IMPROVED LOADING OF HYDROPHOBIC MOLECULES IN POLYELECTROLYTE MULTILAYERS THIN FILMS USING THE LAYER-BY-LAYER SURFACE MODIFICATION

Rateeya Saikaew

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 Michican, The University of Okahoma,
and Case Western Reserve University
2014

I 28370545 ว70004

Thesis Title:	Improved Loading of Hydrophobic Molecules in Polyelectrolyte Multilayers Thin Films using the Layer-by-Layer Surface Modification
By:	Rateeya Saikaew
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Dr. Stephan Thierry Dubas

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

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....
(Dr. Stephan Thierry Dubas)

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

.....
(Assoc. Prof. Manop Panapoy)

ABSTRACT

5572019063: Polymer Science Program
Rateeya Saikaew: Improved Loading of Hydrophobic Molecules in Polyelectrolyte Multilayers Thin Films using the Layer-by-Layer Surface Modification
Thesis Advisor: Dr. Stephan Thierry Dubas 70 pp.
Keywords: Polyelectrolyte multilayer/ Layer-by-layer/ Curcumin/ Surfactant

Polyeleetrolyte multilayers (PEM) thin films fabricated using the Layer-by-Layer (LbL) technique can provide nanostructure coating for improve the loading of hydrophobic molecules. In this work, the films prepared by alternative layers of cationic poly(diallydimethylammonium chloride) (PDADMAC) and anionic poly(sodium 4-styrene-sulfonate) (PSS) were loaded with 1,7-bis-(4-hydroxy-3-methoxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadiene-2,5-dione (curcumin, CUR) which is beneficial compound in medical applications and used here as a hydrophobic drug. The effects of temperature and water/ethanol composition on the loading of CUR into PEM films were characterized by Atomic force microscopy (AFM) and Ellipsometry although the amount of CUR in the films was measured by UV-visible spectroscopy. Then modified the films by using cetrimethylammonium bromide (CTAB) or sodium dodecyl sulphate (SDS) surfactants to improve the solubility and stability of CUR. The results show that the loading of CUR in PEM films can be controlled by solvent composition driven by solid-liquid partitioning mechanism. The loading was decreased with increasing temperature owing to the rising solubility of CUR. Furthermore, the surfactants modification of PEM film was found to increase the final loading of CUR in the film.

บทคัดย่อ

รฒียา ทรายแก้ว : การเพิ่มประสิทธิภาพการบรรจุโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำลงในชั้นฟิล์มบางพอลิอิเล็กโทรไลต์โดยการปรับสภาพพื้นผิวด้วยเทคนิค Layer-by-Layer (Improved Loading of Hydrophobic Molecules in Polyelectrolyte Multilayers Thin Films using the Layer-by-Layer Surface Modification) อาจารย์ที่ปรึกษา : ดร. สเตฟาน ดูบาส 70 หน้า

การสร้างชั้นฟิล์มบางระดับนาโนเมตรด้วยเทคนิค Layer-by-Layer (LbL) เพื่อศึกษาการบรรจุโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ลงบนพื้นผิวของวัสดุโดยตรง ในงานวิจัยนี้ฟิล์มบางพอลิอิเล็กโทรไลต์ถูกสร้างจากชั้นพอลิเมอร์ poly(diallydimethylammonium chloride) (PDADMAC) สลับกับชั้นพอลิเมอร์ poly(sodium 4-styrene-sulfonate) (PSS) แล้วบรรจุด้วย 1,7-bis-(4-hydroxy-3-methoxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadiene-2,5-dione (Curcumin, เคอร์คูมิน) ซึ่งเป็นสารที่มีประโยชน์ในทางการแพทย์และใช้เป็นตัวแทนของโมเลกุลที่ไม่ชอบน้ำ การศึกษาผลของอุณหภูมิและปริมาณสัดส่วนของน้ำต่อเอทานอลในสารละลาย ต่อประสิทธิภาพในการบรรจุเคอร์คูมินลงในชั้นฟิล์มด้วยเทคนิค Atomic force microscopy (AFM) และ Ellipsometry รวมทั้ง UV-visible spectroscopy เพื่อวัดปริมาณของเคอร์คูมินที่ถูกบรรจุในชั้นฟิล์ม จากการทดลองพบว่าการบรรจุเคอร์คูมินลงในชั้นฟิล์มเมื่อเพิ่มสัดส่วนของน้ำต่อเอทานอลในสารละลาย ถูกควบคุมโดยกลไก solid-liquid partitioning และการบรรจุเคอร์คูมินในชั้นฟิล์มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เนื่องจากความสามารถในการละลายของเคอร์คูมินในตัวทำละลายเพิ่มมากขึ้น จากนั้นปรับสภาพพื้นผิวของฟิล์มด้วยสารลดแรงตึงผิว cetrimethylammonium bromide (CTAB) หรือ sodium dodecyl sulphate (SDS) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการบรรจุเคอร์คูมินลงในฟิล์มบาง หลังจากการปรับสภาพพื้นผิวของฟิล์มด้วยสารลดแรงตึงผิว พบว่าสามารถเพิ่มปริมาณการบรรจุเคอร์คูมินลงใช้ฟิล์มบางได้มากขึ้นถึงสองเท่าเทียบกับก่อนการปรับสภาพ

ACKNOWLEDGEMENTS

The author grateful for the scholarship of the thesis work provided by the Development and Promotion of Science and Technology Talent Project (DPST) jointly admisthered by the Ministry of Science and Technology, the Ministry of Education, and the Institute for the Promotion of Teching Science and Technology (IPST).

This thesis work has partially been supported by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand, the Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, thorugh its program of Center of Excellecne Network.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
	List of Schemes	xiii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW**	3
III	**METHODOLOGY**	15
	3.1 Materials	15
	3.1.1 Chemicals	15
	3.1.2 Solvents	15
	3.2 Equipment	16
	3.3 Experimental Procedures	17
	3.3.1 Parameter Controlling the Loading of Curcumin into PEM	17
	3.3.2 Temperature Mediated Loading of Curcumin in PEM	19
	3.3.3 Surfactant Modification of PEM	20

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	22
	4.1 Parameter Controlling the Loading into PEM	22
	4.1.1 Effect of the Number of Layers on the Thickness of PEM	22
	4.1.2 Effect of Polymer Type on the Final Dipped on PEM	25
	4.1.3 Effect of Solvent Type on the Loaded of Curcumin into PEM	28
	4.2 Temperature Mediated Loading of Curcumin in PEM Films	30
	4.2.1 Effect of Water:ethanol Solvent Composition at Increasing Temperature	30
	4.2.2 Effect of Loading Time at Increasing Temperature	32
	4.3 Surfactant Modification of PEM	33
	4.3.1 Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)	33
	4.3.2 Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)	35
	4.3.3 Characterication of SDS Modification PEM Thin Film	36
V	**CONCLUTION**	41
	REFERENCES	42

CHAPTER **PAGE**

Appendix A	Absorbance Spectra with Increasing the Number of Layer of 10mM PDADMAC/PSS Contain 1M NaCl from UV-vis Spectrometer	45
Appendix B	The Increasing of Thickness of 10mM PDADMAC/PSS Contain 1M NaCl when Increase the Number of Layer from Ellipsometry	47
Appendix C	The Contact Angle of 10mM PDADMAC/PSS Contain 1M NaCl when Increase the Number of Layer	49
Appendix D	Absorbance Spectra of PEM when using Different Solvent Type on the Final Loading Curcumin into PEM from UV-Vis Spectrometer	50
Appendix E	Absorbance Spectra of the Final Amount of Curcumin Loaded into PEM by Various Temperature and Solvent Composition from UV-Vis Spectrometer	52
Appendix F	Absorbance Spectra of the Final Amount of Curcumin Loaded into PEM after Surfactant Modification from UV-Vis Spectrometer	65
Appendix G	AFM Images and Characterization Data of PEM Surface Modification by SDS Surfactant	67
CURRICULUM VITAE		70