

**PROCESS AND MORPHOLOGY RELATIONSHIP OF POLYSTYRENE
GRAFTED WITH BIOCOMPATIBLE POLYMER ELECTROSPUN
NANOFIBERS**

Pornsuda Homraruen

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole

2006

ISBN 974-9937-99-6

Thesis Title: Process and Morphology Relationship of Polystyrene Grafted with Biocompatible Polymer Electrospun Nanofibers
By: Pornsuda Homraruen
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan
Asst. Prof. Manit Nithitanakul

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

R. Man
.....
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

M. Nithitanakul
.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

Hathaikan Manuspiya
.....
(Dr. Hathaikan Manuspiya)

R. Ratthapol
.....
(Dr. Ratthapol Rangkupan)

ABSTRACT

4772019063: Polymer Science Program

Pornsuda Homrarueng: Process and Morphology Relationship of Polystyrene Grafted with Biocompatible Polymer Electrospun Nanofibers.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, Asst. Prof. Manit Nithitanakul 64 pp. ISBN 974-9937-99-6

Keywords: Electrospinning Process/Nanofibers/Polystyrene/Biocompatible polymer

Electrospinning is a successful process for the production of ultrafine fibers. This process can be used to produce a non-woven membrane composed of electrospun fibers with diameters in the sub-micron range. The resulting material has a high surface area to volume ratio and a high length to diameter ratio which are properties well suited to a variety of applications e.g., filtration membranes, wound dressing scaffolds and drug delivery devices. In this research, the effects of system and processing parameters, including concentration, applied voltage and salt addition on the morphology of the polystyrene grafted with poly(ϵ -caprolactone) and polystyrene grafted with poly(ϵ -caprolactam) electrospun nanofibers were studied. Scanning electron microscopy was used to observe the morphology and fiber diameter of the fibers. From the study, appropriate conditions for electrospinning of PS-g-PCL and PS-g-Nylon were obtained. The average fiber diameter was between 490 nm and 6300 nm. At high concentration and applied voltage the fiber exhibit smooth and less-bead structure but fiber diameter becomes larger. Moreover, after adding a small amount of NaCl, the spinnability of the fiber was improved.

บทคัดย่อ

พรสุภา หอมระรื่น: ความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการและสัณฐานวิทยาของเส้นใยนาโน จากกระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตย์ของกราฟโคพอลิเมอร์พอลิสไตรีนกับพอลิเมอร์ชีวภาพ (Process and morphology relationship of polystyrene grafted with biocompatible electrospun nanofibers) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. รัตนาวรรณ มกรพันธุ์ และ ผศ.ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล 64 หน้า ISBN 974-9937-99-6

กระบวนการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตย์เป็นกระบวนการที่ประสบความสำเร็จในการปั่นเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วงต่ำกว่าไมโครเมตร ซึ่งวัสดุที่ได้จะมีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวกับปริมาตรและอัตราส่วนระหว่างความยาวกับเส้นผ่านศูนย์กลางที่สูงมาก ทำให้มีความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายตัวอย่าง เช่น ใช้เป็นวัสดุกรองอนุภาคในอุตสาหกรรมการแยก ใช้ทำโครงสร้างคกแต่งแผล และใช้ทำวัสดุควบคุมการปลดปล่อยยา ในการวิจัยครั้งนี้จะทำการศึกษาผลกระทบของตัวแปรในกระบวนการต่อสัณฐานวิทยาของเส้นใยที่ได้จากการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิตย์ของพอลิสไตรีนกราฟกับพอลิเมอร์ชีวภาพ ซึ่งประกอบด้วย ความเข้มข้นของสารละลาย ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบ การเติมเกลือในสารละลาย กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดใช้ในการศึกษาสัณฐานวิทยาและวัดขนาดเส้นใย โดยจากการศึกษาทำให้พบสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย์ของพอลิสไตรีนกราฟกับพอลิคาโพรแลคโตนและพอลิสไตรีนกราฟกับพอลิคาโพรแลคแคม และได้เส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 490 ถึง 6300 นาโนเมตร โดยพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย และค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบมีค่าสูงขึ้น จะได้เส้นใยที่มีความเรียบและมีลักษณะของปมอยู่น้อย แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางจะมีขนาดใหญ่ขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นยังพบว่า การเติมเกลือลงในสารละลายทำให้ความสามารถในการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย์ของพอลิเมอร์ดีขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium) and Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Research Unit.

The author is deeply indebted to Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan and Asst. Prof. Manit Nithitanakul, thesis advisors, for providing useful recommendations, and encouragement throughout the course of work. All PPC teachers and Ph.D. students are also acknowledged for their creative suggestions and friendly assistance.

Special thanks go to Dr. Ratthapol Rangkupan of the Metallurgy and Material Science Research Institute (MMRI), Chulalongkorn University Petroleum for useful suggestions.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC friends, the author had the most enjoyable time working with all of them. Also, the author is greatly indebted to her family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

| | PAGE |
|--|-------------|
| Title Page | i |
| Abstract (in English) | iii |
| Abstract (in Thai) | iv |
| Acknowledgements | v |
| Table of Contents | vi |
| List of Table | viii |
| List of Figures | ix |
| CHAPTER | |
| I INTRODUCTION | 1 |
| | |
| II LITERATURE REVIEW | 3 |
| | |
| III EXPERIMENTAL | 6 |
| 3.1 Materials | 6 |
| 3.1.1 Reagent | 6 |
| 3.1.2 Starting Polymer | 6 |
| 3.2 Equipment | 6 |
| 3.2.1 FTIR/HATR Spectroscopy | 6 |
| 3.2.2 NMR | 6 |
| 3.2.3 Gel Permeation Chromatography | 6 |
| 3.2.4 Scanning Electron Microscope | 7 |
| 3.2.5 Differential Scanning Calorimetry | 7 |
| 3.2.6 Thermal Gravimetry – Dynamic Temperature Analysis | 7 |
| 3.2.7 X-ray Diffractometer | 7 |

LIST OF TABLE

TABLE

PAGE

CHAPTER IV

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | Molecular weight of polymers from Gel Permeation Chromatography | 32 |
|-----|---|----|

LIST OF FIGURES

| FIGURE | | PAGE |
|-------------------|---|------|
| CHAPTER IV | | |
| 4.1 | FTIR spectrum of ring-acylated polystyrene and 1-hydroxy polystyrene | 25 |
| 4.2 | FTIR spectrum of PS-g-PCL 1:3 | 25 |
| 4.3 | FTIR spectrum of PS-g-PCL 1:10 | 26 |
| 4.4 | FTIR spectrum of PS-g-PCL 1:20 | 26 |
| 4.5 | FTIR spectrum of PS-g-Nylon 1:1 | 27 |
| 4.6 | FTIR spectrum of PS-g-Nylon 1:2 | 27 |
| 4.7 | FTIR spectrum of PS-g-Nylon 1:3 | 28 |
| 4.8 | ¹ H NMR spectrum of ring-propionylated polystyrene | 29 |
| 4.9 | ¹ H NMR spectrum of 1-hydroxy polystyrene | 30 |
| 4.10 | ¹ H NMR spectrum of PS-g-PCL | 31 |
| 4.11 | ¹ H NMR spectrum of PS-g-Nylon | 32 |
| 4.12 | SEM micrographs of PS-g-PCL (1:3) fiber electrospun at 15kV from polymer concentration: (a) 15wt%, (b) 20wt% and (c) 25wt% | 34 |
| 4.13 | SEM micrographs of PS-g-PCL (1:10) fiber electrospun at 15kV from polymer concentration: (a) 20wt%; (b) 25wt% and (c) 30wt% | 35 |
| 4.14 | SEM micrographs of PS-g-PCL (1:20) fiber electrospun at 15kV from polymer concentration: (a) 20wt%; (b) 25wt% and (c) 30wt% | 36 |

| FIGURE | | PAGE |
|-------------------|---|------|
| CHAPTER IV | | |
| 4.15 | SEM micrographs of PS-g-Nylon (1:1) fiber electrospun at 15kV from polymer concentration: (a) 20wt%; (b) 25wt% and (c) 30wt% | 37 |
| 4.16 | SEM micrographs of PS-g-Nylon (1:2) fiber electrospun at 15kV from polymer concentration: (a) 20wt%; (b) 25wt% and (c) 30wt% | 38 |
| 4.17 | SEM micrographs of PS-g-Nylon (1:3) fiber electrospun at 20kV from polymer concentration: (a) 35wt%; (b) 40wt% and (c) 45wt% | 39 |
| 4.18 | SEM micrographs of PS-g-PCL (1:20) fiber electrospun from polymer concentration 25wt% at: (a) 10kV, (b) 15kV, (c) 20Kv and (d) 25kV | 40 |
| 4.19 | SEM micrographs of PS-g-Nylon (1:2) fiber electrospun from polymer concentration 25wt% at: (a) 10kV, (b) 15kV and (c) 20kV | 41 |
| 4.20 | SEM micrographs of PS-g-PCL fiber electrospun at 15kV from polymer concentration 30wt% ratio of PS:PCL (a) 1:3, (b) 1:10 and (c) 1:20 comparing between with and without 0.01M NaCl | 42 |
| 4.21 | SEM micrographs of PS-g-Nylon fiber electrospun at 15kV from polymer concentration 20wt% ratio of PS: ϵ -caprolactam 1:1 comparing between with and without 0.01M NaCl | 43 |
| 4.22 | DSC profiles of as-synthesized PS-g-PCL 1:3 (a) and as-spun PS-g-PCL 1:3 (b) | 44 |

| FIGURE | | PAGE |
|-------------------|--|------|
| CHAPTER IV | | |
| 4.23 | DSC profiles of as-synthesized PS-g-PCL 1:10 (a) and as-spun PS-g-PCL 1:10 (b) | 44 |
| 4.24 | DSC profiles of as-synthesized PS-g-PCL 1:20 (a) and as-spun PS-g-PCL 1:20 (b) | 45 |
| 4.25 | XRD patterns of as-synthesized PS-g-PCL 1:3 (a) and as-spun PS-g-PCL 1:3 (b) | 46 |
| 4.26 | XRD patterns of as-synthesized PS-g-PCL 1:10 (a) and as-spun PS-g-PCL 1:10 (b) | 47 |
| 4.27 | XRD patterns of as-synthesized PS-g-PCL 1:20 (a) and as-spun PS-g-PCL 1:20 (b) | 48 |
| 4.28 | TG-DTA curve of PS-g-PCL at ratio 1:3 | 49 |
| 4.29 | TG-DTA curve of PS-g-PCL at ratio 1:10 | 49 |
| 4.30 | TG-DTA curve of PS-g-PCL at ratio 1:20 | 50 |
| 4.31 | TG-DTA curve of electrospun PS-g-PCL at ratio 1:3, 30wt% at 15 kV | 50 |
| 4.32 | TG-DTA curve of electrospun PS-g-PCL at ratio 1:10, 30wt% at 15 kV | 51 |
| 4.33 | TG-DTA curve of electrospun PS-g-PCL at ratio 1:20, 30wt% at 15 V | 51 |
| 4.34 | TG-DTA curve of PS-g-Nylon at ratio 1:1 | 52 |
| 4.35 | TG-DTA curve of PS-g-Nylon at ratio 1:2 | 52 |
| 4.36 | TG-DTA curve of PS-g-Nylon at ratio 1:3 | 53 |

FIGURE**PAGE****CHAPTER IV**

| | | |
|------|---|----|
| 4.37 | TG-DTA curve of electrospun PS-g-Nylon at ratio 1:1, 30wt% at 15 V | 53 |
| 4.38 | TG-DTA curve of electrospun PS-g-Nylon at ratio 1:2, 30wt% at 15 V | 54 |
| 4.39 | TG-DTA curve of electrospun PS-g-Nylon at ratio 1:3, 30wt% at 15 V | 54 |