STUDY ON SOLUTION PROPERTIES OF HEXANOYL CHITOSAN AND EFFECT OF SOLVENT ON ITS BLEND FILMS AND ELECTROSPUN FIBERS

Manisara Peesan

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2005

ISBN 974-965-180-4

Thesis Title: Study on Solution Properties of Hexanoyl Chitosan and Effect of Solvent on Its Blend Films and Electrospun Fibers

By: Manisara Peesan

Program: Polymer Science

Thesis Advisors: Assist. Prof. Ratana Rujiravanit

Prof. John Blackwell

Assist. Prof. Pitt Supaphol

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

.... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.... (Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

.... (Assist. Prof. Ratana Rujiravanit)

.... (Prof. John Blackwell)

.... (Assist. Prof. Pitt Supaphol)

.... (Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

.... (Assist. Prof. Jatuphorn Wootthikanokkhan)

ABSTRACT

4392002063: Polymer Science Program
Manisara Peesan: Study on Solution Preperties of Hexanoyl Chitosan and Effect of Solvent on Its Blend Films and Electrospun Fibers
Thesis Advisors: Assist. Prof. Ratana Rujiravanit, Prof. John Blackwell and Assist. Prof. Pitt Supaphol 173 pp.
ISBN 974-965-180-4
Keywords: Chitosan/ Hexanoyl Chitosan/ Polylactide/ Solution Properties/ Viscosity/ Dynamic Light Scattering/ Surface Tension/ Polymer Blend/ Solvent Effect/ Electospining

To obtain the organic solvent-soluble chitosan derivative, hexanoyl chitosan (H-chitosan) was synthesized by repeatedly reacting chitosan with hexanoyl chloride in the mixture of anhydrous pyridine and chloroform. H-chitosan was dissolved in selective organic solvents such as chloroform, dichloromethane and tetrahydrofuran in order to study the effect of solvent type on hexanoyl chitosan solution properties. The solution properties of hexanoyl chitosan were determined by dilute solution viscometry, dynamic light scattering, and surface tension technique. In addition, blend of of hexanoyl chitosan (H-chitosan) and polylactide (PLA) were fabricated to two forms, films and nanofibers, by solution-casting and electrospinning, respectively. In case of blend films, the effects of blend composition and casting solvent (chloroform, dichloromethane, or tetrahydrofuran) on miscibility, morphology, thermal properties, and mechanical properties were investigated. In case of electrospun fibers, the as-spun fibers of H-chitosan appeared to be flat with ribbon-like morphology, while the as-spun PLA fibers appeared to be circular in cross-section with a regular pore structure on their surface. Morphology of H-chitosan/PLA blend fibers was varied depending on solvent type and blend ratio.

บทคัดย่อ

มณิศรา ปีสาร : การศึกษาสมบัติของสารละลายเฮกซะโนอิลไคโตซานและผลของตัวทำละลายต่อแผ่นฟิล์มและเส้นใยผสมของเฮกซะโนอิลไคโตซาน (Study on Solution Properties of Hexanoyl Chitosan and Effect of Solvent on Its Blend Films and Electrospun Fibers) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. รัตนา รุจิรวนิช ผศ. ดร. พิชญ์ ศุภผล และศ. จอห์น แบลคเวลล์ 173 หน้า ISBN 974-965-180-4

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมเฮกซะโนอิลไคโตซาน โดยการทำปฏิกิริยาของไคโตซานกับเฮกซะโนอิลคลอไรด์ จากการศึกษาพบว่าเฮกซะโนอิลไคโตซานที่เตรียมได้สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่นคลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทนและเตตราไฮโดรฟูแรน่ เนื่องจากสมบัติในด้านการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ของเฮกซะโนอิลไคโตซาน ทำให้มีความน่าสนใจในการศึกษาสมบัติของสารละลายเฮกซะโนอิลไคโตซานในตัวทำละลายอินทรีย์ต่างๆ เช่น คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทนและเตตราไฮโดรฟูแรน โดยใช้เทคนิคต่างๆ ในการวิเคราะห์คือการวัดความหนืดของสารละลายเจือจาง (Dilute Solution Viscometry) การวัดการกระเจิงของแสงแบบไดนามิกส์ (Dynamic Light Scattering) และการวัดแรงตึงผิวของสารละลาย (Surface Tension) นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาพอลิเมอร์ผสมของเฮกซะโนอิลไคโตซานกับพอลิแลคไทด์โดยการขึ้นรูปสองแบบคือ การขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม โดยวิธีเทสารละลายลงในแม่แบบ (Solvent Casting) และการขึ้นรูปเป็นเส้นใยระดับนาโนเมตรโดยวิธีการปั่นด้วยไฟฟ้าสถิต (Electrospinning) โดยมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาผลของปริมาณเฮกซะโนอิลไคโตซานและชนิดของตัวทำละลายที่มีต่อสมบัติต่างๆของแผ่นฟิล์มและเส้นใยระดับนาโนเมตรของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเฮกซะโนอิลไคโตซานกับพอลิแลคไทด์ ที่เตรียมได้จากการละลายในคลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทนหรือเตตราไฮโดรฟูแรน โดยการเปรียบเทียบสมบัติทางความร้อน สมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางเคมี โครงสร้างทางจุลภาค โครงสร้างทางผลึก และสมบัติทางกล

ACKNOWLEDGEMENTS

Fist and foremost, I would like to thank Assistant Professor Ratana Rujiravanit and Assistant Professor Pitt Supaphol, my advisors, for their kind advice, valuable guidance, recommendations, suggestion, and see my attention while I study Ph.D. in PPC. I would like to thank Professor John Blackwell for all of his kindness in giving me knowledge in biopolymer field.

I would like to give Associate Professor Anuvat Sirivat a special thank for his kindness in training how to use the dynamic light scaterring and giving valuable suggestions and comments on the practicality of this work. I would like to thank the Petroleum and Petrochemical Technology Consortium (through a governmental load from the Asian Development Bank (ADB)), Development Grants for New Faculty/Researchers and Ratchadapisakesompoch Fund, Chulalongkorn University for partial finacial support.

I am also very grateful to Associate Professor Anuvat Sirivat and Assistant Professor Jatuphorn Wootthikanokkhan for being my thesis committee. Their suggestions and comments are very valuable for me and this work.

I also wish to express my sincere gratitude to the Office of Commission for Higher Education, Ministry of Education for scholarship to study Ph.D. I would like to thank Associate Professor Kunchana Bunyakiat and Associate Professor Nantaya Yanumet for allowing me to study in Ph.D program at PPC.

My thanks are also due to the technical assistance C.P.O. Poon Arjpru who does maintenance lab instrument. I would like to thank to Mr. Wutti Techakasembundit and Mettler-Toledo (Thailand) Limited for their kind support of Mettler DSC 822e/400 used in this study.

Last and most of all, I am indebted to my family, my friends, seniors and juniors in PPC for their tender love, care and endless encouragement which has enable me to achieve success in my postgraduate education. This success is as much their success as mine.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE		PAGE

CHAPTER VII

CHAPTER VIII

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

μl	Microliter
μm	Micrometer
^{1}H-NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
Al	Aluminium
$C_6H_5CH_3$	Toluene
C_6H_6	Benzene
$CDCl_3$	Deuterium Chloroform
CH_2Cl_2	Dichloromethane
$CH_3(CH_2)_4COCl$	Hexanoyl Chloride
CH_3COOH	Acetic Acid
CH_3COONa	Sodium Acetate
$CHCl_3$	Chloroform
cm	Centimeter
cP	Centipoint
CS_2	Carbon Disulfide
DC	Direct Current
DD	Degree of Deacetylation
deg	Degree
dl	Deciliter
DMAc	Dimethylacetamide
DMF	*N,N*-dimethyformamide
DMSO	Dimethylsiloxane
DS	Degree of Substitution
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
g	Gram
h	Hour
H-chitosan	Hexanoyl Chitosan
HCl	Hydrochloric Acid

He	Herium
J	Joule
KBr	Potassium Bromide
kV	Kilovolt
LiCl	Lithium Chloride
M	Molar
mg	Milligram
MHz	Megahertz
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimole
mN	Millinewton
N	Newton
$NaBH_4$	Sodium Borohydride
NaOH	Sodium Hydroxide
nm	Nanometer
NR	Natural Rubber
P(DLLA-GA)	Poly(DL-lactide-co-glycolide)
PEO	Poly(ethylene oxide)
PEVA	Poly(ethylene-co-vinyl acetate)
PLA	Polylactide
PLLA	Poly(L-lactide)
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PS	Polystyrene
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PVA	Poly(vinyl acetate)
PVME	Poly(vinyl methyl ether)
PVOH	Poly(vinyl alcohol)
sec	Second
SEM	Scanning Electron Microscope
TGA	Thermal Gravimetric Analysis

THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilane
w/v	Weight by Volume
w/w	Weight by Weight
WAXD	Wide-angle X-ray Diffraction
XRD	X-ray Diffraction Spectroscopy
Zn-Se	Zinc Selenide

List of Symbols

$\overline{M}_{\upsilon}$	Viscosity-average Molecular Weight
θ	Scattering Angle of Incident Light
λ	Wavelength of Incident Light
β	Coherence factor
δ	Hildebrand Solubility Parameter
$\Gamma(q)$	Decay Rate
ζ_{I}	Hydrodynamic Friction Coefficient
χ_{c}	Apparent Degree of Crystallinity
ΔH_{f}	Area under the Melting Endotherm
ΔH_{f}^{0}	Equilibrium Enthalpy of Fusion for PLA
η_{o}	Solvent Viscosity
η_{red}	Reduced Viscosity
η_{rel}	Relative Viscosity
η_{sp}	Specific Viscosity
ν_{sp}	Reciprocal of Density of Polymer
$[\eta]$	Intrinsic Viscosity
a	Mark-Houwink Exponent
A_2	Second Virial Coefficient
C	Concentration in g/100 ml
D_{cm}	Diffusion Coefficient of the Particle's Center of Mass
D_{o}	Diffusion Coefficient at Iinfinite Dilution
$I(\tau,0)$	Scattering Intensity
K	Mark-Houwink Constant
k_B	Boltzmann Constant
k_D	First-order Concentration Coefficient
M	Molecular Weight of Polymer
n_o	Refractive Index
^{o}C	Degree Celcius

q	Wavevector
R_H	Hydrodynamic Radius
T	Absolute Temperature
t	Running Time of Sample Solution
T_b	Boiling Point Temperature
T_d	Thermal Decomposition Temperature
T_g	Glass Transition Temperature
T_{mh}	High-temperature Melting Endotherm
T_{ml}	Low-temperature Melting Endotherm
t_s	Running Time of Solvent
w_{PLA}	Weight Fraction of PLA in the Sample
wt.%	Percent by Weight