DEVELOPMENT OF POLY(P-PHENYLENE VINYLENE) FOR ACTUATOR AND CONTROLLED DRUG DELIVERY APPLICATION

Sumonman Niamlang

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,
Case Western Reserve University
2008

Thesis Title:	Development of Poly(p-phenylene vinylene) for Actuator and Controlled Drug Delivery Applications
By:	Sumonman Niamlang
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Anuvat Sirivat

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

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

Thesis Committee:

....
(Asst. Prof. Dr. Pomthong Malakul) (Assoc. Prof. Dr. Anuvat Sirivat)

....
(Assoc. Prof. Dr. Pitt Supaphol) (Assoc. Prof. Dr. Ratana Rujiravanit)

.....
(Asst. Prof. Dr. Ladawan Wannatong)

ABSTRACT

4682003063: Polymer Science Program
Sumonman Niamlang: Development of Poly(p-phenylene vinylene) for Actuator and Controlled Drug Delivery Applications
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, pp.173
Keywords: Poly(p-phenylene vinylene)/Conductive polymer/Actuator/ Electromechanical properties/Controlled drug delivery/Diffusion coefficient

This study evaluated and characterized the use of poly(p-phenylene vinylene) (PPV) as the electroactive polymer and in the controlled drug delivery application. Polydimethylsiloxane (PDMS) gel and PPV/PDMS blends were prepared and investigated as an electroactive polymer. The storage modulus, G′, of PDMS gel increases linearly with crosslink density but nonlinearly with electric field. The gel with the crosslink ratio of 0.01 possesses the highest G′ sensitivity of 41% at 2 kV/mm. For PPV/PDMS blends, the storage modulus, G', of each blends is higher than that of the purely crosslinked PDMS, due to PPV particles acting as a filler in the matrix. On application of an electric field of 2 kV/mm, the storage modulus response, G′, increases between 7-50%, depending on PPV volume fraction. The stress generated is caused by the induced polarized PPV particles leading to interparticle interactions. Salicylic acid-loaded polyacrylamide hydrogels, SA-loaded PAAM, and salicylic acid-doped poly(phenylene vinylene)/polyacrylamide hydrogels, SA-doped PPV/PAAM were prepared and investigated as the controlled drug delivery device. The apparent diffusion coefficient, D_{app} of SA-doped PPV/ PAAM is higher than that of the SA-loaded PAAM, and increases with increasing electric field strength due to the combined mechanisms: the expansion of PPV chains inside the hydrogel; the reduction reaction under a negative potential driving the anionic SA through the PAAM matrix; and the electroporation of the matrix pore. Thus, the presences of the conductive polymer and applied electric field can be combined to control the drug release rate at an optimal desired level.

บทคัดย่อ

สุมนมาลย์ เนียมหลาง : การพัฒนาพอลิเมอร์นำไฟฟ้าพอลิพาราฟีนิลีนิไวนิลีนสำหรับประยุกต์เป็นแอกชูเอเตอร์และวัสดุควบคุมการปลดปล่อยยา (Development of Poly(p-phenylene vinylene) for Actuator and Controlled Drug Delivery Applications) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 173 หน้า

ในงานวิจัยนี้ อนุภาคพอลิพาราฟีนิลีนไวนิลีน ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อพัฒนาเป็นแอคทูเอเตอร์และวัสดุควบคุมการปลดปล่อยยา ยางพอลิไดเมทิลไซลอกเซนและยางผสมระหว่างพอลิไดเมทิลไซลอกเซนกับพอลิพาราฟีนิลีนไวนิลีนถูกเตรียมขึ้นเพื่อศึกษาคุณสมบัติการตอบสนองภายใต้กระแสฟ้า โดยค่าสตอเรจมอดูรัสของยางพอลิไดเมทิลไซลอกเซนเพิ่มโดยมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนร่างแห แต่มีความสัมพันธ์แบบไม่เป็นเส้นตรงกับการเพิ่มขึ้นของความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่าย และที่อัตราส่วนร่างแห 0.01 นั้น ยางพอลิไดเมทิลไซลอกเซนแสดงการตอบสนองทางไฟฟ้ามากที่สุดถึง 41% เมื่อจ่ายไฟที่มีความต่างศักยไฟฟ้า 2 กิโลโวลต์/มิลลิเมตร การที่ระบบยางผสมระหว่างพอลิไดเมทิลไซลอกเซนและพอลิพาราฟีนิลีนไวนิลีนมีค่าสตอเรจมอดูลัสมากกว่ายางพอลิไดเมทิลไซลอกเซนบริสุทธิ์นั้นเนื่องมาจากอนุภาคพอลิพาราฟีนิลีนไวนิลีนนั้นทำหน้าที่เหมือนสารเติมแต่งเพิ่มความแข็งแรงในระบบยางผสม นอกจากนั้นเมื่อจ่ายไฟที่ความต่างศักย์ 2 กิโลโวลต์/มิลลิเมตร ระบบยางผสมมีการเพิ่มขึ้นของสตอเรจมอดูลัสระหว่าง 7-50% ขึ้นอยู่กับปริมาณอนุภาคพอลิพาราฟีนิลีนไวนิลีนที่เติมลงไป การเพิ่มขึ้นของค่าสตอเรจมอดูลัสเมื่อมีการจ่ายไฟให้กับระบบนั้นน่าจะเกิดจากการที่อนุภาคถูกเหนี่ยวนำภายใต้กระแสไฟฟ้าและทำปฏิกิริยาดึงดูดซึ่งกันและกันระหว่างอนุภาค นอกจากนี้พอลิมพาราฟีนิลีนไวนิลีนได้ถูกเตรียมและผสมกับพอลิอะคริลาไมด์เพื่อพัฒนาเพื่อเป็นวัสดุปลดปล่อยยาซาลิไซลิกภายใต้การควบคุมโดยไฟฟ้า จากการทดลองการปลดปล่อยยาพบว่า ค่าคงที่การแพร่ของยาซาลิไซลิกจากระบบผสมระหว่างพอลิพาราฟีนิลีนไวนิลีนและพอลิอะคริลาไมด์มากกว่าพอลิอะคริลาไมด์บริสุทธิ์ เนื่องมาจากสามปัจจัย คือ ระบบที่มีพอลิพาราฟีลีลีนไวนิลีนจะเกิดปฏิกิริยารีดัคชันเมื่อมีการจ่ายไฟลงไปในระบบ, ช่องในพอลิอะคริลาไมด์จะขยายตัวเมื่อมีการจ่ายไฟ, และ กระแสไฟฟ้าจะช่วยผลักให้ยาซึ่งมีความเป็นขั้วลบออกมาจากพอลิอะคริลาไมด์ ดังนั้นเราสามารถสรุปได้ว่าการที่มีสารนำไฟฟ้าและการจ่ายไฟลงไปจะสามารถช่วยควบคุมการปลดปล่อยยาในระดับที่ต้องการอย่างเหมาะสม

ACKNOWLEDGEMENTS

Appreciation is expressed to those who have made contributions to this dissertation. First the author gratefully acknowledges her advisors, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat from The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and Prof. Alexander M. Jamieson from Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University, for giving her the opportunity to be in the interesting avenue of research, their attention to the development of this work, invaluable knowledge, meaningful guidance, tolerance, and their encouragement all along the way.

She gratefully acknowledges all faculty members and staffs at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their knowledge and assistances.

Assist. Prof. Pomthong Malakul, Assoc. Prof. Rattana Rujiravanit and, Dr. Laddawan Wannathong are further acknowledged for being her dissertation committee, making comments, and their helpful ideas and suggestion.

She wishes to express her deep gratitude to her family for their unconditional love, continual encouragement, understanding, and for being her limitless inspiration source during all these years she has spent for her PhD study.

She owes her special thanks to all of her teachers in her life for giving her knowledge and supports. She is thankful for the contributions, wonderful friendship, liveliness, and supports from her friends and the other members of her research groups.

This work would not be carried out successfully without financial supports provided by the Thailand Research Fund (the RGJ grant no. PHD/022/2546), the Conductive and Electroactive Polymer Research Unit, KFAS of Chulalongkorn university, Thai Royal Government (Budget of Fiscal Year 2551), the Petroleun and Petrochemical and Advanced Materials consortium, and the Petroleum and petrochemical college, chulalongkorn University.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VII

ABBREVIATION

ER	Electrorheology
DC	Direct current
AC	Alternate current
PPV	Poly (p-phenylene vinylene)
PAAM	Polyacrylamide
PDMS	Polydimethylsiloxane
FT-IR	Fourier transform infrared spectrometer
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectrometer
TGA	Thermogravimetric analysis
SA	Salicylic acid
SEM	Scanning electron microscopy

LIST OF SYMBOL

E_o	applied electric field strength
G'	storage modulus (Pa/s)
G''	loss modulus (Pa/s)
t_{ind}	induction time
t_{rec}	recovery time
ϕ	volume fraction
α	scailing exponent
γ	scailing exponent
σ	electrical conductivity
R	resistant
t	disk thickness
K	geometric correction fractor
β	relative polarizability
K_f	dielectric permittivity of medium
η^*	complex oscillatory steady shear viscosity
ω	frequency
F_D	dielectrophoresis force
F_d	elastic deflection force
N_c	mole of crosslinker
N_m	mole of monomer
v_1	the molar volume of solvent (M_w/density)
w_o	the original polymer weight
w_s	the swollen polymer weight
χ	the polymer-solvent interaction parameter
R	the universal gas constant, 8.29 N_m/mol.K,
δ	the solubility parameter
ν	number density of strands
D_{app}	diffusion Coefficient
m_t	amount of drug release at time t

ξ mesh size

ξe electrical mesh size

M_c molecular weight between crosslinks

M_n the number-average molecular weight of the polymer before crosslinking

$\bar{v}$ the specific volume of PAAM (0.741 mL/g), and

$\bar{V}_1$ the molar volume of water (18.1 mL/mol).

$v_{2,r}$ the polymer volume fraction in the gel in the relaxed state

$v_{2,s}$ the polymer volume fraction in the gel in the swollen state

M_t the amount of drug released from a hydrogel at time t

M_∞ the total amount of drug released

n the diffusion scaling exponent, determining the dependence of the release rate on time that can be related to the drug transport mechanism

a the size of the drug

D_0 the diffusion coefficient as the drug size approaches the mesh size