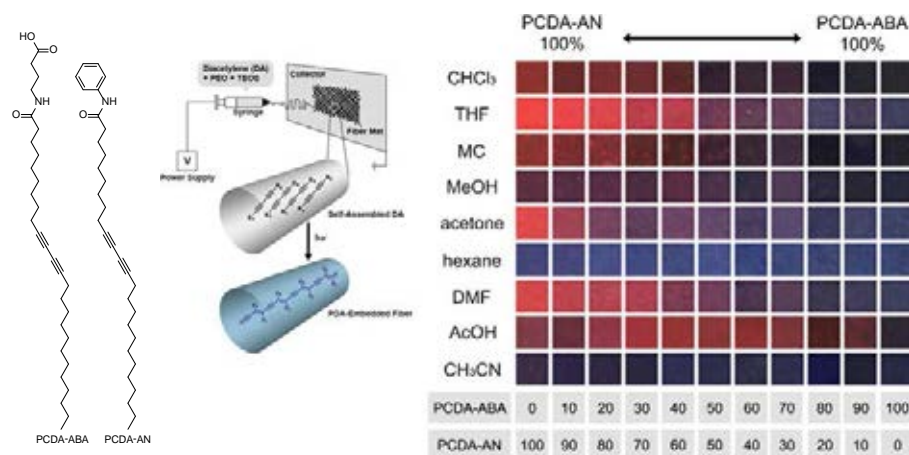


Figure 1.14 Schematic representation of the preparation of PDA-embedded electrospun microfibers and photographs of the polymerized PDA-embedded electrospun fiber mats after exposure to organic solvents at 25 °C for 30 s.

In 2010, Gou, M. and co-worker [13] demonstrated time–temperature chromatic sensor based on PDA vesicle and amphiphilic polymer. In presence of amphiphilic polymers (i.e. Pluronic F127, F68 and L35 and Tween-20), PDA vesicles could gradually transit from blue to red, which was irreversible and depended on the temperature, time, and properties of amphiphilic polymer (Figure 1.15). The authors suggested that the hydrophobic segment of amphiphilic polymer were gradually inserted into vesicles due to hydrophobic interaction. This work provides Time-temperature chromatic sensor based on PDA vesicles and amphiphilic polymers and use as time-temperature indicator.

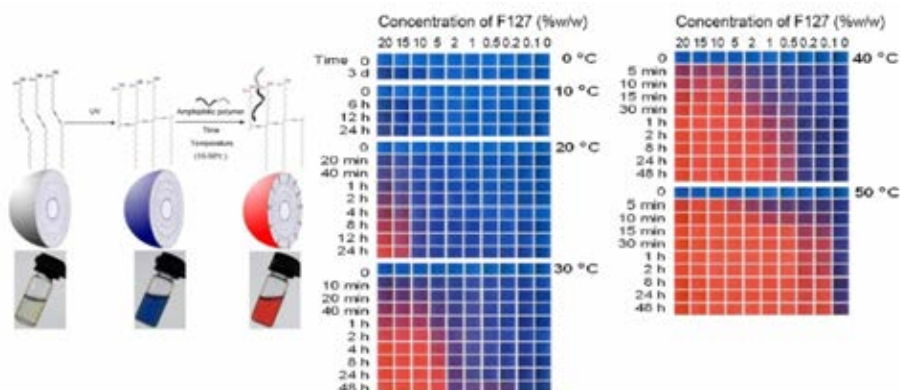


Figure 1.15 Photographs of TTIs prepared from PCDA solution incorporated with Pluronic F127.

In 2012, Pattanatornchai, T. and co-worker [42] investigated the color transition behavior of PDA using different alcohol (i.e. molecule size, length, shape, polarity and charge)(linear and branched alcohol). In the case of linear alcohol, the longer alkyl chain causes easier colorimetric response (Figure 1.16a and 1.16b). The author suggested that the driving force for the alcohols to penetrate into the hydrophobic layers of the PDAs increases with increasing the alkyl length. The longer alcohols can also penetrate into the deeper region of PDA layers. Therefore, it requires lesser amount of long chain alcohols to induce segmental rearrangement and hence color transition of the PDAs (Figure 1.16c).

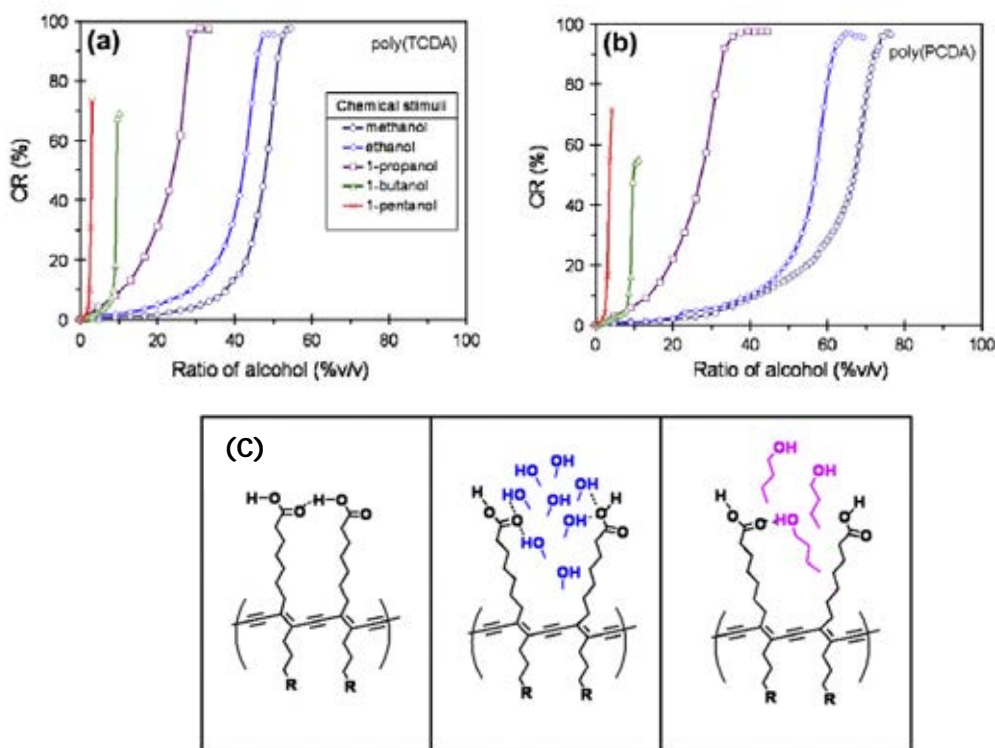


Figure 1.16 Colorimetric responses (CR) of (a) poly(TCDA), (b) poly(PCDA) vesicles in aqueous suspensions upon addition of linear alcohols with different chain lengths and c) the penetration of methanol and 1-butanol into the layers of poly(PCDA)

1.3.5 Paper-based PDA sensors

White paper has been demonstrated as a practical supporting material for fabrication of portable multi-sensing single-used device [14]. Our research group, we have also reported the use of paper as a supporting material for fabrication of PDA.

In 2011, Pumtang, S. and co-worker [16] reported the synthesis of a novel series of DA acids from the condensation of pentacosylamine (PCDAmine) and dicarboxylic acid or its anhydrides. One of these DA lipids, 4-(pentacosylamino)-4-oxobutanoic acid (PCDAS), is used in combination with pentacosyl-10,12-dienoic acid (PCDA) for drop-casting on pieces of filter paper which are consequently irradiated by UV light to generate a paper based sensor array for solvent detection and identification. Upon the exposure to various types of organic solvents (Figure 1.17), the blue colored sensors colorimetrically respond to give different shades of colors between blue to red. The color patterns of the sensor array are recorded as RedGreenBlue (RGB) values and statistically analyzed by principal component analysis (PCA). The PCA score plot reveals that the array is capable of identifying eleven common organic solvents.

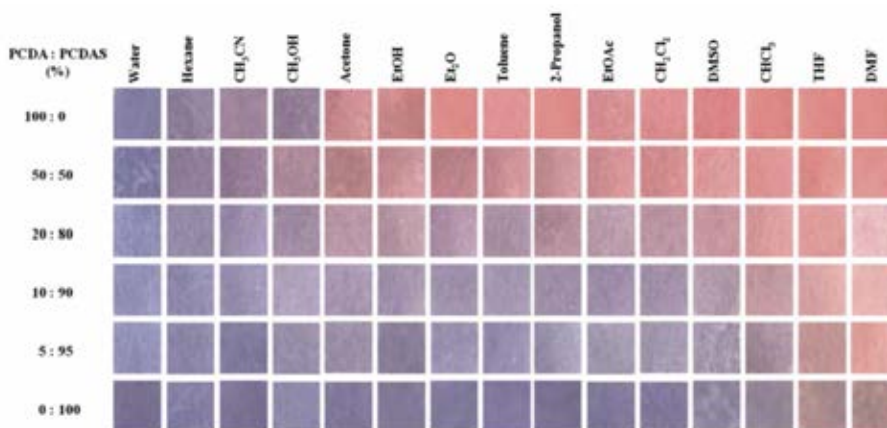


Figure 1.17 Array of cropped photographic images of PDAs on filter paper fabricated from PCDA and PCDAS responding to various organic solvents.

In 2011, Thongmalai, W. and co-worker [17] reported the synthesis and fabrication of PDA on filter paper for anionic surfactants from DAs containing primary amino, secondary amino and ammonium polar groups and preparation of the colorimetric sensors. From figure 1.18, the blue to pink colorimetric transition of polymerized DAs in the presence of anionic surfactants such as sodium dodecanoate (SDC), sodium docecyl sulphate (SDS), and sodium dodecyl benzene sulphate (SDBS) are observed by the naked eye.



Figure 1.18 Photograph of PDA coated paper derived from primary amine (1% w/v) after being dipped in a solution of SDC, SDS, SDBS, TTAB, DTAB, HTAB, Tween 20, Brij@58P and Triton X-100 (500 mM).

In 2012, Eaidkong, T. and co-worker [15] reported detection and identification of VOCs by paper-based PDA colorimetric sensor array. They were prepared from eight DA monomers, six of which are amphiphilic and the other two are bolaamphiphilic (Figure 1.19a). To fabricate the sensors, monomers are coated onto a filter paper surface using the drop-casting technique and converted to PDAs by UV irradiation. The PDA sensors show solvent induced irreversible color transition upon exposure to VOC vapors (Figure 1.19b). When combined into a sensing array, the color change pattern as measured by RGB values and statistically analyzed by principal component analysis (PCA) is capable of distinguishing 18 distinct VOCs in the vapor phase. The PCA score and loading plots also allow the reduction of the sensing elements in the array from eight to three PDAs that are capable of classifying 18 VOCs.

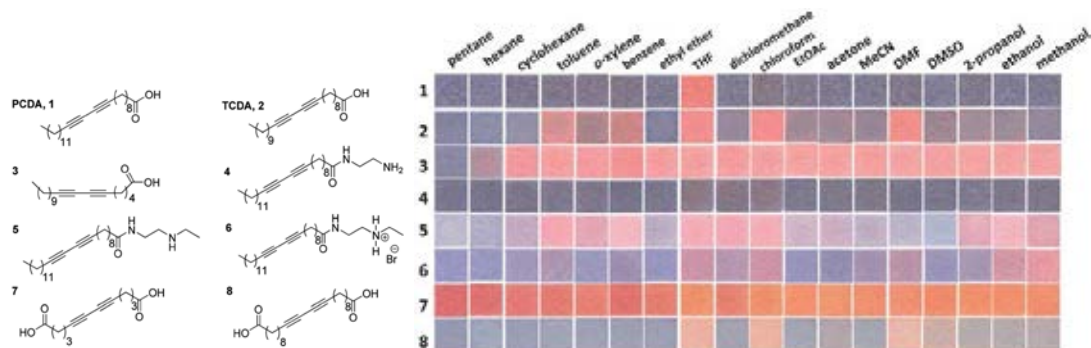


Figure 1.19 (a) Structure of DA monomers (b) Scanned images of the paper-based PDA sensor array prepared from 1–8 exposed to various saturated vapors of volatile organic solvents.

From the literature survey, the preparation of PDA-TTIs was demonstrated in the form of vesicle solution. Nevertheless, the solution form is not suitable for common applications which require the indicators to be attached to product packaging. Therefore, the investigation of PDA fabrication in the form of flat surface solid state indicators is necessary. In this thesis work, white paper will be used as a flat substrate for PDA fabrication in the preparation of TTIs.

1.4 Objectives and scope of the thesis

1) To prepare of PDA that can control color transition time and temperature on paper surface for TTI development.

2) To compare the color transition of PDA in the form of solution and on paper surface.

CHAPTER II

EXPERIMENTAL

2.1 Materials and equipment

10, 12-pentacosadiynoic acid (PCDA) and 10, 12-tricosadiynoic acid (TCDA) were purchased from GFS Chemicals (USA). Hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) and Tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) were purchased from Fluka. Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) and 1-dodecanol were purchased from Sigma-Aldrich. Analytical grade, Chloroform (CHCl_3) and tetrahydrofuran (THF) were purchased from Labscan (Thailand) and used without further purification. The color transitions of PDAs were recorded by a commercial webcam (OKER177, 16M pixels). All SEM micrographs were recorded by a JEOL JSM-6510A.

2.2 Preparation of paper-based PDA TTI

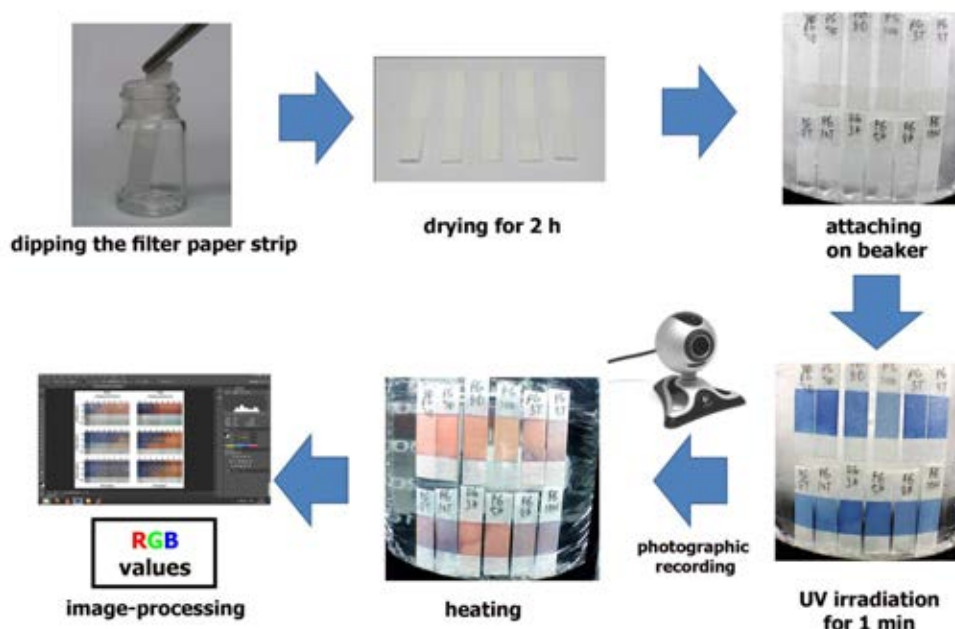


Figure 2.1 Preparation and study of PDA-TTI on filter paper

The DA monomer was dissolved in CHCl_3 to obtain a 2% (w/v) stock solution, and then filtered through PTFE syringe filter (0.45 μm) to remove inadvertently polymerized lipid before use. 1-Dodecanol was dissolved in CHCl_3 to provide a 25% (w/v) stock solution. The DA monomer, 1-dodecanol solution and cationic surfactant were mixed in CHCl_3 to give final solutions containing 0.6% w/v DA and various concentrations of 1-dodecanol (5%, 8%, 10% and 15% w/v) and the surfactant (3%, 5%, 8% and 10% w/v). A piece of filter paper (Whatman No. 1; 0.5 \times 3 cm^2) was dipped in the solution mixture and allowed for air dry in a dark room at ambient temperature for 2 h. The resultant paper strips were attached to the outside of a 600 mL beaker filled with 450 mL of ice-water. The paper strips were covered with a sheet of clear LDPE plastic wrap film for moisture protection. The paper strips were irradiated by 254 nm UV light (1000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) for 1 min, while keeping the temperature inside the beaker at ~ 278 K, to generate blue indicators. After irradiation, the ice-water was replaced with room temperature water (see Figure 1. for the preparation steps).

2.3 Preparation of polydiacetylene solutions

The DA monomers were dissolved in CHCl_3 to provide 2% w/v stock solution followed by filtered through PTFE syringe filter (0.45 μm) to remove inadvertently polymerized lipid before use. 1-Dodecanol was also dissolved in CHCl_3 to provide a 25% (w/v) stock solution. The DA solution (1.5 mL) was mixed with various amount of the 1-dodecanol solution (1, 2 and 3 mL). The solvent was evaporated by blowing with N_2 gas. A volume of milli-Q water was added to provide 5 mL total volume. The suspensions were heated to 358 K, followed by sonication for 1 h. Then the DA sol was kept at ~ 278 K for overnight. The DA solution was irradiated with 254 nm UV light (1000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) in an ice bath (~ 278 K) for 1 min.

2.4 Property study of paper-based PDA TTI

The beaker attached with the indicator samples was placed on a temperature controlled plate inside a closed chamber equipped with white light sources (Figure 2.2). The temperature was kept constant at 300 ± 1 K and the color transition of each samples were monitored by commercial webcam for 7 days. The color images of the

indicators captured at designated time intervals were cropped and converted to RGB values by an image-processing program.



Figure 2.2 Equipment setup for time-temperature color transition of TTIs.

2.5 Colorimetric measurement

In order to investigate the time and temperature dependence of the color transition, the color of the indicators was monitored by a commercial webcam. The photo images were cropped at 100×100 pixels from their centers and translated to RGB values by image processing program. To reduce the difference from lighting and color depth, the RGB values were converted to %R, %G and %B according to the following equations:

$$\%R = \frac{R}{R+G+B} \times 100 \quad (1)$$

$$\%G = \frac{G}{R+G+B} \times 100 \quad (2)$$

$$\%B = \frac{B}{R+G+B} \times 100 \quad (3)$$

The plots between %B and %R against time at each temperature yield two curves. The intersection between the %B and %R curves was determined and assigned as the transition time at each temperature.

2.6 Scanning electron microscopy

The mixture solution was dropped on a stainless steel stub and dried for 2 h, then the dried PDA film was coated by gold using sputtering technique. All SEM micrographs were recorded with a JEOL JSM-6510A operated at acceleration voltages of 5 kV under high vacuum mode using a secondary electron imaging (SEI).

CHAPTER III

RESULTS AND DISCUSSION

In order to develop the TTI from commercial DAs i.e. 10, 12-pentacosadiynoic acid (PCDA) and 10, 12-tricosadiynoic acid (TCDA), it is necessary to devise a formulation that can lower the color transition temperature of their corresponding PDAs which are known to be much higher than the room temperature. Furthermore, the formulation should also provide a systematic tunable time dependence of the color transition. In this work, a temperature induced solvatochromism of PDA was utilized as a main strategy. Aliphatic alcohols (i.e. 1-dodecanol and 1-tetradecanol) with melting points close to the room temperature were tested as the solvatochromic instigating solvents. Cationic surfactants i.e. Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), Tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) and Hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB) were also tested as delaying agents for the solvatochromism process to provide the desired tunable time dependence effect of the color transition. The results of these investigations are reported and discussed as follows.

3.1 Paper based PDA indicators prepared from DA monomers and aliphatic alcohols.

The investigation was begun with a preparation of TTI from 2 DA monomers i.e. PCDA and TCDA. The indicators were prepared by dip-coating of filter paper strips in the PCDA or TCDA solution (CHCl_3) followed by air dry at room temperature for 2 h. The UV irradiation of filter paper strips coated with PCDA and TCDA for 1 min turned their color from white to intense blue indicating successful polymerization of the monomers to form the corresponding PDAs. These blue PDA coated paper did not change its color at room temperature ($300 \pm 1 \text{ K}$) within 7 days (Figure 3.1). This result is due to the high color transition temperature (345.5 K for PCDA and 335.3 K TCDA) of these PDAs. To reduce the color transition temperatures of the PDA, each monomer was mixed with an aliphatic alcohol, 1-

dodecanol, before coating on filter paper strips. The mixtures of DA monomer and 1-dodecanol were also polymerized to form blue indicators after the UV irradiation.

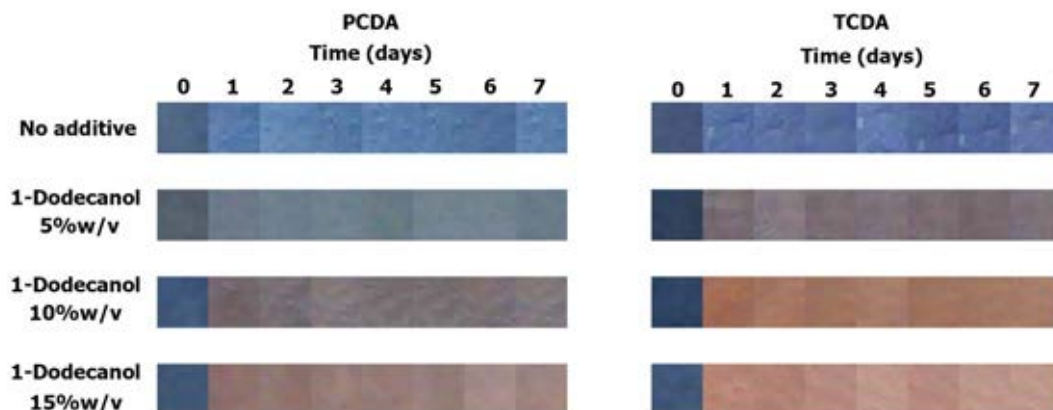


Figure 3.1 Photographs of paper based indicators prepared from 0.6% w/v PCDA and TCDA solution in CHCl_3 without and with 1-dodecanol additive monitored at room temperature for 7 days.

These indicators changed the color from blue to purple or red, depending on the amount of 1-dodecanol, at room temperature within one day and their final colors were unchanged afterward, up to 7 days. The results indicated that the transition temperatures of the PDAs could be reduced by the addition of 1-dodecanol. However, the indicators prepared from the mixtures of the DA and the alcohol did not show any time dependence of their color change. The color change of the PDA indicators at room temperature can be attributed to the solvatochromism [38, 42] of the PDAs upon the contact with 1-dodecanol liquefied at the room temperature (300 ± 1 K) which was higher than its melting point (296 K). This rationalization was supported by another observation that the indicators prepared with 1-tetradecanol (m.p. = 311 K) additive changed their color at the temperature over 313 K (Figure 3.2). Furthermore, the increase of the aliphatic alcohols allowed the greater change of the PDA indicators from blue to red.

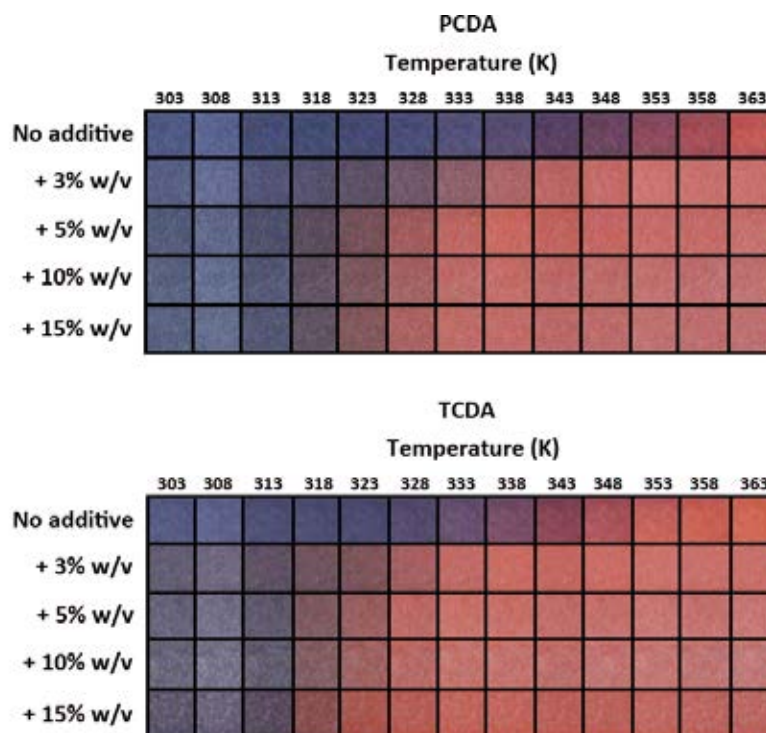


Figure 3.2 Photographs of paper based indicators heated from 303-363 K prepared from 0.6% w/v PCDA and TCDA solution in CHCl_3 without and with 1-tetradecanol additive.

To quantify the color from the photo images of paper based PDA indicators, the images were converted to RGB values and calculated to %R, %G and %B. The plot of %R and %B against time yield two curves (Figure 3.3). The intersection point between the two curves was assigned as the color transition time from blue to red of the indicator [43]. Poly(PCDA) and poly(TCDA) without 1-dodecanol showed no intersection point corresponding to the no color change observed from the photo images. In the presence of 1-dodecanol, the two curves moved closer to each other with time corresponding to the purple color of the indicators and eventually crossed for the indicators that turned red. The red color and intersection point were observed in three cases i.e. poly(TCDA) with 10% 1-dodecanol, poly(TCDA) with 15% 1-dodecanol and poly(PCDA) with 15% 1-dodecanol. The changes of %R and %B were completed within 1 day that confirms no time dependence of these temperature indicators after 1 day.

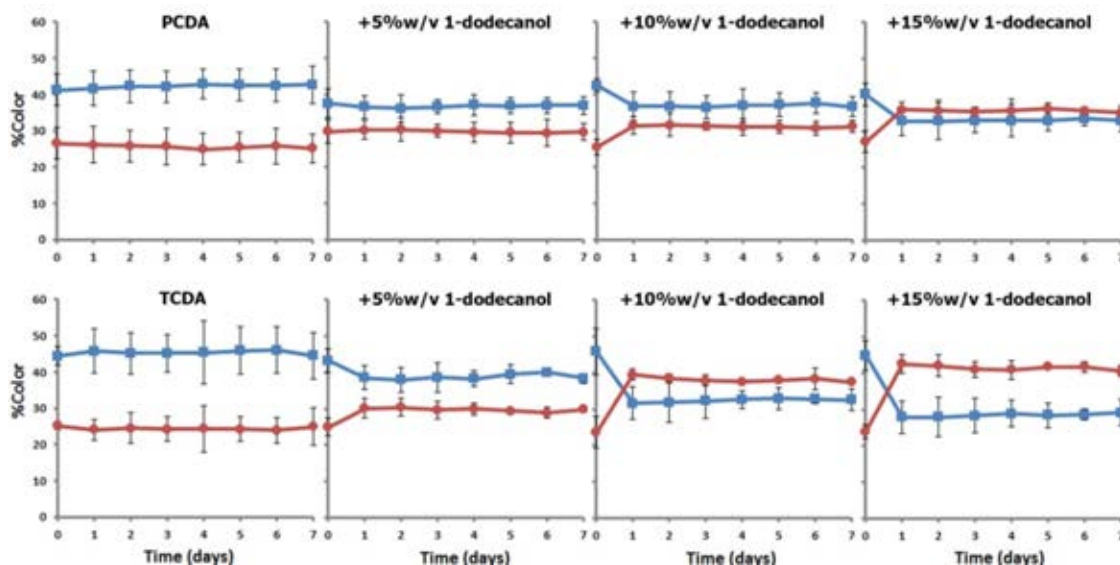


Figure 3.3 Plots of %R (●) and %B (■) of images of the indicators, prepared from 0.6% w/v PCDA and TCDA solution in CHCl_3 without and with 1-dodecanol additive, monitored at room temperature for 7 days.

For comparison, PCDA and TCDA were dispersed in water and polymerized in the absence and presence of 1-dodecanol. After the irradiation with 254 nm UV light ($1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) in an ice bath for 1 min, the suspension of PCDA and TCDA turned into homogeneous blue solution. However, in the presence of 1-dodecanol, blue oily droplets were observed instead of the homogeneous (Figure 3.4). The results indicated that the polymerization of PCDA and TCDA resulted in a phase separation of the PDA/1-dodecanol mixture from the aqueous phase. Due to this poor dispersion of the PDAs in the presence of 1-dodecanol, the time-temperature behavior of the mixture in the solution form was not investigated further.

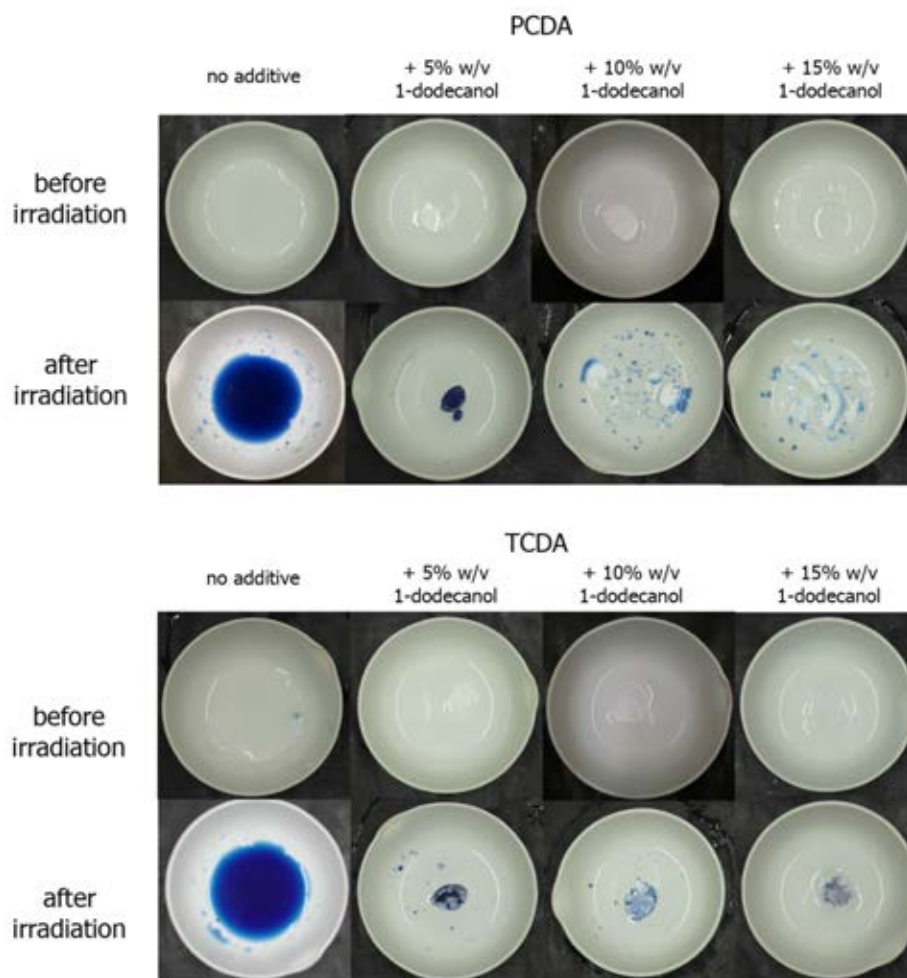


Figure 3.4 Color images of PCDA and TCDA dispersed in milli-Q water in the absence and presence of 1-dodecanol before and after UV-irradiation.

3.2 Paper based PDA indicators prepared from DA monomers, aliphatic alcohol and cationic surfactant.

Since the indicator prepared from the mixtures of DA monomers and 1-dodecanol showed the color transition at the room temperature but did not show the desired time dependence, it was necessary to find another additive to bring about the time dependence of the color transition in order to prepare useful TTI. There are literature works reporting that the cationic surfactants can induce color transition of the PDA vesicles [17, 39]. We therefore tested the combination of 3 components including DA monomers, 1-dodecanol and cationic surfactants in the preparation of the indicators. The mixtures of the DA monomer (PCDA and TCDA), 1-dodecanol

and cationic surfactant (DTAB, TTAB, and HTAB) at various ratios were used in the coating of the filter paper strips. After 1 min of UV irradiation, the DA monomers coated on the paper successfully polymerized to the corresponding blue PDAs when the mixture used for dip-coating contained low amount (3-5% w/v) of the cationic surfactant. To our delight, the blue indicators gradually turned into red color, with time dependence, upon standing at room temperature for 7 days. In general, the color transition of the indicators prepared from TCDA occurred earlier than those prepared from PCDA. This observation is in good agreement with thermochromic sensitivity reported in literatures [9, 42]. Increasing the amount of cationic surfactant further reduced the color transition time (Figure 3.5). This result indicated that the used of the cationic surfactants as the third component can increase the thermal sensitivity of the PDAs, probably by the incorporation of the surfactant molecules into the molecular self-assembly of the DA-dodecanol-surfactant mixtures.

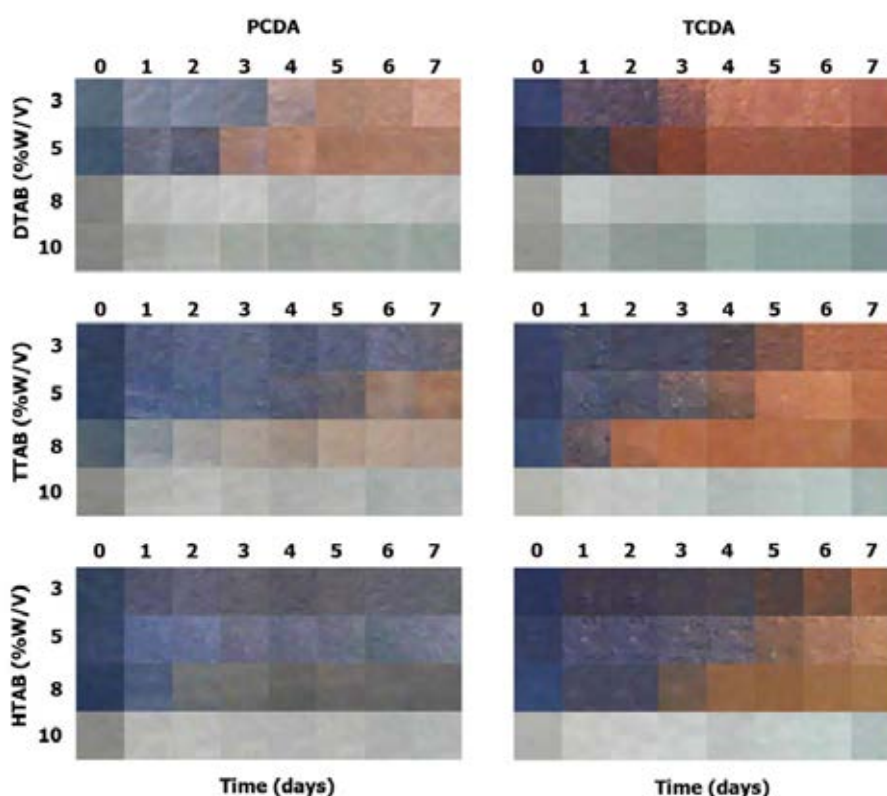
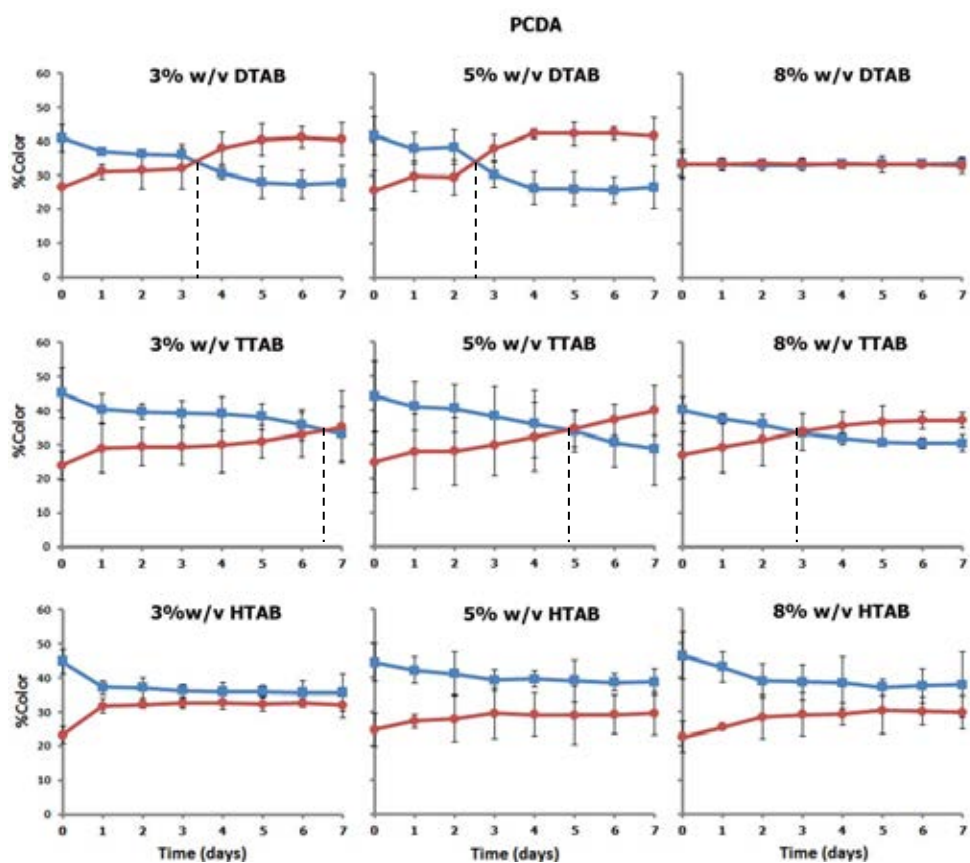


Figure 3.5 Photographs of paper based indicators prepared from CHCl_3 solution containing 0.6% w/v DA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant. The indicators were monitored at room temperature for 7 days.

The RGB color system has been successfully used to analyze digital images of PDA indicators [14, 44]. The RGB values of the indicator images in this work were deduced by and calculated to %R, %G and %B [43]. The plot of %R and %B against the experiment time yield two curves. The time dependence of the color transition of the PDA indicators was clearly observed upon the incorporation of the cationic surfactants. The intersection point of these two curves is assigned as the color transition time (Figure 3.6). According to this assignment, the blue-to-red color transitions of the PDA indicators were obtained and presented in Figure 3.7.



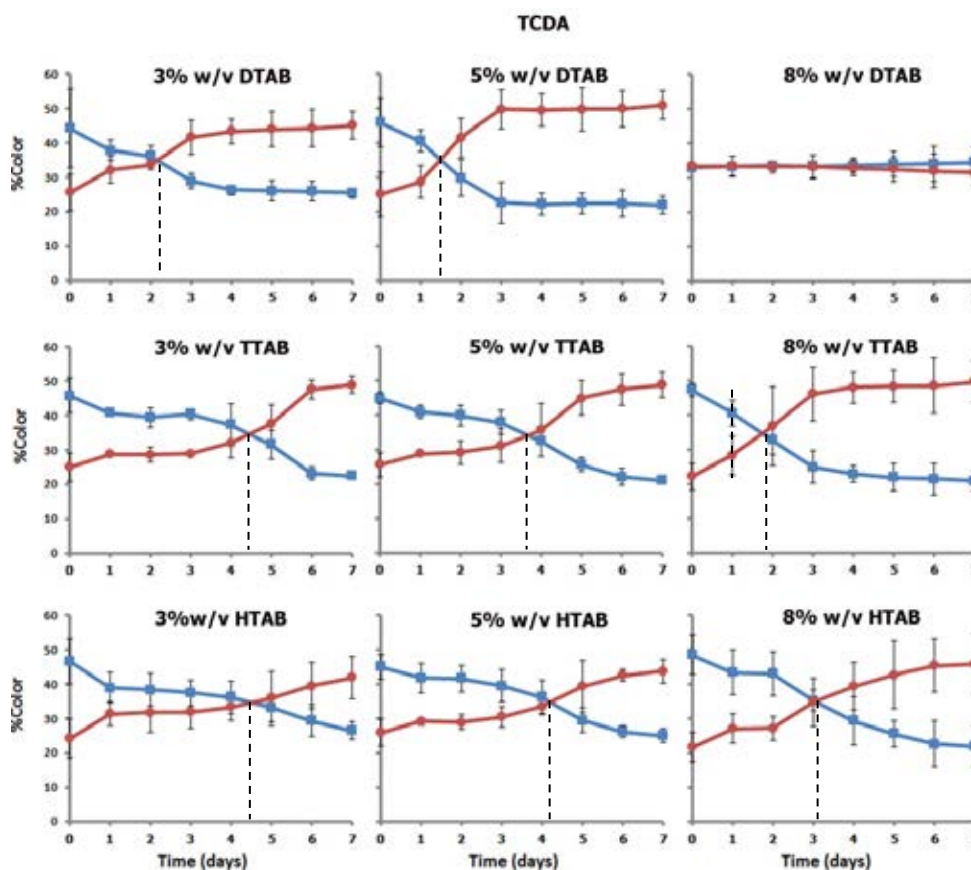


Figure 3.6 Plots of %R (●) and %B (■) of the indicators prepared from CHCl_3 solution containing 0.6% w/v DA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant. The indicators were monitored at room temperature for 7 days.

From Figure 3.7, the color transition time of the indicators was reduced with an increase of the amount of cationic surfactant from 3% > 5% > 8%. We assumed that the attractive interaction between the positive charges of the surfactant molecules and the carboxylic head groups of the DA monomers led to extensive incorporation of the surfactant molecules within the DA assembly. At the lower amount (3% w/v), the cationic surfactant may insert between the 1-dodecanol and DA domains that hinder the diffusion of 1-dodecanol to cause the solvatochromism of the PDA. As the amount of cationic surfactant increased to 5% w/v, they started to enter into the DA domain, generating smaller domains of PDA and 1-dodecanol that in turn increase the chance of contacts between 1-dodecanol and PDA. At even higher amount of the cationic surfactant (8%-10% w/v), the insertion of the cationic surfactant molecules in to the

DA monomer domains may be so extensive that prevent the topopolymerization among the DA monomers. To confirm this hypothesis, the indicator was also prepared from 2-component mixtures of DA monomer and cationic surfactant. The paper strips coated with the DA/surfactant, at all concentration of the cationic surfactant, did not give blue color of the corresponding PDA after the UV irradiation even for 30 min. They appeared as grey color with virtually equal RGB values which remained the same for the entire period of irradiation, as shown in Figure 3.8.

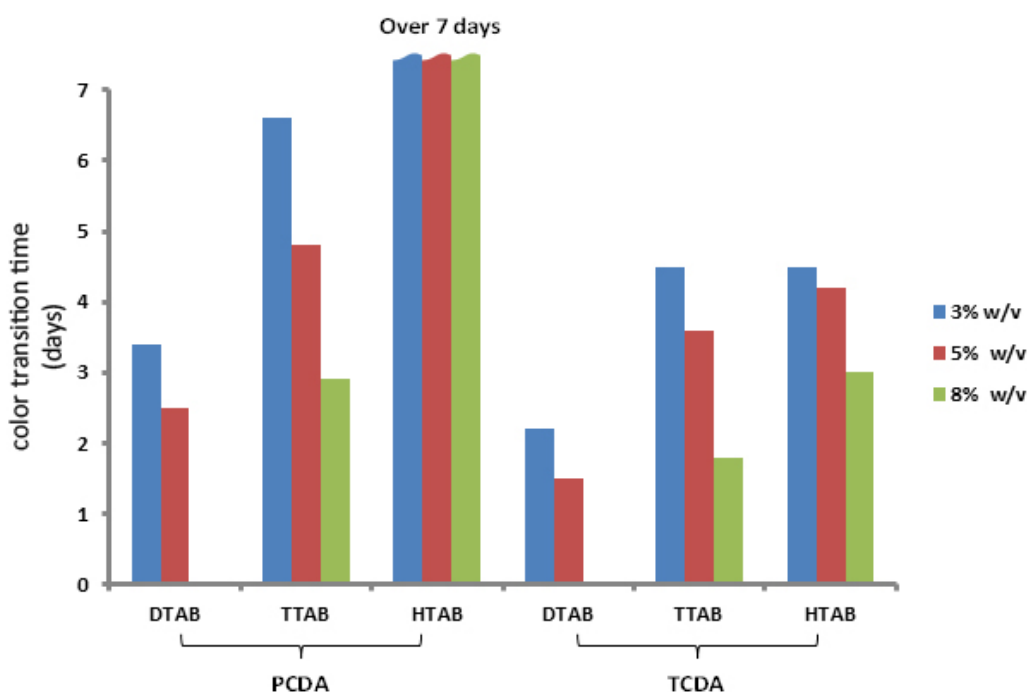


Figure 3.7 Color transition time at 300 ± 1 K of the indicators prepared from CHCl_3 solution of 0.6% w/v DA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactants. The indicators were monitored for 7 days.

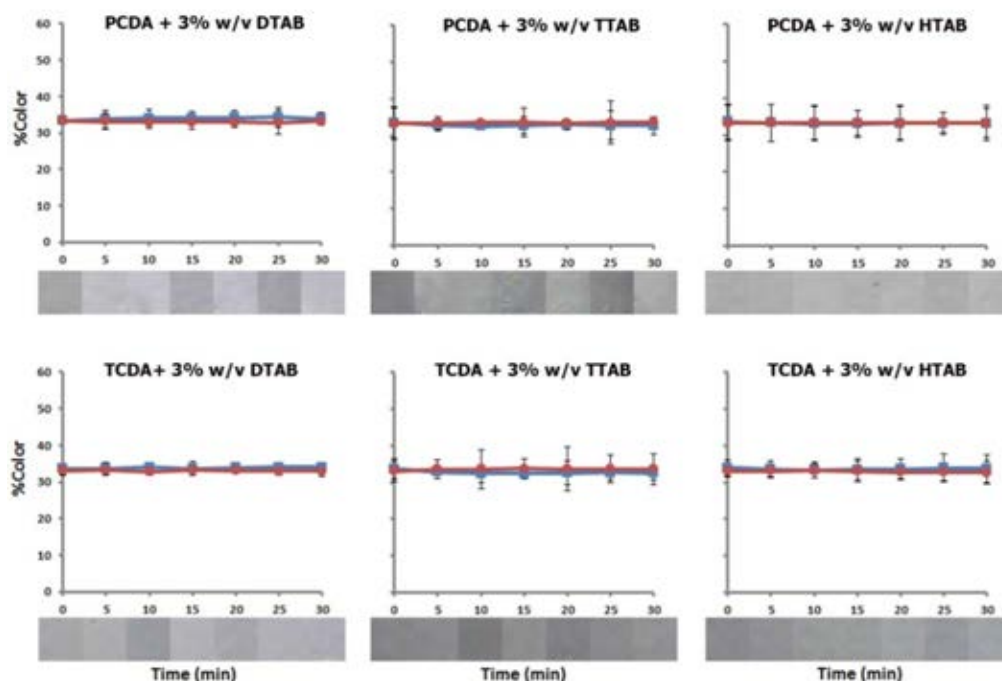


Figure 3.8 Photographs and plots of %R (•) and %B (■) of images of the paper coated with mixed solution of 0.6% w/v DA monomer (i.e. PCDA and TCDA) and 3% w/v cationic surfactants (i.e. DTAB, TTAB, and HTAB) in CHCl_3 after UV irradiation for various periods of time.

The results confirmed that the cationic surfactant molecules effectively inserted into the molecular self-assembly of the DA monomers as a result of the favourable interaction between the positive charges of the surfactant molecules and the carboxylic head groups of the DA monomers. This interaction may be shielded somewhat by the presence of 1-dodecanol as the successful polymerization of the DA monomers was observed in the 3-component (DA/1-decanol/surfactant) indicators when the cationic surfactants were utilized at the lower concentration. It is interesting to note here that the maximum amount of the cationic surfactants can be incorporated into the mixture should be lower than the mole equivalent of 1-dodecanol. The bar chart in Figure 3.7 also demonstrates that the type of cationic surfactant can be used in tuning the time-temperature sensitivity. At the same w/v concentration, the cationic surfactant with shorter aliphatic tail showed faster color transition time that indicated the higher time-temperature sensitivity (DTAB > TTAB > HTAB). The results may be due partly to the higher mole content of the lower molecular weight surfactant. The

longer hydrophobic alkyl chain of the cationic surfactant may also interact with either the PDA aliphatic side chain or 1-dodecanol that hampers the interaction between these two components to generate the solvatochromism effect.

Moreover, when the amount of 1-dodecanol increased to 8% w/v, the higher amounts of the cationic surfactants (8% - 10%w/v) were required to obtain the blue indicators that showed the time dependence blue-to-red color transition (Figure 3.9). At lower concentration of cationic surfactant (3%-5% w/v), the indicators turned red within one day probably because the amount of the cationic surfactant was inadequate to hold up the diffusion and thus the solvatochromism caused by the larger amount of 1-dodecanol. When the amount of the cationic surfactants increased, the time dependence of the color transition was observed again (Figure 3.9). It is thus reasonable to conclude that the 1-dodecanol/surfactant mole ratio should be $\sim 1-3$ (Table 3.1) to provide TTIs with time dependent color transition within 1-7 days. The higher 1-dodecanol/surfactant mole ratio gave poor time dependent TTIs while the lower value resulted in poor polymerization of the DA monomers.

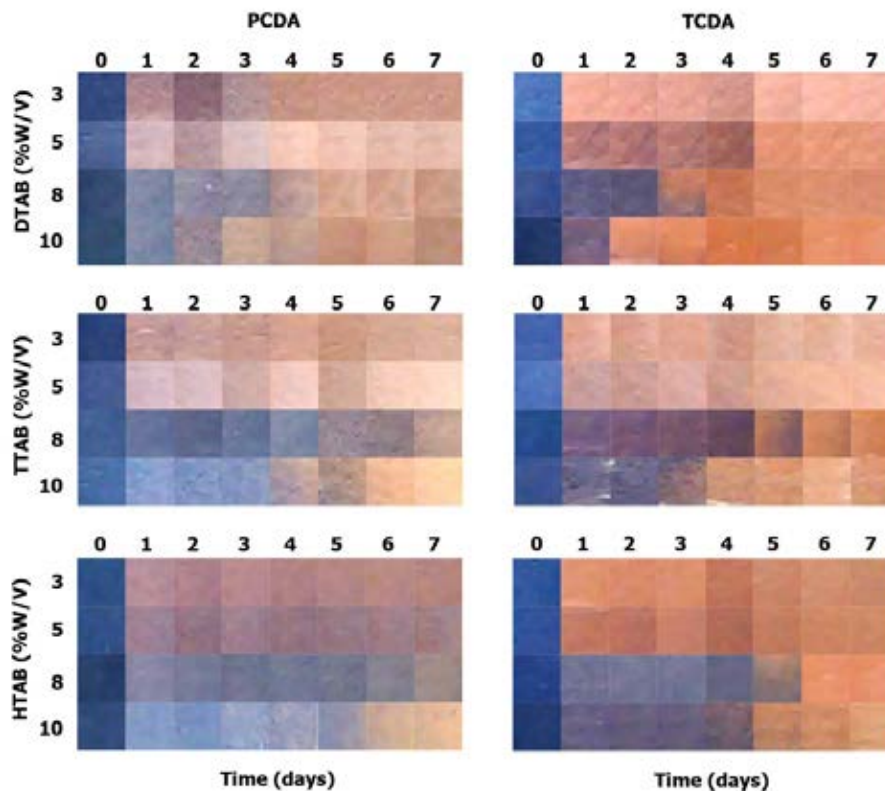


Figure 3.9 Photographs of paper based indicators prepared from CHCl_3 solution containing 0.6% w/v DA monomer, 8% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant. The indicators were monitored at room temperature for 7 days.

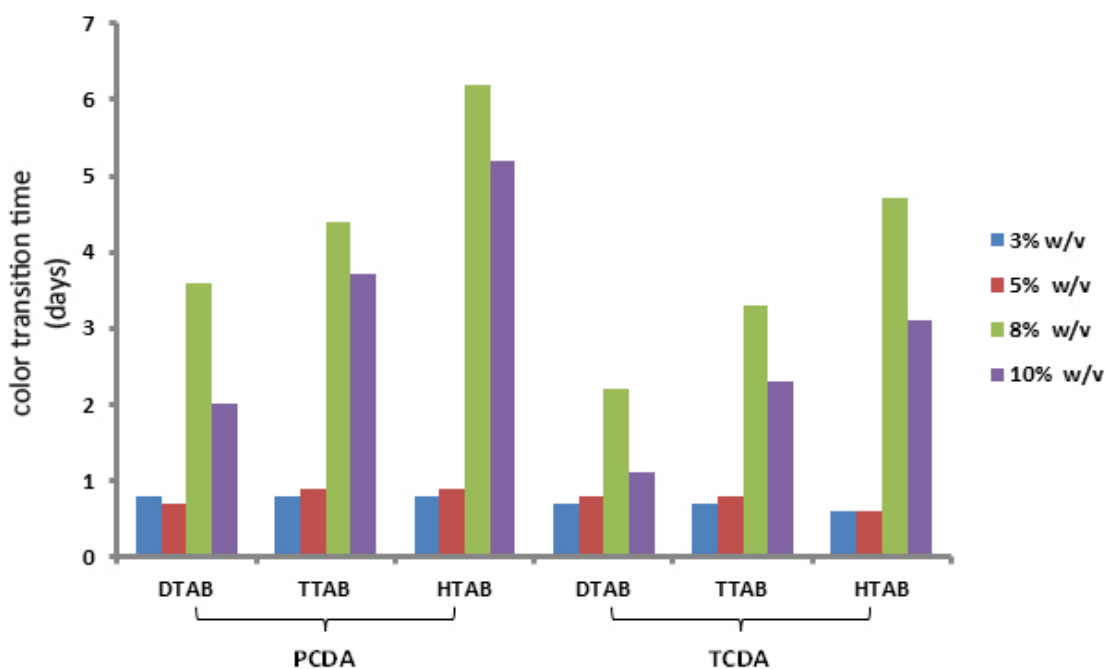


Figure 3.10 Bar chart of the color transition time of the indicators prepared from CHCl_3 solution of 0.6% w/v DA monomer, 8% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactants. The indicators were monitored at room temperature (300 ± 1 K) for 7 days.

Table 3.1 Mole ratio of DA: 1-dodecanol: surfactant

0.6% w/v PCDA + 5% w/v 1-dodecanol + surfactant				
Surfactant	3% w/v	5% w/v	8% w/v	10% w/v
DTAB	1: 16.8: 6.1	1: 16.8: 10.1	1: 16.8: 16.2	1: 16.8: 20.2
TTAB	1: 16.8: 5.6	1: 16.8: 9.3	1: 16.8: 14.8	1: 16.8: 18.6
HTAB	1: 16.8: 5.1	1: 16.8: 8.6	1: 16.8: 13.7	1: 16.8: 17.1
0.6% w/v PCDA + 8% w/v 1-dodecanol + surfactant				
Surfactant	3% w/v	5% w/v	8% w/v	10% w/v
DTAB	1: 26.8: 6.1	1: 26.8: 10.1	1: 26.8: 16.2	1: 26.8: 20.2

TTAB	1: 26.8: 5.6	1: 26.8: 9.3	1: 26.8: 14.8	1: 26.8: 18.6
HTAB	1: 26.8: 5.1	1: 26.8: 8.6	1: 26.8: 13.7	1: 26.8: 17.1
0.6% w/v TCDA + 5% w/v 1-dodecanol + surfactant				
Surfactant	3% w/v	5% w/v	8% w/v	10% w/v
DTAB	1: 15.5: 5.6	1: 15.5: 9.3	1: 15.5: 14.9	1: 15.5: 18.7
TTAB	1: 15.5: 5.1	1: 15.5: 8.5	1: 15.5: 13.7	1: 15.5: 17.1
HTAB	1: 15.5: 4.7	1: 15.5: 7.9	1: 15.5: 12.6	1: 15.5: 15.8
0.6% w/v TCDA + 8% w/v 1-dodecanol + surfactant				
Surfactant	3% w/v	5% w/v	8% w/v	10% w/v
DTAB	1: 24.8: 5.6	1: 24.8: 9.3	1: 24.8: 14.9	1: 24.8: 18.7
TTAB	1: 24.8: 5.1	1: 24.8: 8.5	1: 24.8: 13.7	1: 24.8: 17.1
HTAB	1: 24.8: 4.7	1: 24.8: 7.9	1: 24.8: 12.6	1: 24.8: 15.8

3.2.1 Proposed mechanism

As described in section 3.2, the color transition time of the indicators was reduced with an increase of the amount of cationic surfactant from 3% > 5% > 8%. This trend may be explained as a result of the attractive interaction between the positive charges of the surfactant molecules and the carboxylic head groups of the DA monomers leading to extensive incorporation of the surfactant molecules within the DA assembly. At the lower amount (3% w/v), the cationic surfactant may insert between the 1-dodecanol and DA domains that hinder the diffusion of 1-dodecanol to cause the solvatochromism of the PDA (Figure 3.11). As the amount of cationic surfactant increased to 5% w/v, they started to enter into the DA domain, generating smaller domains of PDA and 1-dodecanol that in turn increase the chance of contacts between 1-dodecanol and PDA. At even higher amount of the cationic surfactant (8%-10% w/v), the insertion of the cationic surfactant molecules into the DA monomer domains may be so extensive that prevent the topopolymerization among the DA monomers.

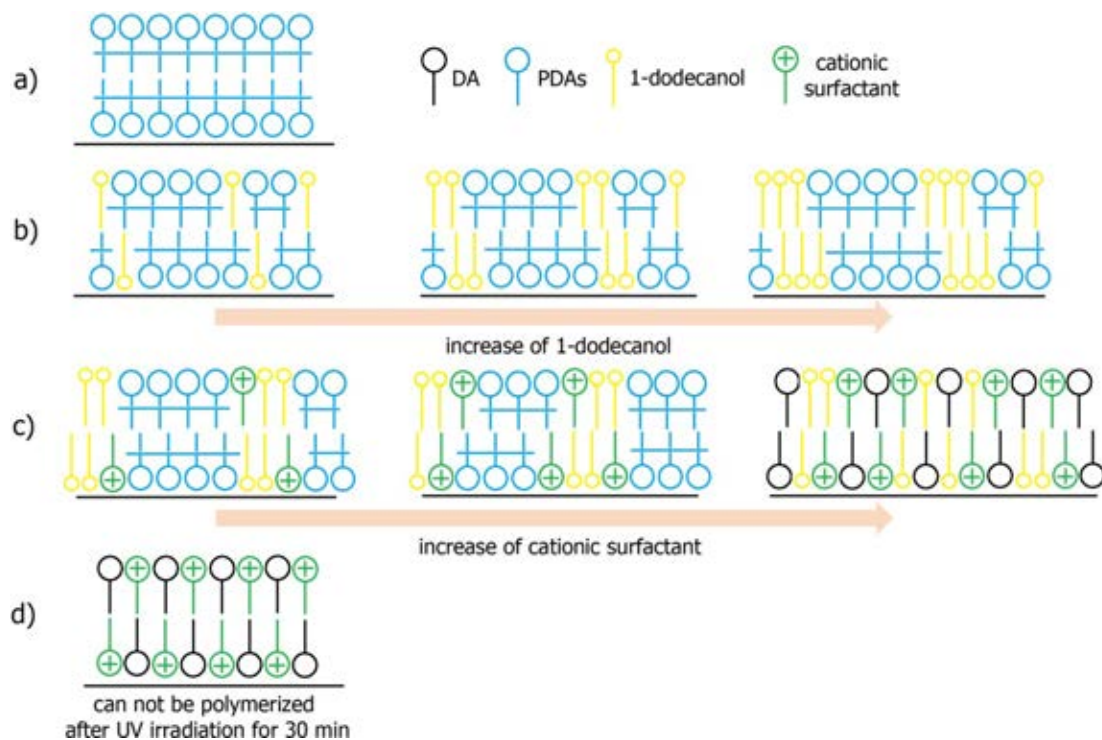


Figure 3.11 Proposed molecular self-assembly of components in the time-temperature indicators: (a) polymerized DA monomer, (b) polymerized DA in the presence of 1-dodecanol; increase of 1-dodecanol increases the size of 1-dodecanol domain to interact with PDA domain, (c) polymerized DA in the presence of 1-dodecanol and cationic surfactant; incorporation of cationic surfactant hinder the contact between 1-dodecanol and PDA while increasing its content reduce the size of 1-dodecanol and PDA domains which eventually DA cannot polymerize, (d) unpolymerizable DA in the presence of cationic surfactant.

3.2.2 Morphology of dried PDA on sample holder

To investigate the arrangement of PDA, SEM technique was utilized to observe the surface morphology of the air-dried PDA film. The SEM image of TCDA appeared as a relatively smooth surface with discernible pattern of orderly alignment of the DA monomers (Figure 3.12a). In the presence of 1-dodecanol, the surface morphology of DA/1-dodecanol mixture became slightly craggier. However, the alignment of the DA monomers remained apparent (Figure 3.12b). In the DA/1-dodecanol/TTAB three-component mixture, the surface morphology was significantly

changed. The surface contained network of ridges (Figure 3.12c) which were presumably formed from the self-assembly of all three components. In the case of DA with cationic surfactant, the SEM image was very smooth without apparent alignment or self-assembly structure (Figure 3.12d).

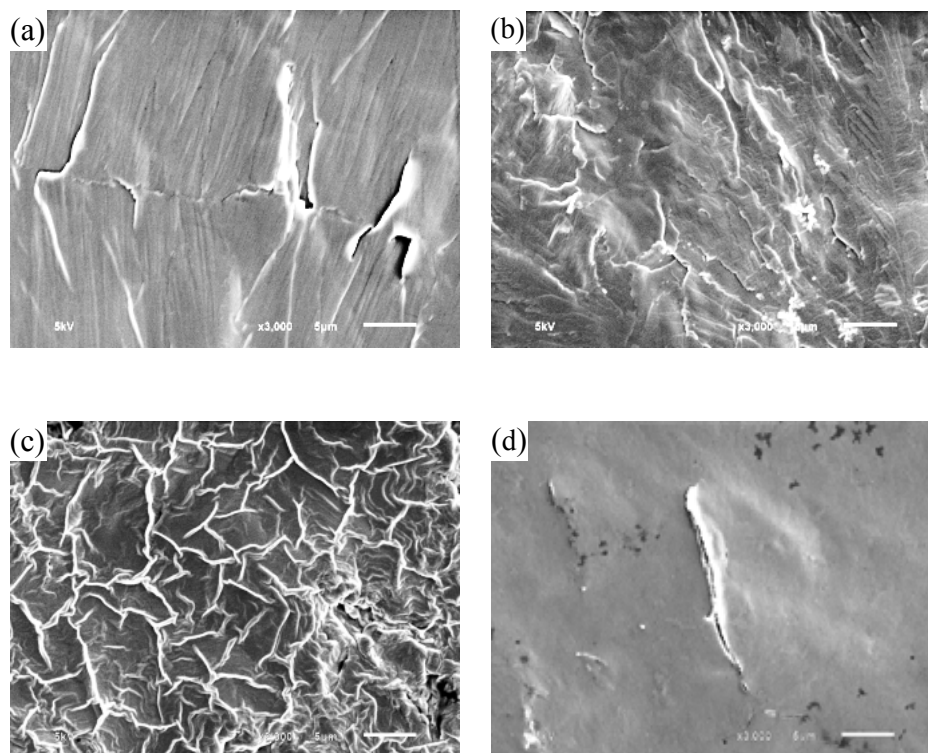


Figure 3.12 SEM micrographs of dry samples of (a) TCDA, (b) TCDA/1-dodecanol, (c) TCDA/1-dodecanol/TTAB, (d) TCDA/TTAB on a sample holder prepared from the corresponding solutions in CHCl_3 . Scale bar is 5 μm length.

CHAPTER IV

CONCLUSION

4.1 Conclusion

We have successfully fabricated PDA-TTI on the paper by dip-coating. The color transition of the indicators were determined by intersection point between the plots of %Red and %Blue related with visual color. The color transition temperature of PDA (i.e. PCDA and TCDA) can be reduced by addition of 1-dodecanol does not depend on time. In the presence of 1-dodecanol and cationic surfactant, the time dependence of the color transition of the PDA at room temperature was observed. Different alkyl chain length and the amount of the cationic surfactant (DTAB, TTAB and HTAB) can be used to tune the color transition time.

REFERENCES

- [1] Fuchs, A.; Carrigan, A. V. TTI Indicator with balanced photo chemical processes. U.S. Patent US 2010/0135353 A1.
- [2] Phollookin, C.; Wacharasindhu, S.; Ajavakom, A.; and Sukwattanasinitt, M. Tuning Down of Color Transition Temperature of Thermochromically Reversible Bisdiynamide Polydia-cetylenes. *Macromolecules* 43 (2010): 7540–7548.
- [3] Kim, J. M.; Lee, Y. B.; and Yang, D. H. A Polydiacetylene-based fluorescent sensor chip. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005): 17580–17581.
- [4] Nallicheri, R. A.; and Rubner, M. F. Investigations of the Mechanochromic Behavior of Poly(urethane-diacetylene) Segmented Copolymers. *Macromolecules* 24 (1991): 517–525.
- [5] Charych, D. H.; Nagy J. O.; Spevak, W.; and Bednarski, M. D. Direct colorimetric detection of a receptor–ligand interaction by a polymerized bilayer assembly. *Science* 261 (1993): 585–588.
- [6] Song, J.; Cheng, Q.; Kopta, S; and Stevens, R. C. Modulating Artificial Membrane Morphology: pH-Induced Chromatic Transition and Nanostructural Transformation of a Bolaamphiphilic Conjugated Polymer from Blue Helical Ribbons to Red Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001): 3205– 3213.
- [7] Shimizu, T.; Masuda, M.; and Minamikawa, H. Supramolecular Nanotube Architectures Based on Amphiphilic Molecules. *Chem. Rev.* 105 (2005): 1401-1443.
- [8] Park, K, H.; Lee, J. S.; Park, H. W.; Oh, E. H.; and Kim, J. M. Vancomycin-induced morphological transformation of self-assembled amphiphilic diacetylene supramolecules. *Chem. Commun.* (2007): 410-412.
- [9] Okada, S.; Peng, S.; and Spevak, W. Color and Chromism of Polydiacetylene Vesicles. *Acc. Chem. Res.* 31 (1998): 229-239.

- [10] Fuhrhop, J. H.; Blumtritt, P.; Lehmann, C.; and Luger, P. Supramolecular assemblies, a crystal structure, and a polymer of N-diacetylenic gluconamides. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991): 7437–7439.
- [11] Frankel, D. A.; and O'Brien, D. F. Supramolecular Assemblies of Diacetylenic Aldonamides. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991): 7436-7437.
- [12] Jonas, U.; Shah, K.; Norvez, S.; and Charych, D. H. Reversible color switching and unusual solution polymerization of hydrazide-modified diacetylene lipids. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999): 4580–4588.
- [13] Gou, M.; Guo, G.; Zhang, J.; Men, K.; Song, J.; Luo, F.; Zhao, X.; Qian, Z.; and Wei, Y. Time–temperature chromatic sensor based on polydiacetylene (PDA) vesicle and amphiphilic copolymer. *Sens. Actuators, B* 150 (2010): 406–411.
- [14] Martinez, A. W.; Phillips, S. T.; Carrilho, E.; Thomas III, S. W.; and Sindi, H.; and Whitesides, G. M. Simple Telemedicine for Developing Regions: Camera Phones and Paper-Based Microfluidic Devices for Real-Time, Off-site Diagnosis. *Anal. Chem.* 80 (2008): 3699-3707.
- [15] Eaidkong, T.; Mungkarndee, R.; Phollookin, C.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M.; and Wacharasindhu, S. Polydiacetylene paper-based colorimetric sensor array for vapor phase detection and identification of volatile organic compounds. *J. Mater. Chem.* 22 (2012): 5970-5977.
- [16] Pumtang, S.; Siripornnoppakhun, W.; Sukwattanasinitt, M.; and Ajavakom, A. Solvent colorimetric paper-based polydiacetylene sensors from diacetylene lipids. *J. Colloid Interface Sci.* 364 (2011): 366-372.
- [17] Thongmalai, W.; Eaidkong, T.; Ampornpun, S.; Mungkarndee, R.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M.; and Wacharasindhu, S. Polydiacetylenes carrying amino groups for colorimetric detection and identification of anionic surfactants. *J. Mater. Chem.* 21 (2011): 16391-16397.

- [18] Aoki, K.; Kudo, M.; and Tamaoki, N. Novel Odd/Even Effect of Alkylene Chain Length on the Photopolymerizability of Organogelators. *Org. Lett.* 6 (2004): 4009-4012.
- [19] Lim, C.; Sandman, D. J.; and Sukwattanasinitt, M. Topological Polymerization of tert-Butylcalix [4] arenes Containing Diynes. *Macromolecules* 41 (2008): 675-681.
- [20] Baughman, R. H.; and Yee, K. C. Solid-state polymerization of linear and cyclic acetylenes. *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* 13 (1978): 219–239.
- [21] Enkelmann, V. Structural aspects of the topochemical polymerization of diacetylenes. *Adv. Polym. Sci.* 63 (1984): 91–136.
- [23] Kim, J. M.; Lee, J. S.; Choi, H.; Solin, D.; and Ahn, D. J. Rational Design and in-Situ FTIR Analyses of Colorimetrically Reversible Polydiacetylene Supramolecules. *Macromolecules* 38 (2005): 9366-9376.
- [24] http://en.wikipedia.org/wiki/RGB_color_model.
- [25] <http://www.scribd.com/doc/70083393/All-About-Fatty-Alcohol>
- [26] Leontidis, E. Hofmeister Anion Effects on Surfactant Self-assembly and the Formation of Mesoporous Solids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (2002): 81-91.
- [27] Panswad, D.; Sabatini, D. A.; Khaodhiar, S. Precipitation and Micellar Properties of Novel Mixed Anionic Extended Surfactants and a Cationic Surfactant. *J. Surfact. Deterg.* 14 (2011): 577–583.
- [28] Wanihsuksombat, C.; Hongtrakul, V.; and Suppakul, P. Development and characterization of a prototype of a lactic acid–based time–temperature indicator for monitoring food product quality. *J. Food Eng.* 100 (2010): 427–434.
- [29] Kim, J. M.; Jung, S. W.; Park, H. R.; and Lee, S. J. Selection of an optimum pH-indicator for developing lactic acid bacteria-based time–temperature integrators (TTI). *J. Food Eng.* 113 (2012): 471–478.

- [30] http://preller.bizerbavertretung.de/bizerba/de/presse/2007/iffa_industrie_2007.html
- [31] <http://www.vitsab.com/faq.htm>
- [32] <http://www.freshpoint-tti.com/technology/default.aspx>
- [33] Carpick, R. W.; Sasaki, D. Y.; and Marcus, M. S. Polydiacetylene films: a review of recent Investigations into chromogenic transitions and nanomechanical properties. *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004): R679-R698.
- [34] Ahn, D. J.; Lee, S.; and Kim, J. M. Rational Design of Conjugated Polymer Supramolecules with Tunable Colorimetric Responses. *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009): 1483–149.
- [35] Kim, J. M.; Lee, Y. B.; Chae, S. K.; and Ahn D. J. Patterned Color and Fluorescent Images with Polydiacetylene Supramolecules Embedded in Poly(vinyl alcohol) Films. *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006): 2103-2109.
- [36] Müller, H.; and Eckhardt, C. J. Stress induced change of electronic structure in a polydiacetylene crystal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 45 (1978): 313.
- [37] Nallicheri, R. A.; and Rubner, M. F. Investigations of the mechanochromic behavior of poly(urethane-diacetylene) segmented copolymers. *Macromolecules* 24 (1991): 517.
- [38] Su, Y. L.; Li, J. R.; and Jiang, L. Effect of amphiphilic molecules upon chromatic transitions of polydiacetylene vesicles in aqueous solutions, *Colloids Surf. B.* 39 (2004): 113-118.
- [39] Chen, X.; Lee, J.; Jou, M. J.; Kim, J. M.; and Yoon, J. Colorimetric and fluorometric detection of cationic surfactants based on conjugated polydiacetylene supramolecules. *Chem. Commun.* (2009): 3434-3436.
- [40] Potisatityuenyong, A.; Rojanathanes, R.; Tumcharern, G.; and Sukwattanasinitt, M. Electronic absorption spectroscopy probed side-chain movement in chromic transitions of polydiacetylene vesicles. *Langmuir* 24 (2008): 4461-4463.

- [41] Yoon, J.; Jung, Y. S.; and Kim, J. M. A Combinatorial Approach for Colorimetric Differentiation of Organic Solvents Based on Conjugated Polymer-Embedded Electrospun Fibers. *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009): 209-214.
- [42] Pattanatornchai, T.; Charoenthai, N.; Wacharasindhu, S.; Sukwattanasinitt, M.; and Traiphol, R. Control over the color transition behavior of polydiacetylene vesicles using different alcohols. *J. Colloid Interface Sci.* 391 (2013): 45-53.
- [43] Ngampeungpis, W.; Preparation of multi-purposed paper indicators from diacetylene lipids. Degree of Doctor of Philosophy Program in Petrochemistry. Chulalongkorn University (2012).
- [44] Friedman, S.; Kolusheva, S.; Volinsky, R.; Zeiri, L.; Schrader, T.; and Jelinek, R. Lipid/Polydiacetylene Films for Colorimetric Protein Surface-Charge Analysis. *Anal. Chem.* 80 (20) (2008): 7804-7811.

APPENDICES

Appendix A

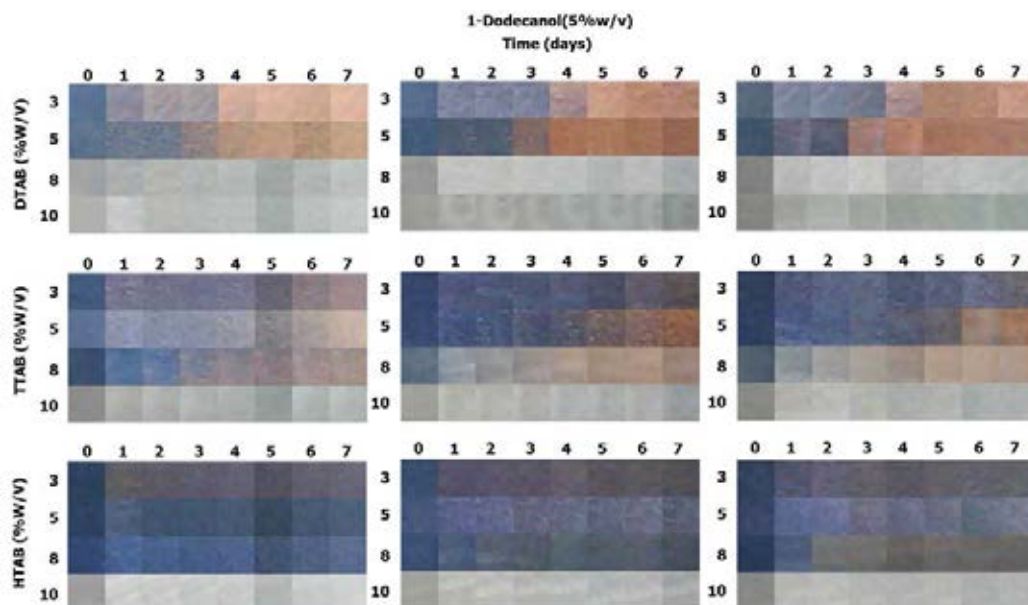
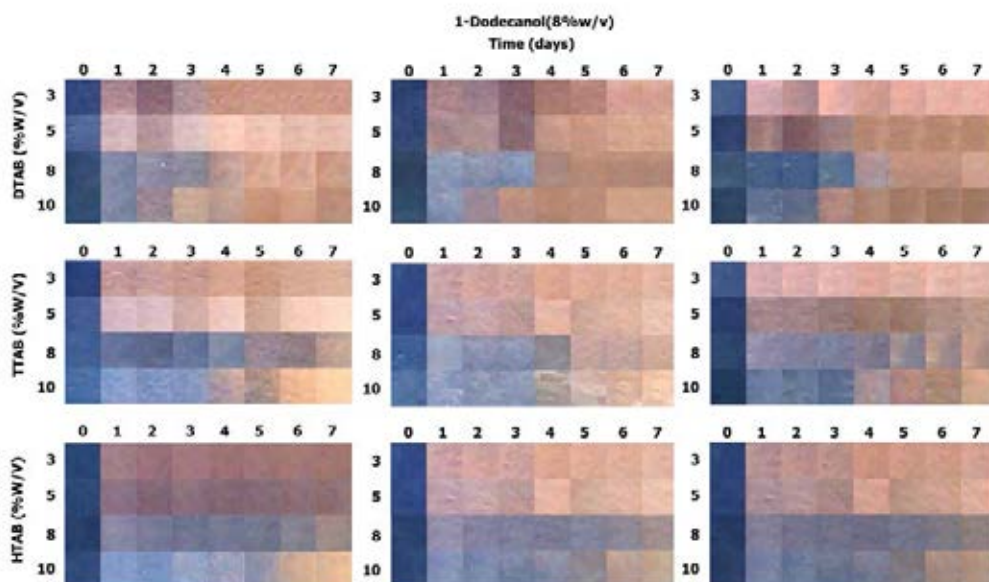
Appendix A: Photographs of paper based PDA indicators**Figure A1: 0.6% w/v PCDA + 5% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant****Figure A2: 0.6% w/v PCDA + 8% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant**

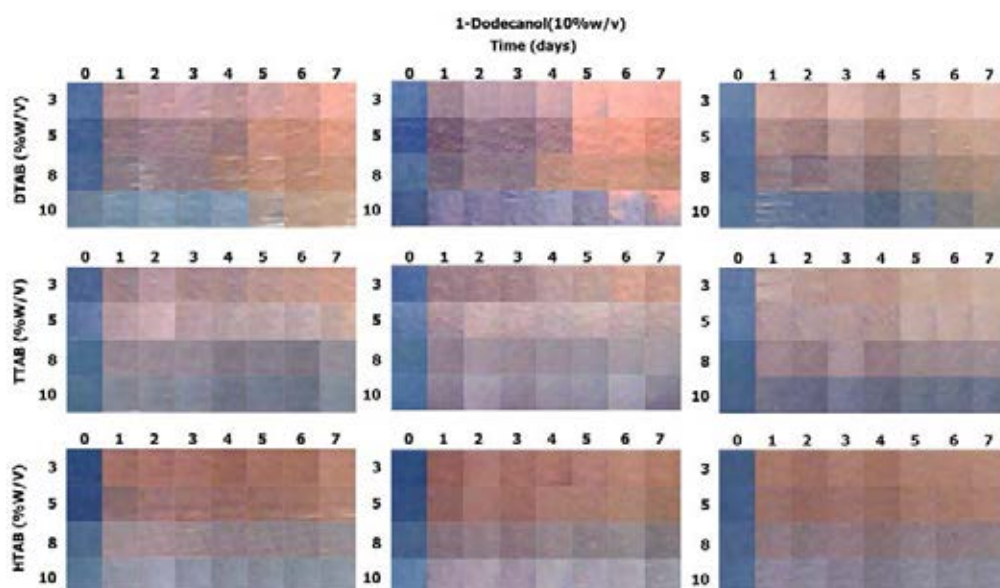
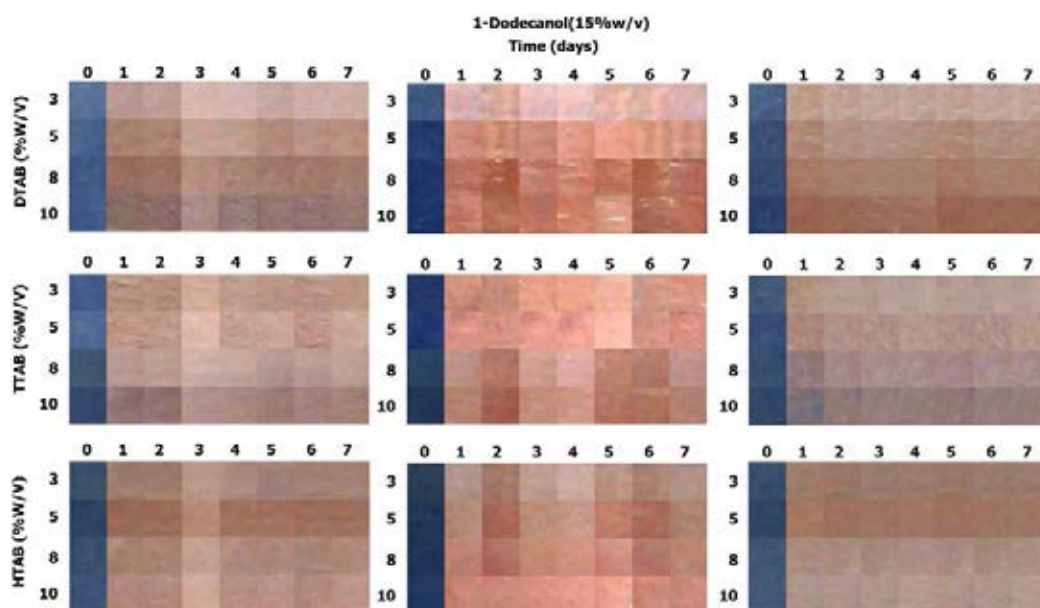
Figure A3: 0.6% w/v PCDA + 10% w/ 1-dodecanol + cationic surfactant**Figure A4:** 0.6% w/v PCDA + 15% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant

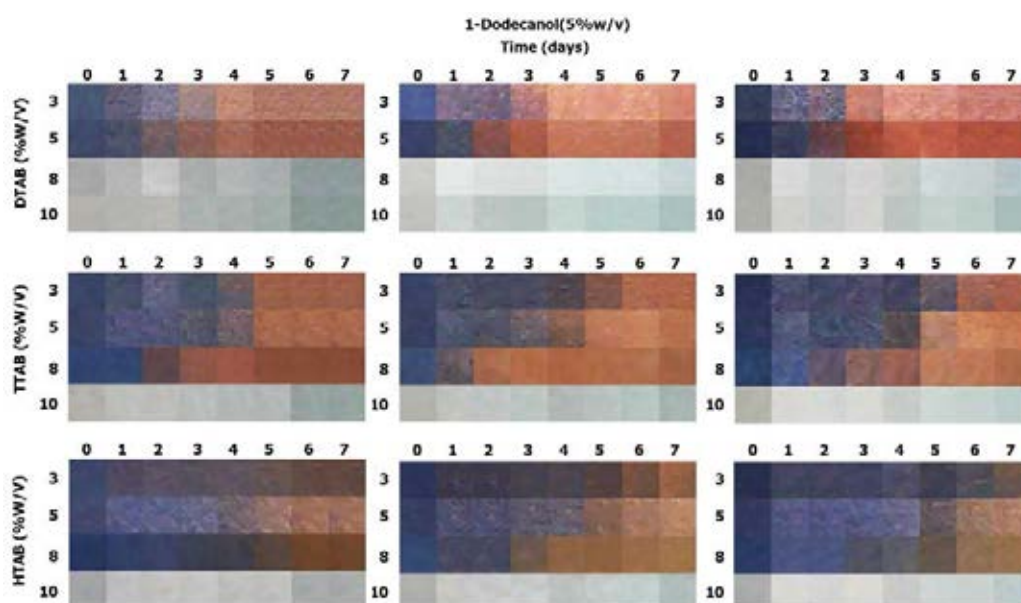
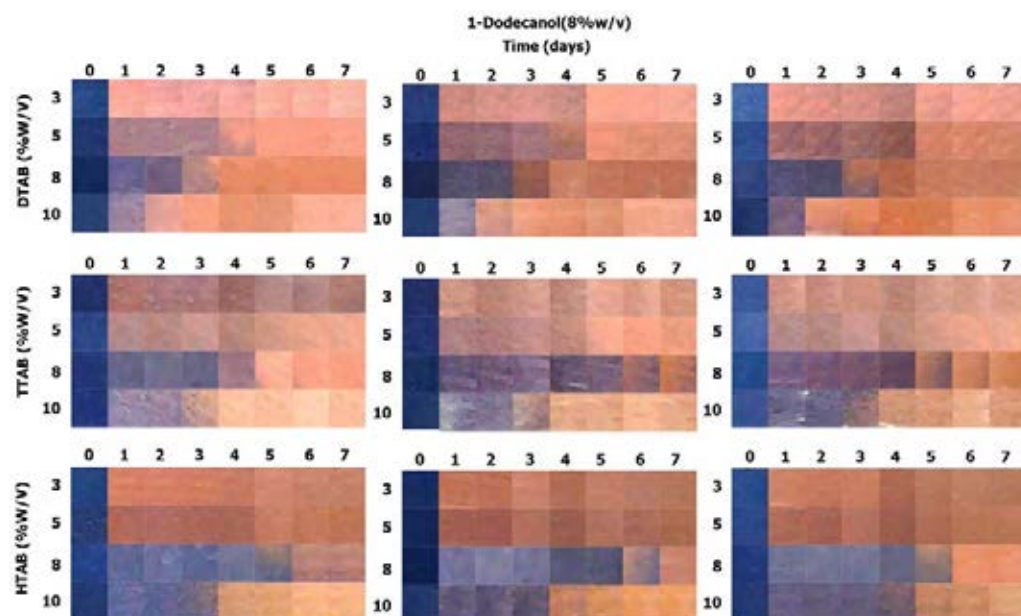
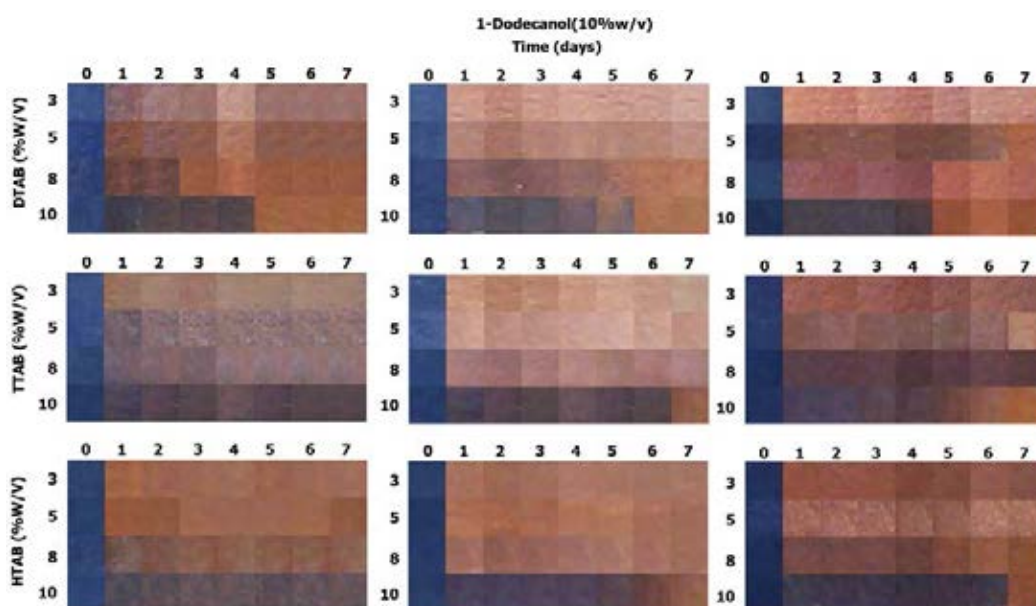
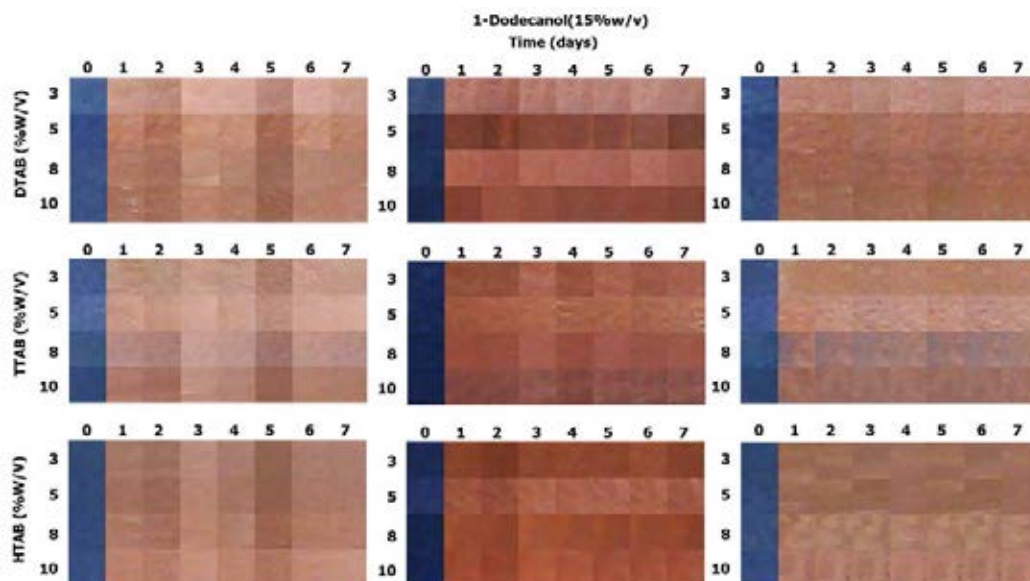
Figure A5: 0.6% w/v TCDA + 5% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant**Figure A6:** 0.6% w/v TCDA + 8% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant

Figure A7: 0.6% w/v TCDA + 10% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant**Figure A8:** 0.6% w/v TCDA + 5% w/v 1-dodecanol + cationic surfactant

Appendix B

Appendix B: Plots of %R (●) and %B (■) of paper based PDA indicators.

Figure B1: 0.6% w/v PCDA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.

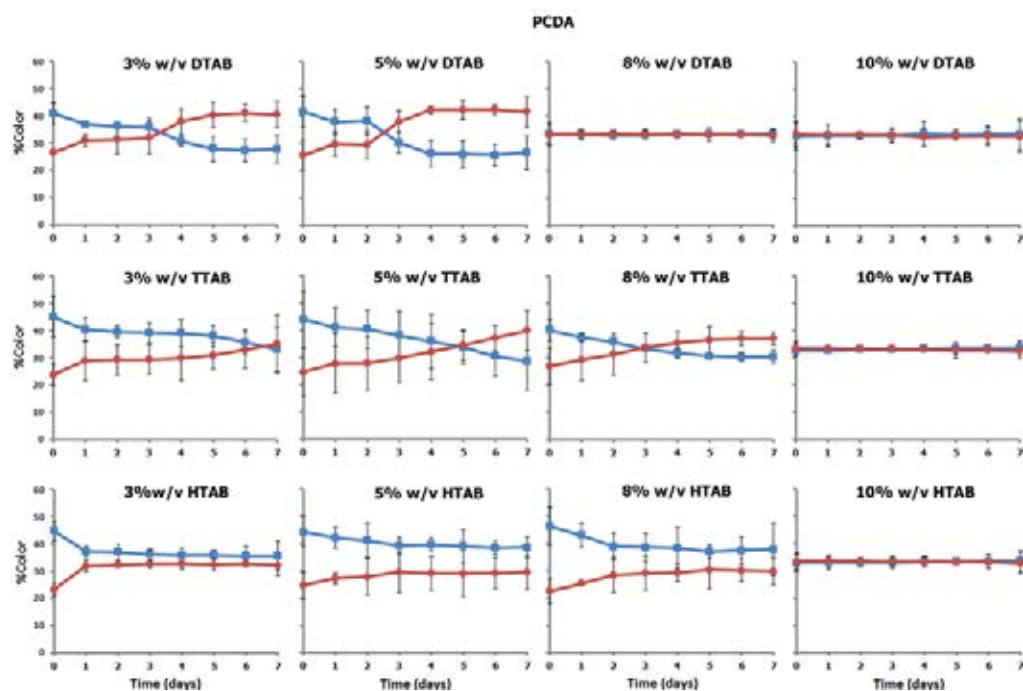


Figure B2: 0.6% w/v PCDA monomer, 8% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant.

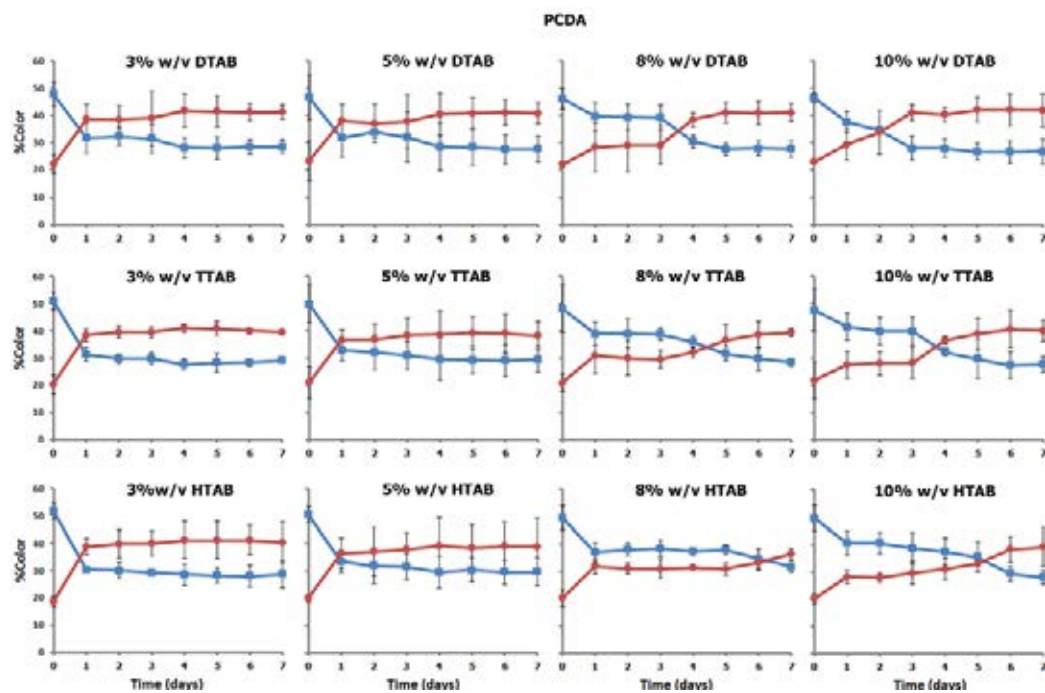


Figure B3: 0.6% w/v PCDA monomer, 10% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant

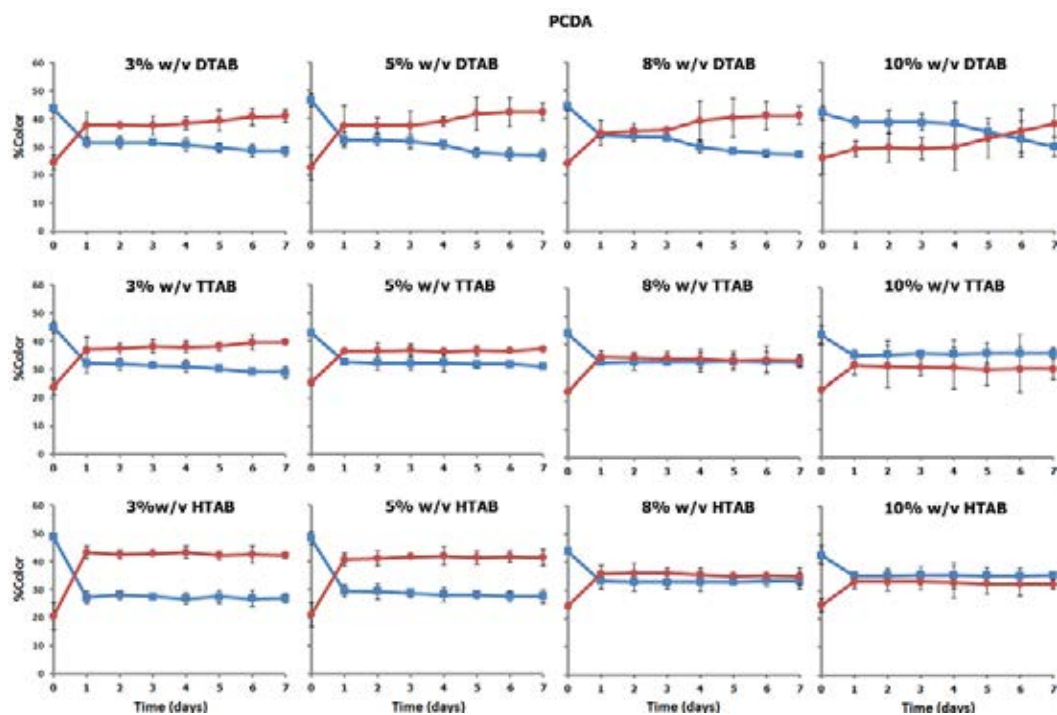


Figure B4: 0.6% w/v DA monomer, 15% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant

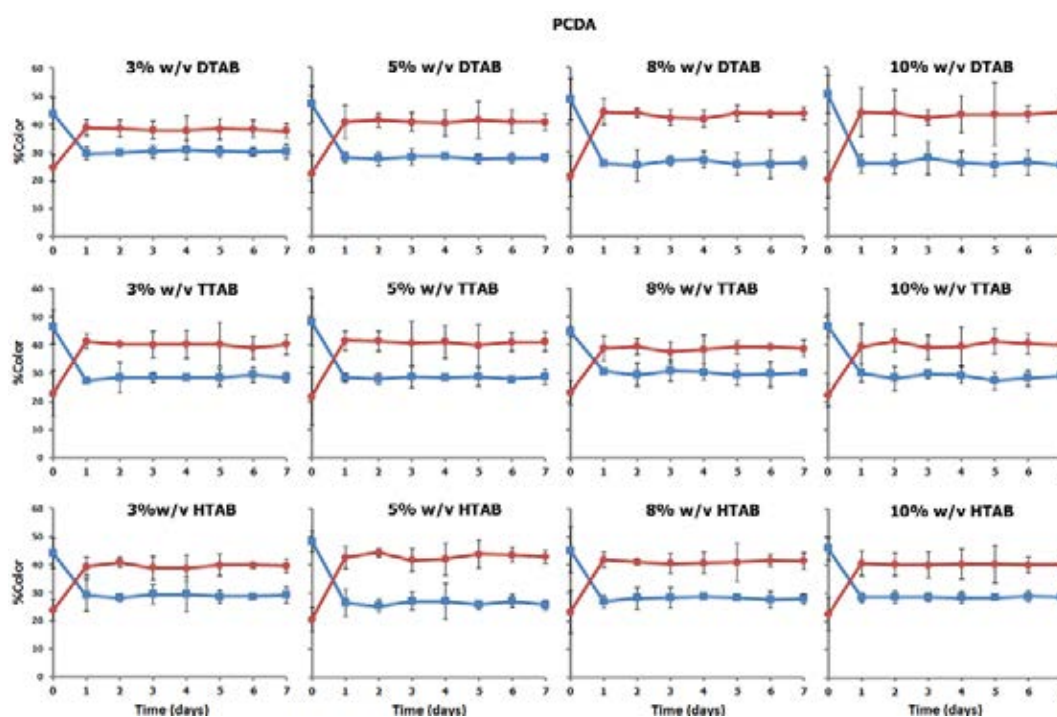


Figure B5: 0.6% w/v TCDA monomer, 5% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant

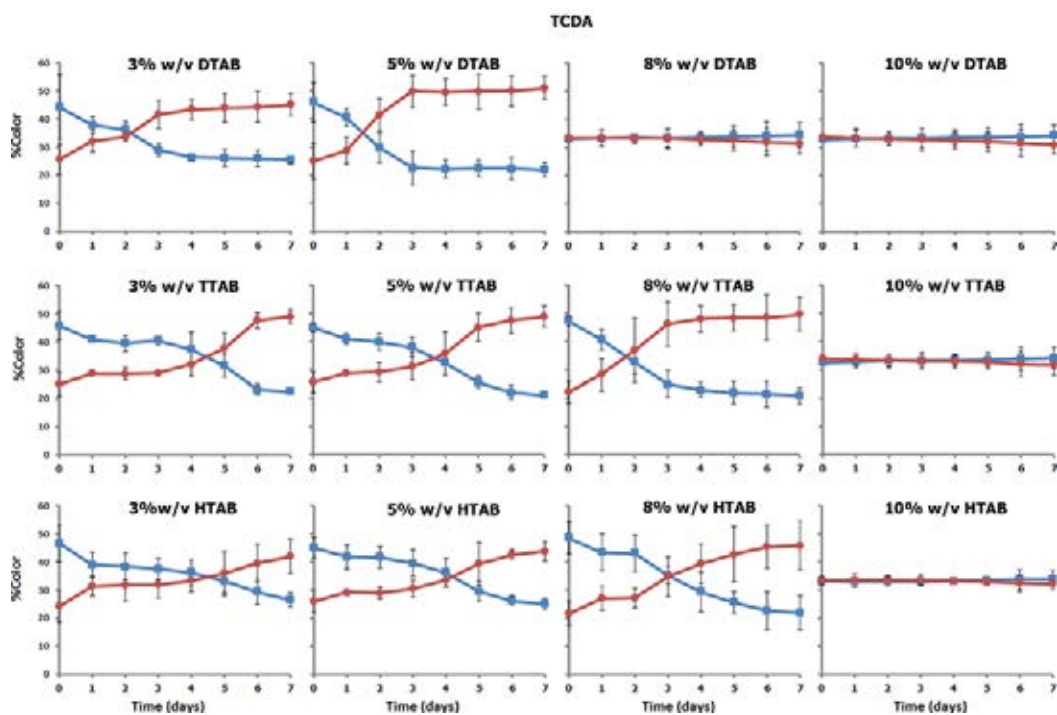


Figure B6: 0.6% w/v TCDA monomer, 8% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant

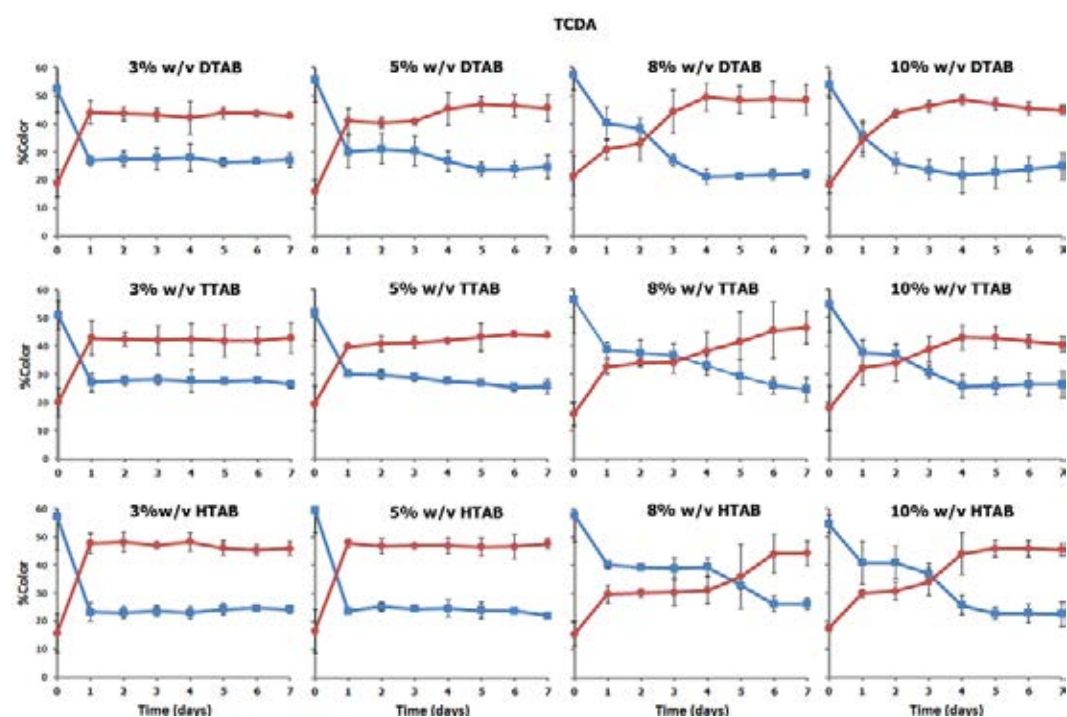


Figure B7: 0.6% w/v TCDA monomer, 10% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant

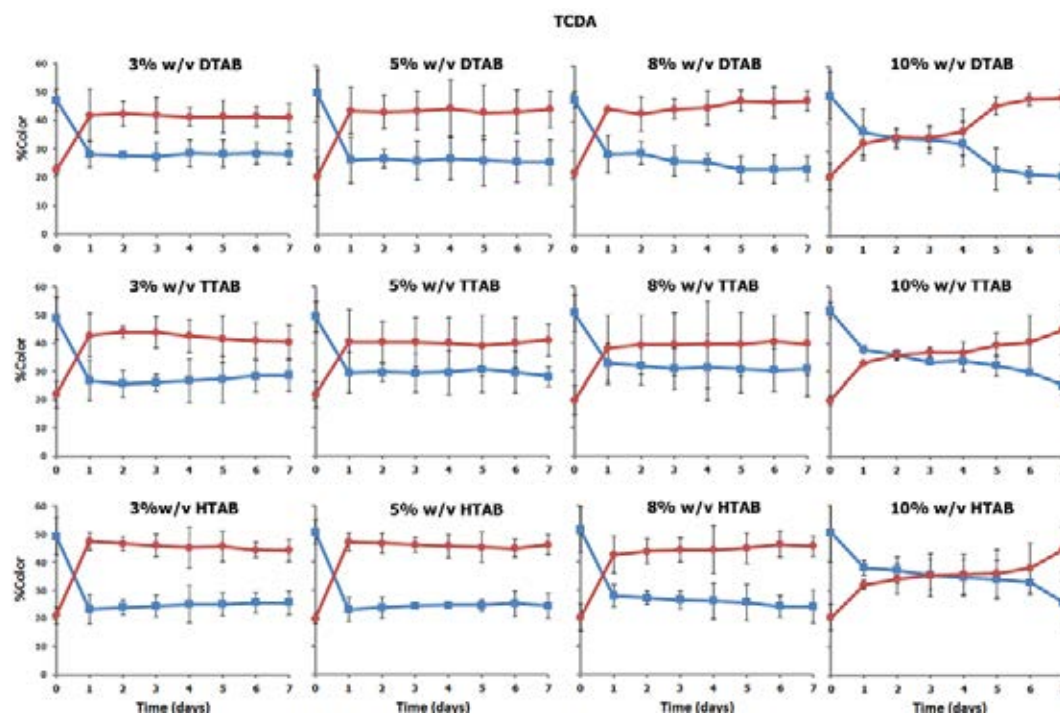
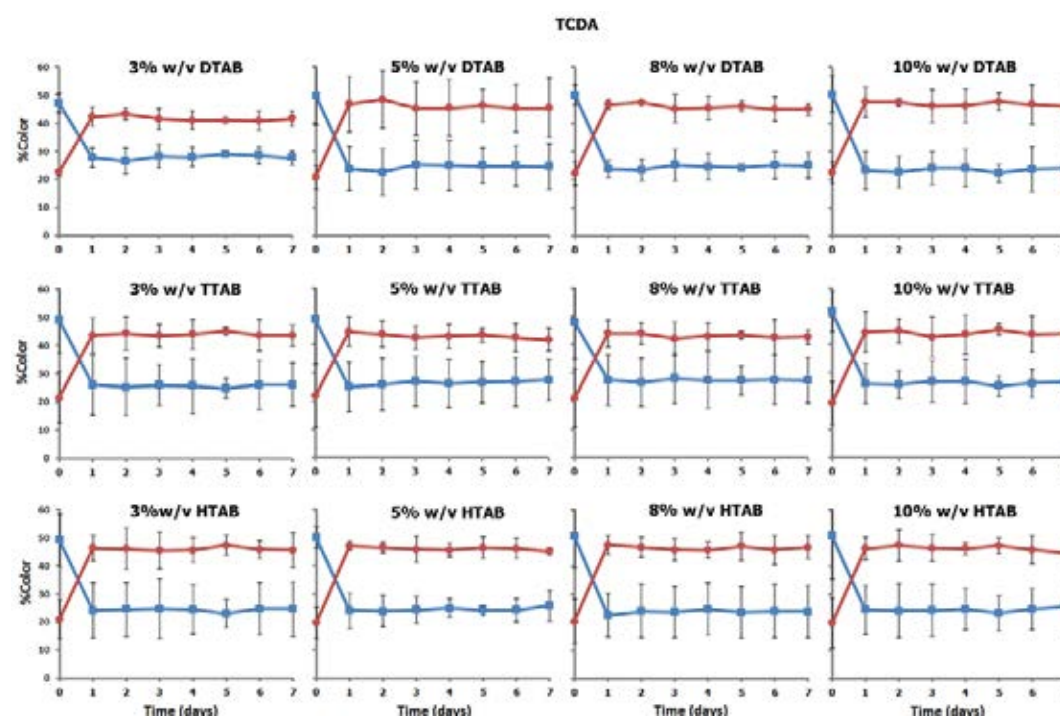


Figure B8: 0.6% w/v TCDA monomer, 15% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactant



Appendix C

Appendix C: Color transition time paper based PDA indicators.

Figure C1: 0.6% w/v DA monomer, 10% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactants. The indicators were monitored at room temperature (300 ± 1 K) for 7 days.

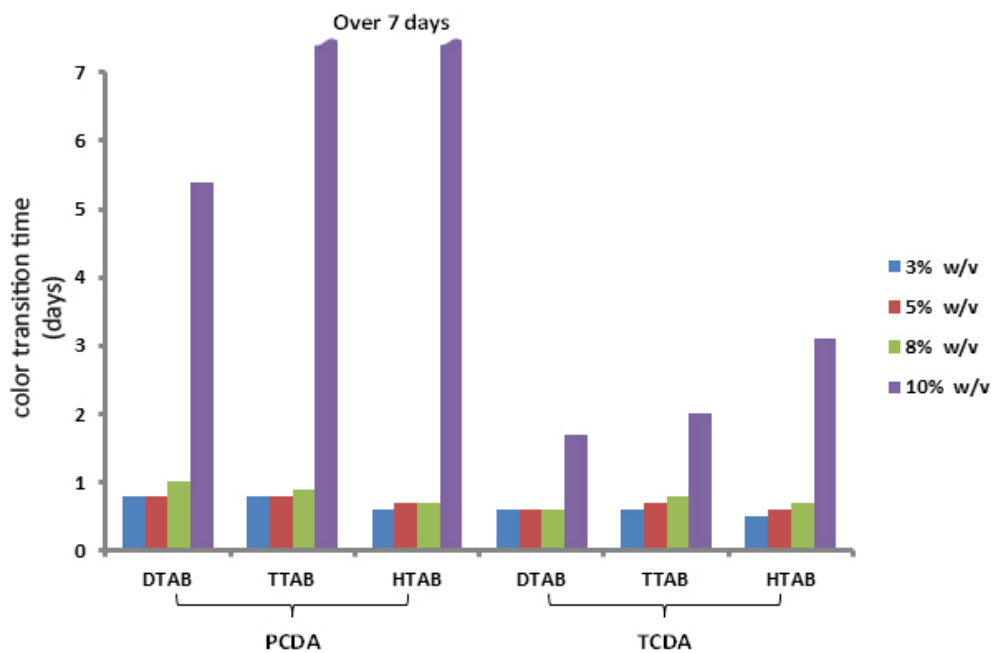
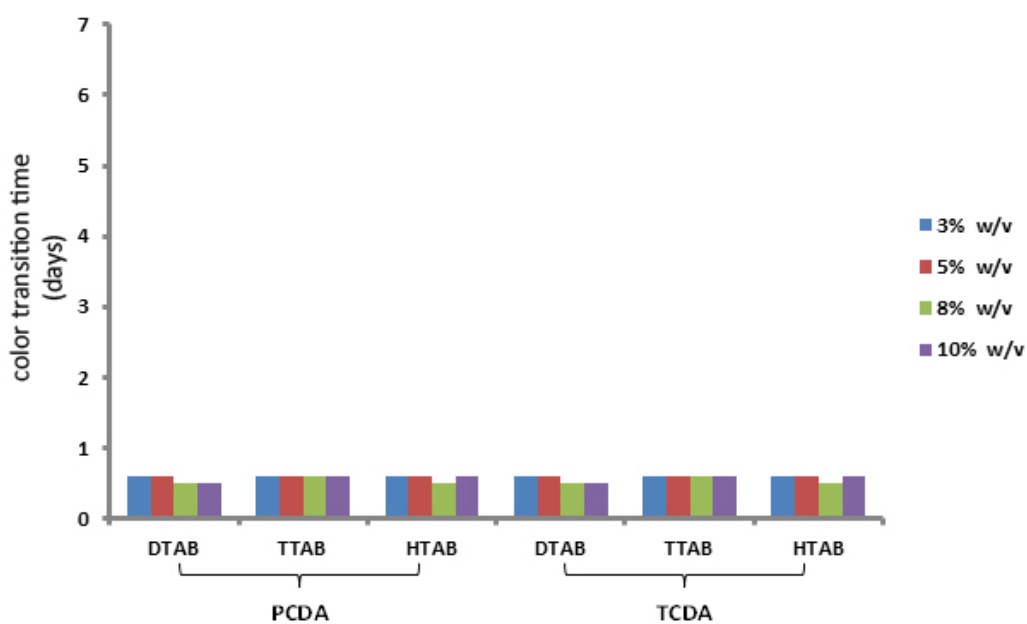


Figure C2: 0.6% w/v DA monomer, 15% w/v 1-dodecanol and various amounts of cationic surfactants. The indicators were monitored at room temperature (300 ± 1 K) for 7 days.



Appendix D

Appendix D: Mole ratio of DA: 1-dodecanol: surfactant**Table D1:** 0.6% w/v PCDA + 10% w/v 1-dodecanol + surfactant

0.6% w/v PCDA + 10% w/v 1-dodecanol + surfactant				
Surfactant	3% w/v	5% w/v	8% w/v	10% w/v
DTAB	1: 33.5: 6.1	1: 33.5: 10.1	1: 33.5: 16.2	1: 33.5: 20.2
TTAB	1: 33.5: 5.6	1: 33.5: 9.3	1: 33.5: 14.8	1: 33.5: 18.6
HTAB	1: 33.5: 5.1	1: 33.5: 8.6	1: 33.5: 13.7	1: 33.5: 17.1
0.6% w/v PCDA + 15% w/v 1-dodecanol + surfactant				
Surfactant	3% w/v	5% w/v	8% w/v	10% w/v
DTAB	1: 50.3: 6.1	1: 50.3: 10.1	1: 50.3: 16.2	1: 50.3: 20.2
TTAB	1: 50.3: 5.6	1: 50.3: 9.3	1: 50.3: 14.8	1: 50.3: 18.6
HTAB	1: 50.3: 5.1	1: 50.3: 8.6	1: 50.3: 13.7	1: 50.3: 17.1
0.6% w/v TCDA + 10% w/v 1-dodecanol + surfactant				
DTAB	1: 31.0: 5.6	1: 31.0: 9.3	1: 31.0: 14.9	1: 31.0: 18.7
TTAB	1: 31.0: 5.1	1: 31.0: 8.5	1: 31.0: 13.7	1: 31.0: 17.1
HTAB	1: 31.0: 4.8	1: 31.0: 7.9	1: 31.0: 12.6	1: 31.0: 15.8
0.6% w/v TCDA + 15% w/v 1-dodecanol + surfactant				
Surfactant	3% w/v	5% w/v	8% w/v	10% w/v
DTAB	1: 46.5: 5.6	1: 46.5: 9.3	1: 46.5: 14.9	1: 46.5: 18.7
TTAB	1: 46.5: 5.1	1: 46.5: 8.5	1: 46.5: 13.7	1: 46.5: 17.1
HTAB	1: 46.5: 4.8	1: 46.5: 7.9	1: 46.5: 12.6	1: 46.5: 15.8

Table D2: Calculated color transition time of the PDA indicator prepared from 0.6% w/v PCDA + 1-dodecanol + cationic surfactants

Calculated color transition time (days)					
Concentration (w/v)		5% 1-dodecanol	8% 1-dodecanol	10% 1-dodecanol	15% 1-dodecanol
DTAB	3%	3.4	0.8	0.8	0.6
	5%	2.5	0.7	0.8	0.6
	8%	-	3.6	1	0.5
	10%	-	2	5.4	0.5
TTAB	3%	6.6	0.8	0.8	0.6
	5%	4.8	0.9	0.8	0.6
	8%	2.9	4.4	0.9	0.6
	10%	-	3.7	7	0.6
HTAB	3%	7	0.8	0.6	0.6
	5%	7	0.9	0.7	0.6
	8%	7	6.2	0.9	0.5
	10%	-	5.2	7	0.6

Table D3: Calculated color transition time of the PDA indicator prepared from 0.6% w/v TCDA + 1-dodecanol + cationic surfactants

Calculated color transition time (days)					
Concentration (w/v)		5% 1-dodecanol	8% 1-dodecanol	10% 1-dodecanol	15% 1-dodecanol
DTAB	3%	2.2	0.7	0.6	0.6
	5%	1.5	0.8	0.6	0.6
	8%	-	2.2	0.6	0.5
	10%	-	1.1	1.9	0.5
TTAB	3%	4.5	0.7	0.6	0.6
	5%	3.6	0.8	0.7	0.6
	8%	1.8	3.3	0.8	0.6
	10%	-	2.3	2	0.6
HTAB	3%	4.5	0.6	0.5	0.6
	5%	4.2	0.6	0.6	0.6
	8%	3	4.7	0.7	0.5
	10%	-	3.1	3.1	0.6

Appendix E



The Runner-up Prize from the 5th Sci &Tech Initiative and Sustainability Award (by The Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry, SCG Chemicals and Dow Chemical)

Appendix F

TIME-TEMPERATURE PAPER INDICATOR FROM POLYDIACETYLENE

Natdanai Suta¹, Sumrit Wacharasindhu² and Mongkol Sukwattanasinitt^{2*}

¹ Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

² Center for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

*E-mail: smongkol@chula.ac.th

Abstract: Time-temperature indicator (TTI) is a single-use device for monitoring thermal history by changing its color. Their color change profile relates with the quality of perishable products such as food, drink and medicine. In this work, commercial 10,12-tricosadiynoic acid (TCDA) were investigated as a colorimetric active agent in TTI. A formulated mixture of the diacetylene compound, aliphatic alcohol and cationic surfactant was fabricated by dip coating onto filter paper stripes. The coated paper was irradiated by UV light at 254 nm under controlled temperature to convert the white diacetylene to its corresponding blue polydiacetylene. The color transition from blue to red of the blue indicator is monitored at a controlled temperature as a function of time by commercial webcam and the color is evaluated using RGB system by an image processing program. The plots of %Red and %Blue against time at each temperature provided two curves with an intersection which was assigned as a color transition time. The color transition time at each temperature of the indicator can be systematically tuned by the type and amount of aliphatic alcohol and cationic surfactant incorporated. For examples, the indicators prepared from the combination of TCDA, 1-dodecanol and Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) changed their color from blue to red at 28 °C within 2 to 4 days depending on the content of DTAB.

1. Introduction Time and temperature are important parameters needed to be controlled in quality assurance of perishable products such as foods, beverages, pharmaceuticals and chemicals. There are a large number of devices have been developed for monitoring or recording the thermal history of the products. Time-temperature indicator (TTI) is a single-use device which can indicate if the product has been stored in proper temperature by their color appearance. A TTI needs to be irreversibly changes the color within the designated time of exposure to unsuitable environmental temperature.

Polydiacetylene (PDA) is a conjugated polymer, consisting of alternate double/single/triple bonds, prepared from polymerization of self-assembly diacetylene monomers by UV-irradiation at 254 nm.

PDA have received significant attention due to their unique optical properties, especially for the blue to red color change upon their exposure to external stimuli including heat, organic solvents, mechanical stress, molecular recognition and UV light [1]. Amphiphilic molecule such as aliphatic alcohol, surfactants and alkylamine can also induce the blue-to-red color transition of PDA [2]. PDA based TTIs have been prepared in the form of vesicle solutions of diacetylene lipids and amphiphilic polymers that showed promising time-temperature dependent color change of PDA but the vesicle solutions are rather impractical for TTI applications [3]. Besides vesicle solution, self-assembled PDAs may be prepared in other forms such as, thin films or electrospun fiber [4,5]. However, the preparations of these PDA forms are time-consuming and require additives and fancy equipment set up. In addition, these PDA forms are not suitable to be used as a label on every individual product.

White paper has been demonstrated as a practical supporting material for fabrication of portable multi-sensing single-used device [6]. The polymerization of diacetylene monomers can be readily performed on filter paper by UV irradiation. The PDA coated papers has been used as sensing arrays for identification of VOC vapors [7], solvents[8] and anionic surfactants [9]. Moreover, the new method for determination of the blue-to-red color transition point of PDA paper-based thermal and UV sensor using the intersection between %R and %B in the RGB color system has been devised [10]. In this work, a fabrication and evaluation of PDA paper-based TTI have been investigated. The indicators were formulated from a commercially available diacetylene lipid i.e. 10,12-tricosadiynoic acid (TCDA) in combination with 1-dodecanol and a cationic surfactant i.e. Hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB), Tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) and Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB).

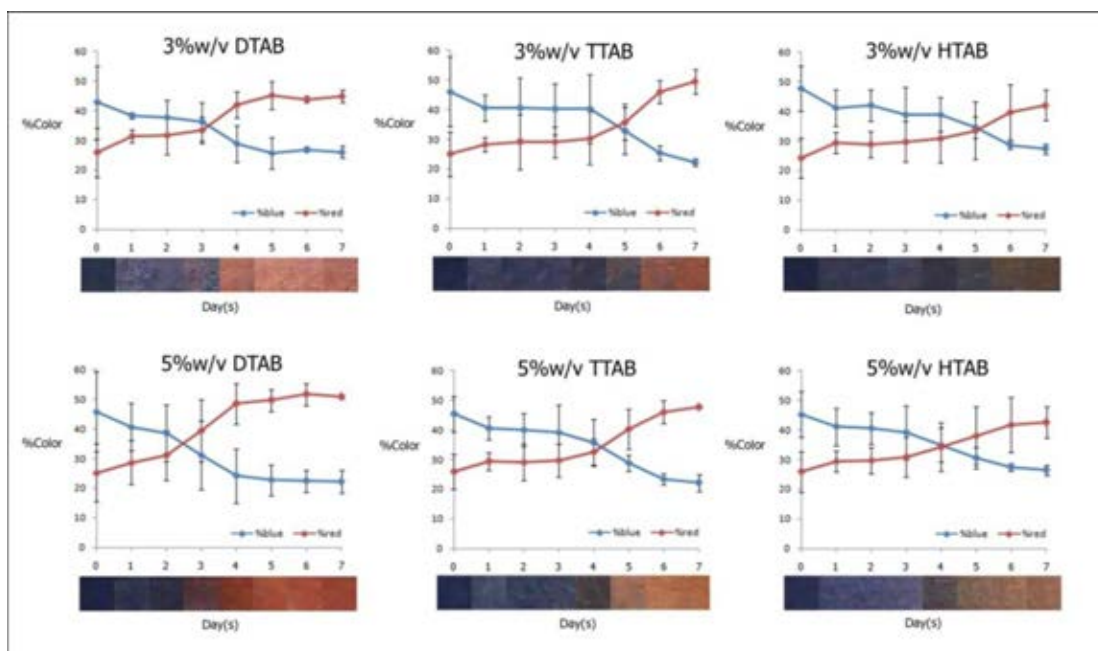


Figure 1. The plot of %color of PDA-TTI prepared from TCDA/1-dodecanol/cationic surfactants against time at room temperature (28°C).

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals

TCDA were purchased from GFS Chemicals (USA). HTAB and TTAB were purchased from Fluka. DTAB and 1-dodecanol were purchased from Sigma-Aldrich. Chloroform analytical grade (CHCl_3) was used without further purification.

2.2 Preparation of paper-based PDA TTI

The diacetylene monomers were dissolved in CHCl_3 to obtain a 2%(w/v) stock solution, then filtered by using PTFE syringe filter (0.45 μm) to remove inadvertently polymerized lipid before use. 1-dodecanol was dissolved in CHCl_3 to provide a 25% (w/v) stock solution. The diacetylene monomer, aliphatic alcohol solution and cationic surfactant were mixed in various ratios. A piece of filter paper (0.5 \times 3 cm^2) was dipped in the solution mixture and allowed for air dry in a dark room at ambient temperature for 2 h. The resultant paper strips were attached to the outside of a 600 mL beaker filled with 450 mL of ice-water. The paper strips were covered with a sheet of clear LDPE plastic wrap film for moisture protection. The filter papers were irradiated by 254 nm UV light while keeping the inner beaker temperature at $\sim 5^\circ\text{C}$ for 1 min to generate blue indicator. After irradiation, the ice-water was replaced by room temperature water. The color appearance of the indicators were captured and recorded at designated time intervals by a commercial webcam (OKER177, 16M pixels). The

photo images were cropped and converted to RGB values by an image-processing program.

2.3 Colorimetric measurements

The percentages of the red (%R), green (%G) and blue (%B) colors were calculated from the following equations:

$$\%R = \frac{R}{R+G+B} \times 100 \quad (1)$$

$$\%G = \frac{G}{R+G+B} \times 100 \quad (2)$$

$$\%B = \frac{B}{R+G+B} \times 100 \quad (3)$$

The %B and %R were plotted as a function of time for each controlled temperature. The time required for the %B and %R curves to cross was assigned as a color transition time that used to evaluate the TTI sensitivity.

3. Results and discussion

3.1 Polymerization of diacetylene monomer on filter paper

The diacetylene monomers were fabricated on filter paper by dipping process then irradiated with UV light (254 nm) under controlled temperature ($\sim 5^\circ\text{C}$) for 1 min to give the blue indicator. The coated paper that contain DA monomers, 1-dodecanol and cationic surfactants were turned from colorless to blue indicator. The result suggested that diacetylene monomer appropriately self-assembled on filter paper provided ene-yne conjugated polydiacetylene.

3.2 Colorimetric response of paper based PDA-TTI

After the temperature of polymerized PDA-TTI was allowed to room temperature (28°C), its color were monitored by webcam for 7 days. From the results shown in Figure 1, PDA-TTI prepared from the combination of TCDA, 1-dodecanol and cationic surfactants can change from blue to red at different time. Moreover, the amount of cationic surfactants effects on the color transition time, the transition time of PDA-TTI were decreased with increasing amount cationic surfactant.

In order to determine the transition time, we assigned the intersection point between %Red and %Blue as the color transition time. The calculated transition time were shown in table 1.

Table 1. Calculated transition time

Cationic surfactant	Transition time (Days)
3%w/v DTAB	3.2
5%w/v DTAB	2.5
3%w/v TTAB	4.8
5%w/v TTAB	4.2
3%w/v HTAB	5.1
5%w/v HTAB	4.1

4. Conclusions

We have successfully fabricated PDA-TTI on the paper by dipping process. Moreover, the color transition time of the indicators were determined by intersection point between the plots of %Red and %Blue related with visual color. The color transition time at room temperature of the indicator can be tuned by the type and amount of 1-dodecanol and cationic surfactant incorporated.

References

- [1] S. Okada, S. Peng, W. Spevak, D. Charych, *Acc. Chem. Res.*, (1998), *31*, 229-239.
- [2] Y.L. Su, J.R. Li and L. Jiang, *Colloids Surf. B.*, (2004), *39*, 113-118.
- [3] M. Gou, G. Guo, J. Zhang, K. Men, J. Song, F. Luo, X. Zhao, Z. Qian, and Y. Wei, *Sens. Actuator. B-Chem.* (2010), *150*, 406-411.
- [4] T. Champaiboon, G. Tumcharern, A. Potisatityuenyong, S. Wacharasindhu, M. Sukwattanasinitt, *Sens. Actuator. B-Chem.*, (2009), *139*, 532-537.
- [5] J. Yoon, S.K. Chae, J.M. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 19 (2007) pp. 3038-3039.
- [6] Martinez, A. W., Phillips, S. T., Carrilho, E., Thomas, S. W. 3rd, Sindi, H. and Whitesides, G. M., *Anal. Chem.*, (2008), *80*, 3699-3707.

- [7] T. Eaidkong, R. Mungkarndee, C. Phollookin, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt, and S. Wacharasindhu, *J. Mater. Chem.*, (2012), *22*, 5970-5977.
- [8] S. Puntang, W. Siripornnoppakhun, M. Sukwattanasinitt and A. Ajavakom, *Colloid interface Sci.*, (2011), *364*, 366-372.
- [9] W. Thongmalai, T. Eaidkong, S. Ampornpun, R. Mungkarndee, G. Tumcharern, M. Sukwattanasinitt and S. Wacharasindhu, *J. Mater. Chem.*, (2011), *21*, 16391-16397
- [10] W. Ngampeungpis, Doctoral's thesis, Chulalongkorn university.

Appendix G

รายละเอียดการประดิษฐ์

ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์

อินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิจากพอลิไคอะเซทิลีน

สาขาวิทยาการที่เกี่ยวข้องกับการประดิษฐ์

สาขาวิทยาศาสตร์เคมีและพอลิเมอร์ในส่วนที่เกี่ยวข้องกับอินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิ

ภูมิหลังของศิลปะหรือวิทยาการที่เกี่ยวข้อง

การปนเปื้อนของสารพิษในสิ่งแวดล้อมเพิ่มมากขึ้น ส่งผลถึงคุณภาพของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ของสินค้าอุปโภคและบริโภคในท้องตลาด ทำให้พฤติกรรมผู้บริโภคของคนในยุคใหม่เปลี่ยนไปโดยให้ความสำคัญกับการดูแลสุขภาพ โดยเฉพาะการเลือกบริโภคอาหารซึ่งการปนเปื้อนของเชื้อโรคอาจทำให้อาหารเกิดการเน่าเสียหรือเป็นอันตรายต่อผู้ที่บริโภค ดังนั้นจำเป็นต้องเก็บรักษาในสภาวะที่เหมาะสมอยู่ตลอดเวลา ปัญหานี้ส่งผลกระทบต่อความเชื่อมั่นของผู้บริโภคเนื่องจากผู้ผลิตใช้เพียงฉลากแสดงข้อมูล รับรองคุณภาพ และรับรองแหล่งผลิตเท่านั้นแต่ไม่ได้ระบุสภาวะในการเก็บรักษาระหว่างการขนส่งจากแหล่งผลิตจนถึงมือผู้บริโภค

อินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิ (time-temperature indicator) เป็นเครื่องมือที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อสามารถแสดงเวลาและประวัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ได้ โดยอาศัยการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ เช่น ในกรณีที่อุณหภูมิยังไม่ถึงค่าที่กำหนดสีของอินดิเคเตอร์ก็จะยังคงเป็นสีเดิมหรือเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาที่เพิ่มขึ้น แต่ในกรณีที่อุณหภูมิสูงทำให้ให้การเปลี่ยนสีนั้นเกิดได้เร็วขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์นั้นจะต้องสอดคล้องกับคุณภาพสินค้าที่จะเกิดความเสียหาย ทำให้ผู้บริโภคทราบว่าผลิตภัณฑ์อาหารนั้นหมดอายุหรือไม่ได้รับการเก็บรักษาในอุณหภูมิที่เหมาะสมตลอดเวลาตั้งแต่สถานที่ผลิตจนถึงจุดหมายโดยสังเกตจากสีของอินดิเคเตอร์ที่ติดอยู่บนสินค้า

สารที่มีคุณสมบัติในการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิ (Thermochromism) หมายถึงสารที่มีคุณสมบัติเปลี่ยนแปลงจากสีหนึ่งเป็นอีกสีหนึ่งเมื่ออุณหภูมิของสารเปลี่ยนแปลงจากอุณหภูมิ เช่น พอลิไคอะเซทิลีนสามารถเปลี่ยนแปลงจากสีน้ำเงินไปเป็นสีแดงได้เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงสีของสารที่มีคุณสมบัติดังกล่าว สามารถจำแนกได้เป็น 2 รูปแบบ ได้แก่ แบบผันกลับได้ (reversible) และแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible)

สารที่มีคุณสมบัติในการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิแบบผันกลับได้ สามารถนำมาใช้ในการบอกอุณหภูมิปัจจุบันของพื้นผิววัตถุ สำหรับเตือนพื้นผิวที่ร้อนซึ่งอาจเป็นอันตราย เช่น ภาชนะบรรจุของร้อน ก๊อกน้ำ เครื่องจักร หม้อน้ำรถยนต์ หม้อต้ม และตู้อบ หรือสำหรับบ่งชี้อุณหภูมิที่เหมาะสม เช่น ห้องปรับอากาศ เครื่องดื่ม ชอกโกแลต และอาหาร ประเภทอื่น มีลักษณะการทำงานคล้ายกับเทอร์โมมิเตอร์ แต่มีข้อดีคืออินดิเคเตอร์เป็นของแข็งที่ไม่เป็นพิษ และสามารถทำให้มีขนาดเล็กใหญ่ได้ตามต้องการ นอกจากนั้นแล้วยังสามารถใช้งานซ้ำได้หลายครั้ง

สารที่มีคุณสมบัติในการเปลี่ยนสีตามอุณหภูมิแบบผันกลับไม่ได้ เนื่องจากสารในกลุ่มนี้มีความสามารถในการเปลี่ยนแปลงสีเพียงครั้งเดียว จึงสามารถนำมาใช้บอกประวัติอุณหภูมิในการจัดเก็บสินค้า โดยเฉพาะสินค้าที่ต้องเก็บในอุณหภูมิที่เหมาะสมตลอดเวลาเพื่อรักษาคุณภาพของสินค้านั้นไว้ เช่น ผลิตภัณฑ์อาหารแช่แข็ง, นม, เครื่องสำอางค์, และยา เป็นต้น เมื่อสินค้านั้นไม่ได้ได้รับการเก็บรักษาหรือได้รับความร้อนที่สูงเกินไปอาจเกิดการเน่าเสียได้ก่อนวันหมดอายุที่ระบุไว้ การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์นั้นจะต้องสอดคล้องกับคุณภาพของสินค้าเมื่ออยู่ในสภาวะอุณหภูมิที่ไม่เหมาะสมที่กำหนดไว้

พอลิไดอะเซทิลีนเป็นสารอินทรีย์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยการฉายแสงยูวี เมื่อโมเลกุลของไดอะเซทิลีนมาจัดเรียงตัวในตำแหน่งที่เหมาะสมได้เป็นพอลิไดอะเซทิลีน ไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ที่มีสีขาวจะเปลี่ยนเป็นพอลิไดอะเซทิลีนสีน้ำเงิน ซึ่งพอลิไดอะเซทิลีนจะมีสมบัติการเปลี่ยนแปลงสีจากน้ำเงินเป็นแดงได้เมื่อได้รับการกระตุ้นจากสิ่งเร้า เช่น ความร้อน ตัวทำละลายอินทรีย์ การเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-เบส แรงเค้นเชิงกล ไอออน และอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลกับสารเคมีหรือชีวโมเลกุล เป็นต้น

โดยทั่วไปพอลิไดอะเซทิลีนสามารถเตรียมได้จากไดอะเซทิลีนลิปิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ติดกับไดอะเซทิลีนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนสายยาว ที่สามารถเตรียมเป็นอนุภาคผลึกขนาดเล็ก (micro crystalline) หรืออนุภาคคอลลอยด์กระจายตัวในน้ำ (Acc. Chem. Res., Vol 31, p 229-239, 1998), การเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มโดยผสมคอลลอยด์ของพอลิไดอะเซทิลีนกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Adv. Funct. Mater., Vol 16, 2103-2109, 2006), การเตรียมพอลิไดอะเซทิลีนที่มีหมู่อะมิโนโดยหดยดสารละลายลงบนกระดาษกรอง (multilayercoatings) เพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ (J. Mater. Chem., 2011, 21, 16931-16937)

สมบัติที่สำคัญประการหนึ่งที่พบในการใช้งานพอลิไดอะเซทิลีนชนิดผันกลับได้คือ การเปลี่ยนกลับไปมา จึงไม่สามารถใช้เป็นเครื่องมือในการบันทึกประวัติการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ไม่เหมาะสม เนื่องจากอาจจะเกิดการผันกลับเป็นสีเริ่มต้น ดังนั้นการเตรียมอินดิเคเตอร์ที่เหมาะสม

ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและบันทึกประวัติทางความร้อนนั้นจึงต้องใช้สารเปลี่ยนสีที่ไม่สามารถผันกลับ

นอกจากนั้นโดยทั่วไปแล้ว แม้ว่าการเตรียมพอลิไดอะเซทิลีนนั้นจะสามารถเตรียมได้ในหลายรูปแบบดังกล่าวไว้ข้างต้น เช่น ในรูปของเหลวหรือสารละลายนั้นไม่สามารถนำมาใช้งานได้กับชั้นผลิตภัณฑ์ รวมทั้งขั้นตอนการเตรียมและการเก็บรักษายังทำได้ยากกว่าการเตรียมในรูปแบบของแข็ง ดังนั้นการเตรียมพอลิไดอะเซทิลีนในรูปแบบของแข็ง เช่น ผสมกับพอลิเมอร์เมทริกซ์แผ่นฟิล์มบางหรือกระดาษ นั้นเหมาะกับการนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์มีความสะดวกกว่า สามารถติดลงบนสินค้าได้ทันที

กรรมวิธีการประดิษฐ์ในสิทธิบัตรนี้เป็นประดิษฐ์อินดิเคเตอร์ที่ประกอบด้วยไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ผสมกับแอลกอฮอล์โซ่ตรงและสารลดแรงตึงผิว โดยอาศัยสมบัติการจัดเรียงตัวของโมเลกุลไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ ทำให้สามารถตรึงไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์และองค์ประกอบอื่น ๆ บนพื้นผิววัสดุในรูปแบบที่พร้อมจะถูกละลายหรือใช้เป็นตัวนำพอลิไดอะเซทิลีนเมื่อได้รับการฉายแสง นอกจากนี้ยังอาศัยสมบัติการเปลี่ยนสีด้วยการกระตุ้นจากสิ่งเร้าของพอลิไดอะเซทิลีนที่ถูกตรึงบนพื้นผิวของแข็ง

ในปัจจุบันมีสิ่งประดิษฐ์และงานวิจัยที่ได้อ้างอิงถึงการใช้พอลิไดอะเซทิลีนสำหรับใช้ในการตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิ ดังนี้

U.S. Patent Nos. 3,999,946 (1976) , U.S. Patent Nos. 4,339,951 (1982), U.S. Patent Nos. 4,737,463 (1988) กล่าวถึง การนำพอลิไดอะเซทิลีนมาใช้เป็นตัวตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงเวลาและอุณหภูมิแบบไม่ผันกลับ โดยเตรียมไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์บนพื้นผิวของแข็งและเปลี่ยนไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ด้วยการฉายรังสี ซึ่งจะให้เป็นตัวตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิที่สามารถเปลี่ยนสีได้ นอกจากนี้ยังสามารถติดลงบนตัวสินค้าหรือพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ได้

U.S. Patent Nos. 4,228,126 (1980) กล่าวถึง การนำพอลิไดอะเซทิลีนมาใช้เป็นตัวบ่งชี้เวลาและอุณหภูมิแบบไม่ผันกลับ โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสีจากไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์เป็นสีของพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคการตกผลึกพร้อมการระเหยตัวทำละลาย

U.S. Patent Nos. 4,389,217 (1983) กล่าวถึง การสร้างอุปกรณ์ในการบันทึกวัดเวลาและประวัติทางความร้อนหรือปริมาณของการฉายรังสีจากพอลิไดอะเซทิลีนชนิดไม่ผันกลับ โดย

อุปกรณ์ประกอบไปด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสีและส่วนที่ไม่เปลี่ยนแปลงสีซึ่งใช้เป็นส่วนอ้างอิง

U.S. Patent Nos. 4,735,745 (1988) กล่าวถึงการเตรียมพอลิไดอะเซทิลีนที่ผสมกับกรดอะซิติก เพื่อใช้เป็นตัววัดการละลายจากการแช่แข็ง โดยมีกระบวนการในการเตรียมพอลิไดอะเซทิลีน 3 ขั้นตอน ได้แก่ การละลายไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์กับตัวทำละลายกรดอะซิติก การนำสารละลายไปแช่แข็งให้ไดอะเซทิลีนตกผลึก และการนำไปทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต โดยในสิทธิบัตรนี้ใช้ไดอะเซทิลีนที่มีหมู่ยูริเทนสองหมู่ และเกลืออัลคาไลนัไดอะเซทิลีนแอซิด

U.S. Patent Nos. 5,085,801 (1992) กล่าวถึง การประดิษฐ์อุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิชนิดผันไม่กลับจากสารประกอบไดอะเซทิลีน โดยการผสมไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ที่มีสายไฮโดรคาร์บอนยาวกับพอลิเอทิลีนหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปเก็บที่ 5 องศาเซลเซียส แล้วจึงฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเพื่อทำพอลิเมอร์ไรเซชันให้เป็นพอลิไดอะเซทิลีนชนิดที่เปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้

U.S. Patent Nos. 5,685,641 (1997), 5,918,981 (1999) กล่าวถึงการประดิษฐ์อุปกรณ์ตรวจวัดอุณหภูมิ โดยตรึงไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ลงบนปลายแหลมของอุปกรณ์ประเภทพลาสติกและเซลลูโลส เช่น พอลิสไตรีน และกระดาษแล้วทำให้แห้งก่อนการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเพื่อทำพอลิเมอร์ไรเซชันให้เป็นพอลิไดอะเซทิลีนชนิดที่เปลี่ยนสีแบบผันกลับไม่ได้

U.S. Patent Nos. 6,787,108 (2004) กล่าวถึงการประดิษฐ์อุปกรณ์บอกวันหมดอายุโดยใช้หมึกที่เตรียมจากสารละลายของ N-ethanol-hexadeca-5,7-diyneamide ในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลกับคลอโรฟอร์ม แล้วนำไปเขียนหรือพิมพ์บนกระดาษ ทิ้งไว้ให้แห้ง เมื่อเก็บกระดาษที่มีหมึกพิมพ์ไว้ในตู้เย็นจะเกิดการเปลี่ยนสีจากไม่มีสีเป็นสีน้ำเงินในวันที่ 3

U.S. Patent Nos. 6,866,863 (2005) กล่าวถึงการประดิษฐ์สีที่ทานได้และสามารถเปลี่ยนเฉดสีได้เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง โดยสีดังกล่าวเตรียมจากอนุพันธ์ไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมในโครงสร้างมอนอเมอร์ 6-25 คาร์บอน การประดิษฐ์เตรียมได้โดยการทานิด ฟัน สารละลายไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ในเอทานอลลงบนอาหาร และยาโดยตรง หรือลงบนบรรจุภัณฑ์ หรือผสมกับสารช่วยยึดติดที่รับประทานได้ แล้วนำไปฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเพื่อให้

เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นพอลิเมอร์สีน้ำเงิน เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าค่าที่กำหนด จะเกิดการเปลี่ยนสีจากน้ำเงินเป็นแดงหรือส้ม

บทความวิจัยในปีค.ศ. 2010 ชื่อ Time-temperature chromatic sensor based on polydiacetylene (PDA) vesicle and amphiphilic copolymer รายงานผลการศึกษาผลของแอมฟิฟิลิกโคพอลิเมอร์ต่อการเปลี่ยนสีของพอลิไดอะเซทิลีนในรูปแบบเวสิเคิลและประยุกต์ใช้งานเป็นตัวตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิ

จากสิทธิบัตรและงานวิจัยข้างต้น

พบว่าการใช้พอลิไดอะเซทิลีนเป็นอินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมินั้น นิยมใช้พอลิไดอะเซทิลีนที่มีคุณสมบัติการเปลี่ยนสีแบบไม่ผันกลับ เนื่องจากสารในกลุ่มนี้มีการเปลี่ยนแปลงสีเพียงครั้งเดียว จึงสามารถนำมาใช้บอกประวัติอุณหภูมิ กรรมวิธีที่นิยมในการประดิษฐ์อินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิ ได้แก่ การใช้ไดอะเซทิลีนติดลงบนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์โดยตรง (U.S. Patent Nos. 6,866,863) อีกวิธีหนึ่งคือการตรึงไดอะเซทิลีนลงบนพื้นผิวรองรับก่อน จึงไปติดลงบนพื้นผิวสินค้า (U.S. Patent Nos. 3,999,946, 4,339,951, 4,737,463, 4,228,126, 4,389,217, 4,735,745, 5,085,801, 5,685,641, 5,918,981, 6,787,108) ก่อนทำพอลิเมอร์ไรเซชันให้เป็นพอลิไดอะเซทิลีน นอกจากนั้นแล้วรูปแบบในการประดิษฐ์ ได้แก่ รูปของแข็ง(แผ่นฟิล์มหรือตรึงบนพื้นผิวของแข็ง) และในรูปของเหลว (สารละลายเวสิเคิล) โดยนิยมประดิษฐ์ให้อยู่ในรูปของแข็งที่สามารถติดลงไปที่ตัวสินค้ามากกว่าในรูปแบบของเหลว

การประดิษฐ์อินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิในสิทธิบัตรนี้ ใช้การผสมไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์กับแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงและสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายอินทรีย์ จากนั้นขึ้นรูปบนพื้นผิววัสดุของแข็งโดยกระบวนการจุ่มเคลือบ แล้วจึงทำพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นพอลิไดอะเซทิลีนโดยการฉายรังสี ที่พัฒนาแตกต่างจากการประดิษฐ์และงานวิจัยที่กล่าวมาแล้วข้างต้น (U.S. Patent Nos. 3,999,946, 4,339,951, 4,737,463, 4,228,126, 4,389,217, 4,735,745, 5,085,801, 5,685,641, 5,918,981, 6,787,108) โดยมีผสมสารละลายไดอะเซทิลีนกับแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงและสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายอินทรีย์ แล้วขึ้นรูปบนพื้นผิวของแข็งโดยวิธีจุ่มเคลือบ จากนั้นทิ้งไว้แห้งที่อุณหภูมิห้อง ทำการพอลิเมอร์ไรเซชันในอุณหภูมิที่ควบคุม อินดิเคเตอร์ที่ได้สามารถนำไปใช้เป็นตัวบ่งชี้เวลาและอุณหภูมิที่สามารถติดกับตัวสินค้าได้ในช่วงอุณหภูมิตามที่ต้องการ ดังนั้นการเลือกใช้แอลกอฮอล์สายโซ่ตรง สารลดแรงตึงผิวและตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสมมีส่วนสำคัญต่อการเตรียมอินดิเคเตอร์เวลาและอุณหภูมิจากพอลิไดอะเซทิลีน

ลักษณะและความมุ่งหมายของการประดิษฐ์

องค์ประกอบอินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิตามการประดิษฐ์นี้ ประกอบด้วยไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ ได้แก่ 10,12-pentacosadiynoic acid และ 10,12-tricosadiynoic acid ผสมกับแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงและสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายอินทรีย์

วัตถุประสงค์ของการประดิษฐ์นี้เพื่อเตรียมองค์ประกอบของอินดิเคเตอร์เวลาและอุณหภูมิจากสารจำพวกไดอะเซทิลีนที่ผสมกับแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงและสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายอินทรีย์ พร้อมทั้งขึ้นรูปบนพื้นผิวของวัสดุโดยวิธีจุ่มเคลือบ และสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเมื่อฉายรังสียูวี เพื่อเปลี่ยนไดอะเซทิลีนให้เป็นพอลิไดอะเซทิลีนที่มีสีน้ำเงิน เพื่อใช้เป็นตัวบ่งชี้การเปลี่ยนแปลงเวลาตามอุณหภูมิที่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงสีได้อย่างชัดเจนได้ เป็นอินดิเคเตอร์ที่สามารถนำไปทำให้ติดบนพื้นผิวของสินค้า

คำอธิบายรูปโดยย่อ

รูปที่ 1 อินดิเคเตอร์มีพอลิไดอะเซทิลีนเป็นองค์ประกอบ ก) ก่อนฉายแสงอัลตราไวโอเลต ข) หลังฉายแสงอัลตราไวโอเลต

รูปที่ 2 แสดงการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์จากน้ำเงินเป็นแดงเมื่อนำมาไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 วัน

การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

องค์ประกอบอินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิตามการประดิษฐ์นี้ เตรียมขึ้น โดยการผสมไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ ได้แก่ 10,12-pentacosadiynoic acid และ 10,12-tricosadiynoic acid กับสารละลายแอลกอฮอล์สายโซ่ตรง ได้แก่ 1-dodecanol ในอัตราส่วน 5 ถึง 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรและสารลดแรงตึงผิว ได้แก่ Hexadecyltrimethylammonium bromide, Tetradecyltrimethylammonium bromide, และ Dodecyltrimethylammonium bromide ในอัตราส่วน 3 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตรในตัวทำละลายอินทรีย์ ขึ้นอยู่กับช่วงเวลาและอุณหภูมิ การเปลี่ยนสีที่ต้องการ

กรรมวิธีขึ้นรูป สามารถขึ้นรูปโดยวิธีการจุ่มเคลือบเพื่อให้ได้เป็นอินดิเคเตอร์บนพื้นผิวของแข็ง เช่น กระดาษ หลังจากจุ่มกระดาษลงองค์ประกอบที่มีไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์แล้ว ทิ้งให้อินดิเคเตอร์แห้งและสามารถทำให้เกิดการพอลิเมอร์ไรซ์เป็นพอลิไดอะเซทิลีนที่มีสีน้ำเงินได้ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเลต ภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสม

สีของอินดิเคเตอร์ที่ปรากฏบนพื้นผิวสามารถแสดงการเปลี่ยนสีที่เวลาตามอุณหภูมิที่กำหนด (transition time) โดยขึ้นอยู่กับชนิดของมอนอเมอร์ แอลกอฮอล์สายโซ่ตรงและสารลดแรงตึงผิว เช่น

การใช้ไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์เป็น 10,12-tricosadiynoic acid ผสมกับ 1-dodecanol และสารลดแรงตึงผิวสามารถเตรียมให้มีเวลาการเปลี่ยนสีแบบไม่ผันกลับในเวลา 2-4 วัน ณ อุณหภูมิที่กำหนดขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงและสารลดแรงตึงผิว

อินดิเคเตอร์เวลาและอุณหภูมิตามการประดิษฐ์นี้

เมื่อผ่านขั้นตอนการทำให้เกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นพอลิไดอะเซทิลีนตามที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นแล้วนั้น อินดิเคเตอร์สามารถเปลี่ยนสีได้ตามเวลา ณ อุณหภูมิที่กำหนด ดังนั้นจึงสามารถใช้เป็นเครื่องมือแสดงประวัติทางความร้อนหรือเตือนเกี่ยวกับการเก็บรักษาสินค้าภายในตลอดการขนส่งว่าเก็บรักษาในอุณหภูมิที่เหมาะสมอยู่ตลอด โดยขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงและสารลดแรงตึงผิว

ตัวอย่างกรรมวิธีการประดิษฐ์

ตัวอย่างที่ 1 การเตรียมองค์ประกอบของอินดิเคเตอร์

ผสมไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ได้แก่ 10,12-pentacosadiynoic acid และ 10,12-tricosadiynoic acid กับสารละลายแอลกอฮอล์สายโซ่ตรง ได้แก่ 1-dodecanol ในอัตราส่วน 5 ถึง 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและสารลดแรงตึงผิว ได้แก่ Hexadecyltrimethylammonium bromide, Tetradecyltrimethylammonium bromide, และ Dodecyltrimethylammonium bromide ในอัตราส่วน 3 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในตัวทำละลายอินทรีย์

ตัวอย่างที่ 2 การขึ้นรูปอินดิเคเตอร์บนพื้นผิววัสดุ

ขึ้นรูปโดยวิธีการจุ่มเคลือบเพื่อให้ได้เป็นอินดิเคเตอร์บนพื้นผิวของแข็ง เช่น กระจก หลังจากจุ่มกระจกลงองค์ประกอบที่มีไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์แล้ว ทิ้งให้อินดิเคเตอร์แห้งและสามารถทำให้เกิดการพอลิเมอร์ไรซ์เป็นพอลิไดอะเซทิลีนที่มีสีน้ำเงินได้ด้วยการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสม

วิธีการในการประดิษฐ์ที่ดีที่สุด

ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ การเปิดเผยการประดิษฐ์โดยสมบูรณ์

บทสรุปการประดิษฐ์

การประดิษฐ์นี้เกี่ยวข้องกับอินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิจากสารจำพวกไดอะเซทีลิน ได้แก่ 10, 12-pentacosadiynoic acid และ 10, 12-tricosadiynoic acid ผสมกับแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงและสารลดแรงตึงผิวในตัวทำละลายอินทรีย์ โดยองค์ประกอบดังกล่าวจะถูกขึ้นรูปบนพื้นผิวของวัสดุของแข็งและระเหยตัวทำละลายในที่มีด ซึ่งอินดิเคเตอร์สามารถทำให้เกิดเป็นสีน้ำเงินได้โดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยแสงภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสม และแสดงสมบัติการเปลี่ยนสีเป็นสีแดงได้ตามเวลาเมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนด อินดิเคเตอร์ดังกล่าวจึงมีประโยชน์ในการแสดงประวัติทางความร้อนและการเก็บรักษาในอุณหภูมิที่เหมาะสมตลอดเวลาตั้งแต่สถานที่ผลิตจนถึงจุดจำหน่าย

ข้อถ้อยสิทธิ

1. องค์ประกอบอินดิเคเตอร์ตรวจวัดเวลาและอุณหภูมิ ที่ประกอบด้วย

-สารให้สี ที่เลือกได้จากไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ ที่ประกอบด้วย 10,12-pentacosadiynoic acid และ 10,12-tricosadiynoic acid

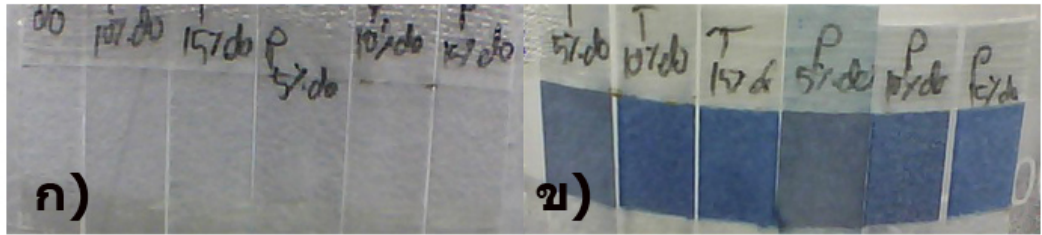
-แอลกอฮอล์สายโซ่ตรง ประกอบด้วย 1-dodecanol

-สารลดแรงตึงผิว ประกอบด้วย Hexadecyltrimethylammonium bromide, Tetradecyltrimethylammonium bromide, and Dodecyltrimethylammonium bromide

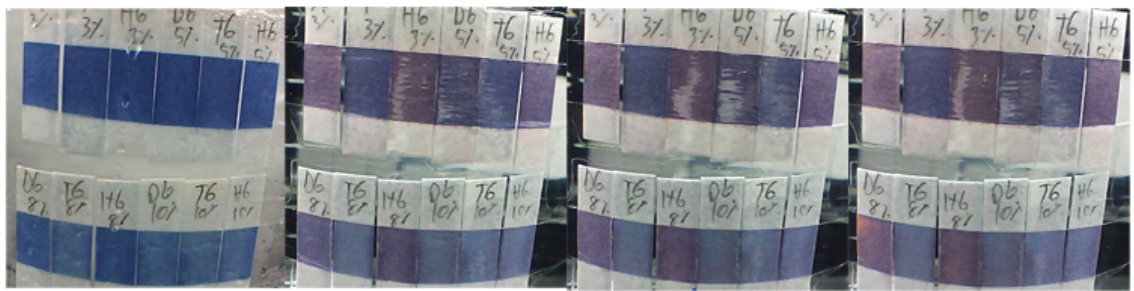
-ตัวทำละลายอินทรีย์ ประกอบด้วย chloroform, tetrahydrofuran

2. องค์ประกอบอินดิเคเตอร์... ตามข้อถ้อยสิทธิ 1 ที่ซึ่ง ปริมาณของไดอะเซทิลีนมอนอเมอร์ดังกล่าว อยู่ในช่วง 5-15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

3. องค์ประกอบอินดิเคเตอร์... ตามข้อถ้อยสิทธิ 1 ที่ซึ่ง ปริมาณของแอลกอฮอล์สายโซ่ตรงดังกล่าว อยู่ในช่วง 3-10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



รูปที่ 1

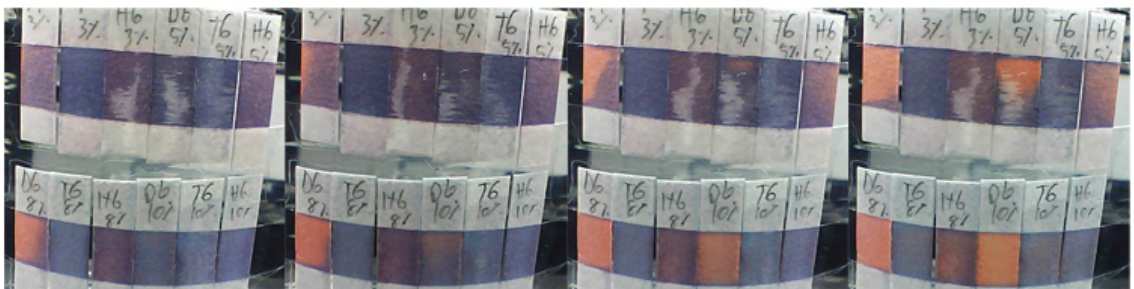


0 วัน

1 วัน

2 วัน

3 วัน



4 วัน

5 วัน

6 วัน

7 วัน

รูปที่ 2

VITAE

Natdanai Suta was born on January 5th, 1987 in Ubon Ratchathani, Thailand. He received a Bachelor's Degree of Engineering, majoring in Petrochemical and Polymeric materials from Faculty of Engineering and industrial technology, Silpakorn University in 2009. In the same year, he has been a graduate student studying Petrochemistry and Polymer Science as his major course from Faculty of Science, Chulalongkorn University and completed the program in academic year of 2012.

His present address is 260 M.5, Nongkrog, Maung, Sisaket, Thailand 33000.