POLYSTYRENE GRAFTED WITH BIOCOMPATIBLE POLYMER

Nitibodee Sukjaroen

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
2005

ISBN 974-9937-16-3

Thesis Title:	Polystyrene Grafted with Biocompatible Polymer
By:	Nitibodee Sukjaroen
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

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:

(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

Nantaya Yanumet.

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

ABSTRACT

4372017063: Polymer Science Program
Nitibodee Sukjaroen: Polystyrene grafted with biocompatible polymer
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, 139 pp.
ISBN 974-9937-16-3
Keywords: Grafting-from/ Macroinitiator/ Ring-opening polymerization

Polystyrene, densely grafted with poly(DL-lactide), poly(ε-caprolactone) or poly(ε-caprolactam) in the benzene ring; i.e. PS-g-PLA, PS-g-PCL, and PS-g-Nylon6 respectively, was synthesized by a "grafting-from" method using polystyrene-hydroxylated precursors as macroinitiators for ring-opening polymerization of DL-lactide, ε-caprolactone, and ε-caprolactam. The wt% monomer feed ratios (PS:comonomer) were 1:1, 1:2, 1:3. All synthesized graft copolymers were structurally characterized by ^{1}H and ^{13}C NMR, HATR/FTIR, UV-Vis spectroscopy and GPC. PS-g-PLA had the highest molecular weight followed by PS-g-PCL, and PS-g-Nylon6, respectively. Grafting percentage was studied by ^{1}H NMR, weighing and TGA-DTA. The average grafting length was calculated from ^{1}H NMR results. Furthermore, thermal properties were detected by TG-DTA, DMA and DSC. Solubility of the copolymers in various solvents, water, acetic acid (pH 4), and 0.1 wt% aqueous salt solution was also determined. Higher monomer feed ratio enhanced molecular weight, degradation content, glass transition temperature and melting temperature but lowered the crystallinity and thus the copolymers became softer.

บทคัดย่อ

นิติบดี ศุขเจริญ: การสังเคราะห์พอลิสไตรลีนแบบกราฟด้วยพอลิเมอร์ชีวภาพ (Polystyrene grafted with biocompatible polymer) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 139 หน้า ISBN 974-9937-16-3

การกราฟท์พอลิสไตรลีนด้วย พอลิ ดีแอล-แลคไทด์ หรือ พอลิคาโปแลคโทน หรือ พอลิคาโปรแลคแทม บนวงเบนซีน (ใช้สัญลักษณ์แทนด้วย PS-g-PLA, PS-g-PCL, และ PS-g-Nylon6 ตามลำดับ) สังเคราะห์ด้วยวิธีกราฟติงฟอร์ม โดยใช้พอลิสไตรลีนไฮดรอกซิลเลตเป็นสารตั้งต้นที่มีหมู่ฟังก์ชันพร้อมที่จะก่อให้เกิดการพอลิเมอไรซ์แบบแตกวงของ ดีแอล-แลคไทด์, คาโปรแลคโทน, และ คาโปรแลคแทม ในกระบวนการสังเคราะห์นี้ใช้อัตราส่วนของมอโนเมอร์โดยน้ำหนัก (พอลิสไตรลีน ต่อ โคมอโนเมอร์) ได้แก่ 1 ต่อ 1, 1 ต่อ 2, และ 1 ต่อ 3 ตามลำดับ ^{1}H และ ^{13}C NMR, HATR/FTIR, UV-Vis spectroscopy และ GPC ใช้ในการตรวจสอบและยืนยันโครงสร้างของกราฟโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ จากการวิเคราะห์พบว่า PS-g-PLA ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าน้ำหนักต่อโมเลกุลสูงกว่า PS-g-PCL และ PS-g-Nylon6 ในอัตราส่วนเดียวกัน ตามลำดับ จำนวนการกราฟคิดเป็นร้อยละคำนวณได้จากหลายวิธีด้วยข้อมูลจาก ^{1}H NMR, น้ำหนักที่ชั่งได้จริง, และ TG-DTA ความยาวของสายกราฟพอลิเมอร์คำนวณจากผลของ ^{1}H NMR นอกจากนี้สมบัติทางความร้อนสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่องมือ TG-DTA, DMA , และ DSC ทั้งนี้ยังได้ศึกษาสมบัติการละลายของโคพอลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายหลายชนิด ได้แก่ น้ำ กรดแอซิติก (pH4), และ น้ำเกลือคิดเป็นร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นของมอโนเมอร์ที่ก่อให้เกิดสายกราฟพอลิเมอร์ จะมีผลต่อน้ำหนักโมเลกุล, ปริมาณการสลายตัวของโคพอลิเมอร์, อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว และ อุณหภูมิการหลอมเหลว ทั้งนี้ยังส่งผลต่อการลดลงของปริมาณผลึก ดังนั้นสมบัติทางกายภาพของสารที่แสดงให้เห็น คือ พอลิเมอร์จะอ่อนตัวได้มากขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author gratefully acknowledges for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

The author is deeply indebted to Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, his thesis advisor, for providing useful recommendations, creative comments, and encouragement throughout the course of his work.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all his PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. The author had the most enjoyable time working with all of them. Also, the author is greatly indebted to his parents and his family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

PS	Polystyrene
PS cut	Polystyrene chains were cut by Dicumyl peroxide 0.5% (w/w)
PCL	Poly(ε-caprolactone)
PLA	Poly(DL-lactide)
PS-g-PCL	Polystyrene-graft-poly(ε-caprolactone)
PS-g-PLA	Polystyrene-graft-poly(DL-lactide)
PS-g-Nylon 6	Polystyrene-graft-polycaprolactam
Polymer A	Ring-acylated polystyrene
Polymer B	Polystyrene ring substituted with 1-hydroxypropyl group
Capro11	Polystyrene-graft-poly(ε-caprolactone) in ratio 1 to 1 (PS: ε-caprolactone)
Capro12	Polystyrene-graft-poly(ε-caprolactone) in ratio 1 to 2 (PS: ε-caprolactone)
Capro13	Polystyrene-graft-poly(ε-caprolactone) in ratio 1 to 3 (PS: ε-caprolactone)
Lactide11	Polystyrene-graft-poly(DL-lactide) in ratio 1 to 1 (PS: DL-lactide)
Lactide12	Polystyrene-graft-poly(DL-lactide) in ratio 1 to 2 (PS: DL-lactide)
Lactide13	Polystyrene-graft-poly(DL-lactide) in ratio 1 to 3 (PS: DL-lactide)
Nylon11	Polystyrene-graft-polycaprolactam in ratio 1 to 1 (PS: caprolactam)
Nylon12	Polystyrene-graft-polycaprolactam in ratio 1 to 2 (PS: caprolactam)
Nylon13	Polystyrene-graft-polycaprolactam in ratio 1 to 3 (PS: caprolactam)
D.S.	Degree substituted

T_d	Decomposition temperature
T_g	Glass transition temperature
T_m	Melting temperature
ΔH_m	Melting enthalpy (Heat of fusion)
ΔH_d	Degradation enthalpy (Heat of degradation)
ΔH	Enthalpy
ΔS	Entropy