

7

**THERMAL, CRYSTALLIZATION, AND MECHANICAL  
CHARACTERISTICS OF POLY(D,L-LACTIDE) BLEND FIBERS  
CONTAINING ANTIBACTERIAL ELEMENTS FOR BIOMEDICAL  
APPLICATIONS BY USING MELT SPINNING TECHNIQUE**



Saran Suntarin

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  
and Case Western Reserve University  
2009

522042

**Thesis Title:** Thermal, Crystallization, and Mechanical Characteristics of Poly(d,l-lactide) Blend Fibers Containing Antibacterial Elements for Biomedical Applications by using Melt Spinning Technique


**By:** Saran Suntarin

**Program:** Polymer Science

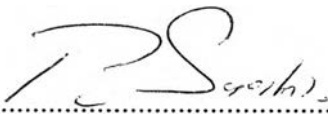
**Thesis Advisor:** Assoc. Prof. Pitt Supaphol


---

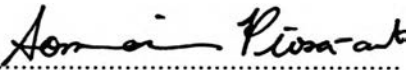
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

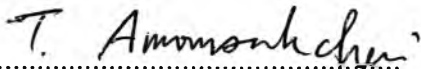
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Ponthong Malakul)

**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc. Prof. Pitt Supaphol)

  
.....  
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

  
.....  
(Asst. Prof. Sommai Pivsa-Art)

  
.....  
(Assoc. Prof. Taweekchai Amornsakchai)

## ABSTRACT

5072015063: Polymer Science Program

Saran Suntarin: Thermal, Crystallization, and Mechanical

Characteristics of Poly(d,l-lactide) Blend Fibers Containing

Antibacterial Elements for Biomedical Applications by using Melt Spinning Technique 68 pp.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pitt Supaphol

Keywords: Poly(d,l-lactide) (PDLLA)/Poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate-*co*-(*R*)-3-hydroxyvalerate] (PHBV)/Poly(ethylene glycol) (PEG)/Silver nanoparticles

Poly(d,l-lactide) (PDLLA) is biodegradable polymer which is widely used in biomedical application; but it has brittleness. This work aims to improve the properties of PDLLA by blending it with Poly[(*R*)-3-hydroxybutyrate-*co*-(*R*)-3-hydroxyvalerate] (PHBV) and poly(ethylene glycol) (MW=1000) (PEG1000). These blending were spun to be fiber by melt-spinning technique, which were also developed by adding silver nanoparticles to improve antimicrobial efficiency. DSC data showed that the PDLLA/PHBV blends presented two distinct glass transitions ( $T_g$ ) and they were not changed the position when comparing with polymer blends indicating that these blends were immiscible in all compositions. After that 50PDLLA/50PHBV was added by PEG1000, it was compatible with the PDLLA/PHBV matrix as evidenced by a single composition-dependent of  $T_g$ , crystallizations ( $T_{cc}$ ) and melting temperatures ( $T_m$ ) of each polymer. For TGA data, Neat PDLLA was more thermally stable than neat PHBV and TGA curves comprising of those neat components showed two degradation steps. The addition of PEG1000 caused a shift of the onset temperature to a lower temperature. The addition of PHBV and PEG1000 caused an increase in elongation at break from 3.7% for PDLLA to 413.8% of PDLLA/PHBV/PEG1000. The antibacterial results showed that it can against *E. coli* and *S. aureus* and can release silver ion last more than 18 days.

## บทคัดย่อ

ศรัณย์ สุนทรินทร์ : การศึกษาสมบัติทางความร้อน ทางกายภาพและทางกลของเส้นใยพอลิดีแอลแลคทาผสม ที่มีการเพิ่มประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย โดยขึ้นรูปด้วยกระบวนการปั่นพอลิเมอร์หลอมเหลว Thermal, Crystallization, and Mechanical Characteristics of polylactic acid blend fibers containing antibacterial element for biomedical applications by using melt spinning technique อ. ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. พิชญ์ สุภผล 68 หน้า

พอลิดีแอลแลคทา (PDLLA) เป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้เองทางธรรมชาติ มีคุณสมบัติเข้ากับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตได้ดี และไม่เป็นพิษ แต่อย่างไรก็ตาม PDLLA ยังมีข้อด้อยในเรื่องของความเปราะ ซึ่งวิธีการเพิ่มความยืดหยุ่นที่ง่ายที่สุดและได้ผลดีคือ การทำพอลิเมอร์ผสม (polymer blend) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษากระบวนการและปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการขึ้นรูปเส้นใย PDLLA ที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติโดยการผสมกับพอลิไฮดรอกซีบิวทาเลตโคไฮดรอกซีวาลาเรต (PHBV) และพอลิเอททาลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 1,000 (PEG1000) โดยอาศัยกระบวนการปั่นพอลิเมอร์หลอมเหลว (melt-spinning) ในการขึ้นรูปเส้นใย นอกจากนั้นยังเพิ่มความสามารถในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียให้กับพอลิเมอร์ผสมโดยการใส่ซิลเวอร์ที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรลงไป ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (DSC) พบว่า พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PDLLA/PHBV เข้ากันไม่ได้ (Immiscible) ซึ่งดูได้จากการแยกของค่าอุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้ว ( $T_g$ ) ในแต่ละพอลิเมอร์ แต่ PEG1000 สามารถเข้ากันได้ (Miscible) ทั้งใน PDLLA และ PHBV และจากการวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน (TGA) ให้ผลว่า PDLLA ทนความร้อนมากกว่า PHBV และกราฟ TGA ของพอลิเมอร์ผสมทั้งสองพอลิเมอร์ ให้ค่าทนความร้อนสองชั้น ซึ่งขึ้นกับปริมาณพอลิเมอร์ที่ใส่เข้าไป และเมื่อใส่ PEG1000 ลงไป ทำให้ค่าทนความร้อนลดลง นอกจากนั้นในการศึกษาสมบัติทางเชิงกลของเส้นใยหลังการขึ้นรูปของพอลิเมอร์ผสม พบว่า การใส่ PHBV และ PEG1000 ลงไป สามารถเพิ่มค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวก่อนขาด (Elongation at break) จาก 3.7% ของ PDLLA เป็น 413.8% ของ PDLLA/PHBV/PEG และการศึกษาความสามารถของเส้นใยต่อการยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์พบว่า เส้นใยสามารถยับยั้งเชื้อ E.coli และ S. Aureus และสามารถปลดปล่อยซิลเวอร์ได้มากกว่า 18 วัน

## ACKNOWLEDGEMENTS

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

First of all, the author would like to gratefully give special thanks to his advisors, Assoc. Prof. Pitt Supaphol for their intensive suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research and also would like to give special thanks to Asst. Prof. Sommai Pivsa-Art for providing PDLA resins, Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan for rheometer, Mr. Natee Srisawat for using melt-spinning machine, Ms. Pannarai Rug-Ngan for using tensile testing machine and Mettler-Toledo International Inc. for using TG/DSC analyzer.

In addition, the author deeply thanks to Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya, Asst. Prof. Sommai Pivsa-Art and Assoc. Prof. Taweekchai Amornsakchai for serving on his thesis committee.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank the Petroleum and Petrochemical College; The National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Material, Thailand.

## TABLE OF CONTENTS

		<b>PAGE</b>
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
	Abbreviations	xi
<b>CHAPTER</b>		
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>II</b>	<b>LITERATURE REVIEW</b>	3
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	20
<b>IV</b>	<b>THERMAL, CRYSTALLIZATION, AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLY(D,L-LACTIDE) BLEND FIBERS CONTAINING ANTIBACTERIAL ELEMENTS FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS BY USING MELT SPINNING TECHNIQUE</b>	26
	4.1 Abstract	26
	4.2 Introduction	27
	4.3 Experimental	29
	4.4 Results and Discussion	32
	4.5 Conclusions	55
	4.7 References	56

<b>V</b>	<b>CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>58</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>59</b>
	<b>APPENDICES</b>	<b>64</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>67</b>

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	Glass transition, cold-crystallization and melting temperature and their enthalpies of neat PDLLA, neat PHBV and their blends.	34
4.2	Mechanical properties of PDLLA/PHBV blends	36
4.3	Thermal analysis parameters of PDLLA/PHBV/PEG1000 blends	41
4.4	Mechanical properties of PDLLA/PHBV/PEG1000 blends	44
4.5	Mechanical properties of PDLLA/PHBV/PEG1000/ Silver nanoparticles blends	48
4.6	The among of released silver nanoparticle comparing with the total among of silver nanoparticle in fiber	54



## LIST OF FIGURES

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER II</b>		
2.1	The structure of Poly(d,l-lactide) (PDLLA)	4
2.2	Poly(3-hydroxybutyrate -co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)	5
2.3	Schematic arrangement of the melt spinning apparatus	6
2.4	The young's modulus and strain-at-failure of any blend composition Grafting of mercaptopropylsilane groups to the inner and outer	10
2.5	Impact strength and PBS (wt %) in PLA. Absence of reactive processing agent (□), presence of LTI (0.5wt%, ●)	12
2.6	(a) Stress-strain curves of the blends with different PU contents, and (b) enlarged part of the curves near the yielding region.	12
2.7	The structure of poly(ethylene glycol) (PEG)	16
<b>CHAPTER III</b>		
3.1	Preparation of fibers containing silver nanoparticles diagram	23
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	DSC Thermograms of quenched PDLLA/PHBV blends.	32
4.2	Thermogravimetric curves for PDLLA/PHBV blends of different Compositions.	35
4.3	Tensile stress-extension curves of PDLLA/PHBV blends	37
4.4	DSC Thermograms of quenched PDLLA/PHBV/PEG1000 blends in various PEG1000 component.	38
4.5	Observed glass transition temperature ( $T_g$ ) for quenched PDLLA/PHBV/PEG1000 blends in various PEG1000 contents. The solid line is the predicted $T_g$ curve according to the Gordon–Taylor equation, with the fitting parameter k of 0.525.	39

4.6	Observed cold-crystallization temperature ( $T_{cc}$ ) for quenched PDLLA/PHBV/PEG1000 blends in various PEG1000 contents.	41
4.7	Observed melting temperature ( $T_m$ ) for quenched PDLLA/PHBV/PEG1000 blends in various PEG1000 content.	42
4.8	Thermogravimetric curves for PDLLA/PHBV/PEG1000 blends in various PEG1000 content.	43
4.9	DSC Thermograms of quenched PDLLA/PHBV/PEG1000 /silver nanoparticles blends in various silver nanoparticles component.	45
4.10	Observed cold-crystallization temperature ( $T_{cc}$ ) for quenched PDLLA/PHBV/PEG1000/ silver nanoparticles blends in various silver nanoparticles component.	46
4.11	Thermogravimetric curves for PDLLA/PHBV/PEG1000/ silver nanoparticles blends in various silver nanoparticles contents.	47
4.12	Changing in UV-visible absorption spectra of PDLLA/PHBV/ 0.4 wt. % silver nitrate without PEG100.	49
4.13	Changes in UV-visible absorption spectra of a PDLLA/PHBV/ PEG1000 containing 0.4 wt. % silver nanoparticles.	49
4.14	SEM images magnitude of 750 of PDLLA/PHBV/PEG1000/silver nanoparticles fibers (a) neat PDLLA/PHBV/PEG100 fibers (b–d). The addition of silver nitrate contents by weight are 0.2 (b), 0.3 (c) and 0.4 wt.% (d), respectively.	50
4.15	SEM images at magnitude of 10,000 of PLA/PHBV/PEG1000/silver nanoparticles fibers (a) neat PLA/PHBV/PEG100 fibers (b–d). The addition of silver nitrate contents by weight are 0.2 (b), 0.3 (c) and 0.4 wt. % (d), respectively.	51
4.16	Silver ion release curves in PBS (pH = 7.4) at various silver ion content.	52
4.17	Disc diffusion method for the assessment of the antibacterial activity of PLA/PHBV/PEG containing various silver nanoparticles content against a) <i>S. aureus</i> and <i>E. coli</i> .	53

**ABBREVIATIONS**

PDLLA	Poly(d,l-lactide)
PHBV	Poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate]
PEG	Poly(ethylene glycol)
DSC	Differential Scanning Calorimeter
TGA	Thermogravimetric analysis
E.coli	Escherichia coli
S.aureus	Staphylococcus aureus