

**MODIFIED CHITOSAN AS ANTIMICROBIAL AGENT AND STRENGTH  
ADDITIVE FOR PAPER PRODUCTS**

Ms. Rattana Kititerakun

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


2007

501984

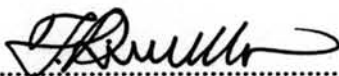
**Thesis Title:** Modified Chitosan as Antimicrobial Agent and Strength Additive for Paper Products  
**By:** Ms. Rattana Kititerakun  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon  
Prof. Huining Xiao  
Prof. Frank R. Steward

---

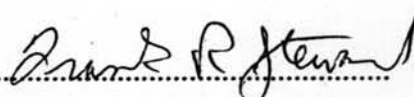
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.


  
..... College Director  
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

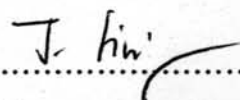
**Thesis Committee:**

  
.....  
(Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon)

  
.....  
(Prof. Huning Xiao)

  
.....  
(Prof. Frank R. Steward)

  
.....  
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

  
.....  
(Dr. Siriporn Jongpatiwut)

## ABSTRACT

4871022063: Petrochemical Technology Program

Rattana Kititerakun: Modified chitosan as antimicrobial agent and strength additive for paper products

Thesis Advisors: Assoc.Prof. Thirasak Rirksomboon, Prof. Huining Xiao, Prof. Frank R. Steward, 66 pp.

Keywords: Chitosan/ Antimicrobial/ Strength

Chitosan is an abundant natural biopolymer with many interesting properties such as antimicrobial, biodegradable and non-toxic qualities. The limitation of chitosan in practical applications is its poor solubility in aqueous solution. The present research is targeted on modifying chitosan to have the water solubility and to facilitate its use as an antimicrobial agent as well as a strength additive for paper products. Two types of chitosans with low molecular weight and medium molecular weight have been modified by a cationic reagent glycidyltrimethylammonium chloride (GTMAC) under various reaction conditions. The structures of cationic-modified chitosan were characterized using FTIR and NMR. The minimum inhibitor concentrations (MIC) of the cationic chitosans against *E.Coli* were found at 31 and 62 ppm for the low molecular weight and the medium molecular weight, respectively. Modified chitosan can also be used as a strength additive in conjunction with an anionic polymer for paper products. Combining cationic polymer with anionic polymer gives an improvement for tensile strength of approximately 80%

## บทคัดย่อ

รัตนา กิติธีระกุล : การดัดแปลงไคโตซานเพื่อใช้เป็นสารต้านการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียและสารเพิ่มความแข็งแรงในผลิตภัณฑ์กระดาษ (Modified Chitosan as Antimicrobial Agent and Strength Additive for Paper Products) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, ศ.สุขหญิง เจียว และ ศ.แฟรงค์ อาร์ สจ๊วต, 66 หน้า

ไคโตซานเป็นสารพอลิเมอร์ที่มีมากมายในธรรมชาติ มีคุณสมบัติที่น่าสนใจหลายประการ เช่น คุณสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรีย, การย่อยสลายตามกระบวนการธรรมชาติ และไม่มีสารพิษตกค้าง แต่การประยุกต์ใช้ไคโตซานในทางปฏิบัตินั้นยังคงถูกจำกัดด้วยคุณสมบัติในการละลายของไคโตซาน ซึ่งไม่สามารถละลายน้ำได้ ในงานวิจัยนี้มีเป้าหมายในการดัดแปลงไคโตซานให้สามารถละลายน้ำ และเพื่อใช้เป็นสารต้านการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย ในขณะเดียวกันใช้เป็นสารเพิ่มความแข็งแรงในผลิตภัณฑ์กระดาษ ไคโตซานชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และ ชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลปานกลาง ถูกนำมาใช้ในงานวิจัย โดยการกราฟต์สารไคซิดิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (glycidyltrimethylammonium chloride, GTMAC) ซึ่งเป็นสารเคมีชนิดที่มีประจุบวก ภายได้เงื่อนไขการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โครงสร้างของไคโตซานประจุบวกถูกวิเคราะห์โดยเครื่อง FTIR และ  $^1\text{H-NMR}$  ค่าความเข้มข้นน้อยที่สุดซึ่งสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อโรค (MIC) ของสารไคซานประจุบวก ในการต้านเชื้อแบคทีเรีย *E. Coli* อยู่ที่ 31 และ 62 ส่วนในล้านส่วน สำหรับสารไคโตซานประจุบวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และสารไคโตซานประจุบวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลปานกลาง ตามลำดับ สารไคโตซานประจุบวกยังสามารถใช้ในการปรับปรุงคุณสมบัติความแข็งแรงของกระดาษได้ โดยการรวมตัวกับพอลิเมอร์ประจุลบสามารถให้ผลการเพิ่มความแข็งแรงของกระดาษได้ประมาณ 80%

## ACKNOWLEDGEMENTS

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

First of all, I would like to express my sincere thankfulness to my advisors, Assoc. Prof. Huining Xiao, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon and Prof. Frank R. Steward, for their useful recommendations, invaluable guidance, creative comment, problem solving and encouragement throughout this thesis work.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

I wish to thank Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit and Dr. Siriporn Jongpatiwut for being my thesis committee.

I am thankful to all my friends, all Ph.D. students, staff at Petroleum and Petrochemical College for their support, assistance and advice. Also my lab partners at the Limericks Pulp and Paper Research and Education centre for their support, their help, care and everything they did.

Special gratitude is expressed to Pedram Fatehi for his kindly help and support on my research work.

Ultimately, extreme appreciation is expressed to my family for their support, endless encouragement, understanding, and forever love during my studies and thesis work.

## 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	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>2</b>
2.1 Chitin and Chitosan	2
2.2 Cellulose	4
2.3 Antimicrobial	5
2.4 Modification of Chitosan	7
2.5 Strength Properties	9
2.5.1 Tensile strength characteristics	10
2.5.2 The tearing resistance	11
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>13</b>
3.1 Equipment and materials	13
3.1.1 Equipment	13
3.1.2 Materials	13
3.2 Methodology	14
3.2.1 Modification of Chitosan	14
3.2.2 Strength properties of paper	15
3.2.3 Antimicrobial tests	17

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	20
4.1 Modified Chitosan	20
4.1.1 <sup>1</sup> H-NMR results	20
4.1.2 FTIR results	22
4.2 Charge density of modified chitosan	23
4.3 Water solubility of modified chitosan	24
4.4 Adsorption of modified chitosan	24
4.5 Mechanical and Optical improvement of paper	26
4.5.1 Effect of washing stage	26
4.5.2 Effect of drying method	29
4.5.3 Effect of modified chitosan molecular weight	30
4.5.4 Effect of molecular weight of CMC	34
4.5.5 Effect of CMC to modified chitosan charge ratios	37
4.6 Antimicrobial results	40
4.6.1 Minimum Inhibitory Concentration (MIC)	40
4.6.2 Biocide efficiency test with shaking method	43
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENNDATIONS</b>	45
5.1 Conclusions	45
5.2 Recommendations	46
<b>REFERENCES</b>	47
<b>APPENDICES</b>	49
Appendix A FTIR results	49
Appendix B <sup>1</sup> H-NMR results	54
Appendix C Adsorption of modified chitosan on pulp	61
Appendix D Calculation of charge density	62

CHAPTER	PAGE
Appendix E Mechanical and optical properties of handsheets	63
CURRICULUM VITAE	66



**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Instruments and models used in this work	13
3.2	The ratios of the chitosan to GTMAC added in the reaction	15
3.3	The variables in fiber modification	16
3.4	Sample preparation for MIC testing	17
4.1	The water soluble ability of modified chitosan	24
4.2	MIC of chitosan samples	42
4.3	Colony forming unit (CFU) of bacteria	44
4.4		46

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	Structure of chitin <span style="float: right;">2</span>
2.2	Structure of chitosan <span style="float: right;">3</span>
2.3	Structure of cellulose <span style="float: right;">4</span>
2.4	Antimicrobial mechanism of cationic polymer on bacterial membrane <span style="float: right;">6</span>
2.5	Modification reaction of chitosan with GTMAC <span style="float: right;">8</span>
2.6	Test specimen for tensile testing <span style="float: right;">11</span>
2.7	The working mode of tear resistance testing <span style="float: right;">12</span>
3.1	Schemes of biocide efficiency test with MIC method <span style="float: right;">18</span>
3.2	Schemes of biocide efficiency test with shaking method <span style="float: right;">19</span>
4.1	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of low molecular weight chitosan <span style="float: right;">20</span>
4.2	<sup>1</sup> H-NMR spectrum of deacetylated low molecular weight chitosan <span style="float: right;">21</span>
4.3	Compare FTIR spectra of Modified Medium molecular weight chitosan <span style="float: right;">22</span>
4.4	The amount of modified low molecular weight chitosan adsorbed on pulp <span style="float: right;">25</span>
4.5	The amount of modified medium molecular weight chitosan adsorbed on pulp <span style="float: right;">25</span>
4.6	Comparison of tensile index of the paper in the presence and absence of washing stage <span style="float: right;">27</span>
4.7	Brightness of paper compare with washing stage and without washing stage of adsorption <span style="float: right;">28</span>
4.8	Comparison of tensile index obtained by instant dried and air dried paper <span style="float: right;">29</span>

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.9	Brightness of paper for instant dried compare to air dried papers	30
4.10	Tensile index of modified chitosan by varying molecular weight of chitosan	31
4.11	Burst index of modified chitosan by varying molecular weight of chitosan	31
4.12	Tear index of modified chitosan by varying molecular weight of chitosan	32
4.13	Brightness of paper by varying in molecular weight of chitosan	33
4.14	Tensile index of modified chitosan by varying molecular weight of CMC	34
4.15	Burst index of modified chitosan by varying molecular weight of CMC	35
4.16	Tear index of modified chitosan by varying molecular weight of CMC	36
4.17	Brightness of paper by varying the molecular weight of CMC	36
4.18	Tensile index of complex chitosan-CMC25	37
4.19	Burst index of complex chitosan-CMC25	38
4.20	The graph of apparent density versus scattering coefficient	39
4.21	Brightness of paper with different CMC ratios	40
4.22	MIC test of MLC compare controlled sample (a) with modified sample (b)	41
4.23	Agar plates of solution from blank sample (a) and modified low molecular weight chitosan solutions (b)	43

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.24	The chart indicate % bacteria reduction of modified chitosan on pulp	44