

การพัฒนาอนุพันธ์โคโคซานแอนไอออนในการเป็นตัวทำอิมัลชันที่ละลายน้ำได้



นางสาว สุชาดา จงประกอบกิจ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์นาโนและเทคโนโลยี (สหสาขาวิชา)

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

532123

DEVELOPMENT OF ANIONIC CHITOSAN DERIVATIVE AS
WATER SOLUBLE EMULSIFIER

Miss Suchada Chongprakobkit

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Nanoscience and Technology

(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

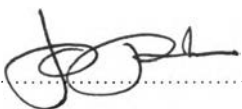
Copyright of Chulalongkorn University



4 9 8 9 7 2 3 8 2 0

Thesis Title	DEVELOPMENT OF ANIONIC CHITOSAN DERIVATIVE AS WATER SOLUBLE EMULSIFIER
By	Miss Suchada Chongprakobkit
Field of Study	Nanoscience and Technology
Thesis Advisor	Assistant Professor Wanpen Tachaboonyakiat, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Suwabun Chirachanchai, Ph.D. Rawiwan Maniratanachote, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Doctoral Degree



 Dean of the Graduate School
 (Associate Professor Pornpote Piumsomboon, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE



 Chairman
 (Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.)

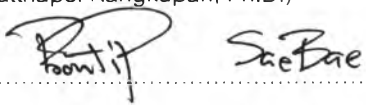

 Thesis Advisor
 (Assistant Professor Wanpen Tachaboonyakiat, Ph.D.)


 Thesis Co-advisor
 (Professor Suwabun Chirachanchai, Ph.D.)


 Thesis Co-advisor
 (Rawiwan Maniratanachote, Ph.D.)


 Examiner
 (Assistant Professor Sukkaneste Tungasmita, Ph.D.)


 Examiner
 (Rattapol Rangkupan, Ph.D.)


 External Examiner
 (Porntip Saebae, Ph.D.)

สุชาดา จงประกอบกิจ : การพัฒนาอนุพันธ์ไคโตซานแอนไอออนในการเป็นตัวทำอิมัลชันที่ละลายน้ำได้. (DEVELOPMENT OF ANIONIC CHITOSAN DERIVATIVE AS WATER SOLUBLE EMULSIFIER) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศศ.ดร.วันเพ็ญ เศษะบุญเกียรติ, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ศ.ดร.สุวบุญ จิระชาญชัย, ดร.รวีวรรณ มณีรัตนโชติ, 127 หน้า.

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วนด้วยกัน ในส่วนแรกทำการศึกษาความสามารถในการเป็นตัวทำอิมัลชันของไคโตซานฟอสเฟตซึ่งมีลักษณะเป็นแอนไอออนิกพอลิเมอร์ โดยหาค่าพื้นฐานสำหรับตัวกระทำอิมัลชันได้แก่ ค่าสมดุลของหมู่ที่ชอบน้ำกับหมู่ที่ชอบน้ำมันและความเข้มข้นวิกฤตที่ทำให้เกิดไมเซลล์ จากการทดลองพบว่ามีค่าเท่ากับ 19 และ 0.13 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักโดยปริมาตร ตามลำดับ ซึ่งค่าเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าไคโตซานฟอสเฟตมีลักษณะที่เหมาะสมในการเป็นตัวทำอิมัลชันสำหรับระบบน้ำมันในน้ำ จากนั้นศึกษาความเสถียรของอิมัลชันจากการทดลองพบว่าอิมัลชันที่ใช้ไคโตซานฟอสเฟตที่มีระดับการแทนที่ของหมู่ฟอสเฟตประมาณ 0.04 ที่ความเข้มข้น 1 ถึง 3 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักโดยปริมาตรแสดงอิมัลชันที่มีความเสถียรดี นอกจากนี้เมื่อทำการศึกษาผลของระดับไอออนที่มีต่อความเสถียรของอิมัลชันพบว่าอิมัลชันที่ใช้ไคโตซานฟอสเฟตที่มีระดับการแทนที่ของหมู่ฟอสเฟตสูงหรือประมาณ 0.62 ที่ความเข้มข้น 4 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักโดยปริมาตรแสดงอิมัลชันที่มีความเสถียรดี ในช่วงความเป็นกรด-เบสที่กว้าง ในส่วนที่สองของงานวิจัยนี้ได้กำหนดภาวะที่มีความเป็นกรด-ด่าง, ความเข้มข้นของไอออนและอุณหภูมิต่างๆ เพื่อใช้อธิบายปรากฏการณ์ที่ทาลายเสถียรภาพของอิมัลชันที่มีความเสถียรซึ่งใช้ไคโตซานฟอสเฟตที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักโดยปริมาตรและมีระดับของไอออนิกที่แตกต่างกันเป็นตัวทำอิมัลชัน จากการทดลองพบว่าอิมัลชันที่ใช้ไคโตซานฟอสเฟตที่มีระดับการแทนที่ของหมู่ฟอสเฟตประมาณ 0.04 (ใช้ตัวย่อว่า E85/0.1) แสดงประจุที่พื้นผิวเป็นบวก ในขณะที่ไคโตซานฟอสเฟตที่มีระดับการแทนที่ของหมู่ฟอสเฟตประมาณ 0.25 และ 0.62 (ใช้ตัวย่อว่า E85/1 และ E85/2 ตามลำดับ) แสดงประจุที่พื้นผิวเป็นลบ ซึ่งอิมัลชันเหล่านี้แสดงค่าจุดไอโซอิเล็กทริกที่มีแนวโน้มลดลงเมื่อระดับการแทนที่ของหมู่ฟอสเฟตเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคของ E85/0.1 มีลักษณะเพิ่มสูงขึ้นที่ละน้อยเมื่อความเป็นกรด-ด่างในระบบมากกว่าจุดไอโซอิเล็กทริก ในขณะที่ E85/1 และ E85/2 ยังคงอนุภาคที่มีขนาดเท่าเดิมเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความเป็นกรด-ด่างของระบบแต่จะจับรวมกันเป็นกลุ่มก้อนที่ความเป็นกรด-ด่างของระบบต่ำกว่าจุดไอโซอิเล็กทริก เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์ในช่วง 0.1 ถึง 4 มิลลิโมลาร์หรือ 0.1 ถึง 1 มิลลิโมลาร์ พบว่าขนาดอนุภาคของ E85/0.1 E85/1 และ E85/2 ยังคงมีค่าคงที่โดยไม่พิจารณาประจุที่พื้นผิว แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอิเล็กโทรไลต์มากกว่าหรือเท่ากับ 6 มิลลิโมลาร์สำหรับ E85/0.1 และ 2 มิลลิโมลาร์สำหรับ E85/1 และ E85/2 พบว่าอนุภาคอิมัลชันเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการบีบอัดของไอออนที่ล้อมรอบอนุภาค เมื่อศึกษาภาวะของระบบอิมัลชันที่อุณหภูมิต่างๆเพื่อใช้อธิบายปรากฏการณ์ที่ทาลายเสถียรภาพของอิมัลชันพบว่า ขนาดอนุภาคของ E85/0.1 E85/1 และ E85/2 มีขนาดเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิของระบบประมาณ 50 องศาเซลเซียส เนื่องจากเกิดปฏิกิริยากำจัดน้ำรอบโมเลกุลของไคโตซานฟอสเฟตซึ่งทำให้พื้นผิวของอนุภาคมีความเป็นไฮโดรโฟบิกเพิ่มขึ้น และแต่ละอนุภาคสามารถเข้ามาใกล้กันได้มากขึ้นด้วยแรงกระทำของไฮโดรโฟบิก ส่งผลให้เกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคในที่สุด

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์นาโนและเทคโนโลยี ลายมือชื่อนิสิต ... สุชาดา จงประกอบกิจ

ปีการศึกษา 2553

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

วันเพ็ญ เศษะบุญเกียรติ
วันเพ็ญ เศษะบุญเกียรติ
วันเพ็ญ เศษะบุญเกียรติ

4989723820 : MAJOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY

KEYWORDS : SODIUM CHITOSAN PHOSPHATE / EMULSIFIER / EMULSION / STABILITY

SUCHADA CHONGPRAKOBKIT: DEVELOPMENT OF ANIONIC CHITOSAN DERIVATIVE AS WATER SOLUBLE EMULSIFIER. ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR WANPEN TACHABOONYAKIAT, Ph.D. CO-ADVISOR: PROFESSOR SUWABUN CHIRACHANCHAI, Ph.D., RAWIWAN MANIRATANACHOTE, Ph.D., 127 pp.

This research was dividing into two parts. Part 1, the emulsifying capability of sodium chitosan phosphate (PCTS) as anionic polymer was studied. In the preliminary study, the Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) and Critical Micelle Concentration (CMC) of sodium chitosan phosphate were determined and found those values around 19 and 0.13%w/v, respectively. These values indicated that PCTS was suitable for production oil-in-water emulsion. Then, the stability of emulsions was investigated. The results showed that emulsion using PCTS with degree of substitution (DS) around 0.04 at concentration of 1-3%w/v exhibited stable emulsion. Furthermore, the influence of ionic levels to emulsion stability was determined and found that emulsion using PCTS with high DS around 0.62 at concentration 4%w/v showed stable emulsion over wide range of pH. Part 2, the systematic conditions (pH, ionic strength, temperature) were set to investigate the physical mechanism which explained the destabilization phenomena of the stable emulsion emulsifying with 1%w/v PCTS and different ionic levels. The emulsion using PCTS with DS 0.04 (coding E85/0.1) exhibited positive surface charges, whilst that of using PCTS with DS 0.25 and 0.62 (coding E85/1 and E85/2) exhibited negative surface charges. Those emulsions showed isoelectric points (pI) which shifted to lower pH as increasing DS. E85/0.1 gradually increased its droplets size above pI, whereas E85/1 and E85/2 maintained constant in their size, except agglomerate below pI. With increasing electrolyte concentrations in the range of 0.1-4 mM or 0.1-1 mM, the droplet size for those E85/0.1, E85/1 and E85/2 maintained constant without considering the surface charges. With increasing electrolyte concentrations more than or equal 6 mM for E85/0.1 and 2 mM for E85/1, E85/2, may cause to compress the electric double layer in a consequence of agglomeration. The surface mean diameter of E85/0.1, E85/1, and E85/2 increased abruptly around 50°C due to the water dehydration around PCTS molecule inducing more hydrophobic surface. The individual droplets became closer with hydrophobic interaction, resulting in agglomeration.

Field of Study : Nanoscience and Technology

Academic Year : 2010

Student's Signature Suchada Chongprakobkit

Advisor's Signature Wanpen Tachaboonyakiat

Co-advisor's Signature R. Maniratanachote

Suwabun Chirachanchai

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to thank Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) (TG-55-09-51-033D), NSTDA, Thailand for the scholarship and partially financial support. I also greatly appreciate 90th anniversary of Chulalongkorn University fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund) (65455202100005) for financial support. I also wish to extend thanks to Nanoscience and Technology program, Chulalongkorn University for supporting fund to international conference and initial fee for study in doctoral course at Nanoscience and Technology Program.

I would like to express my deeply sincere gratitude to my advisor, Assist. Prof. Dr. Wanpen Tachaboonyakiat, Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, who not only gave me an inspirational guidance and encouragement, but also gave me an intensive suggestions and a logical way of scientific thinking throughout this study. I wish to express gratefully appreciation to my co-advisor, Prof. Dr. Suwabun Chirachanchai, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and Dr. Rawiwan Maniratanachote, National Nanotechnology Center, National Science and Technology Development Agency for their detailed and constructive comments, and for their important support throughout this work.

I gratefully appreciate the important guidance and attention with the staff at Nanoscience and Technology Program, Chulalongkorn University during my Ph.D. studies. I would like to express especially thanks to Assoc. Prof. Dr. Vudhichai Parasuk, Asst. Prof. Dr. Sukkaneste Tungasmita, and Dr. Ratthapol Rangukupan, Dr. Porntip Saebae. Furthermore, during this work I have collaborated with many colleagues for whom I have great regard, and I wish to extend my warmest thanks to my friends at Nanoscience and Technology Program and Department of Materials Science, Chulalongkorn University for helping me get through the difficult times, and for all the emotional support, camaraderie, entertainment, and caring.

Last but not least, I express my loving thanks to my family. Without their encouragement and understanding, it would have been impossible for me to finish this work.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 Objectives.....	3
1.2 Scope and thesis organization.....	3
II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	5
2.1 Emulsion and Emulsifiers.....	5
2.1.1 Natural polymeric emulsifier.....	7
2.1.1.1 Proteins.....	7
2.1.1.2 Protein-conjugated polysaccharide.....	9
2.1.1.3 Polysaccharide.....	11
2.2 Characteristic of emulsifier.....	14
2.2.1 Molecular characteristics.....	14
2.2.2 The hydrophilic-lipophilic balance (HLB)	16
2.2.3 Critical Micelle Concentration (CMC).....	17
2.3 Nano-emulsions.....	18
2.3.1 Formation of nano-emulsion.....	19
2.4 General characteristic of unstable emulsion.....	21
2.4.1 Phenomena of unstable emulsion.....	21
2.4.2 Physical mechanism of unstable emulsion.....	23
2.4.2.1 Reversible process.....	24
2.4.2.2 Irreversible process.....	29
2.5 Interaction between the droplets.....	31

CHAPTER	Page
2.5.1 Electrostatic repulsion.....	31
2.5.2 Steric repulsion.....	33
2.5.3 Van der Waals attractions.....	36
2.5.3.1 Dispersion forces.....	37
2.5.3.2 Induction forces.....	37
2.5.3.3 Orientation forces.....	37
2.5.4 Hydration interaction.....	38
2.6 Characterization technique for emulsion.....	39
2.6.1 Zeta potential measurement.....	39
2.6.2 Dynamic light scattering.....	41
2.6.3 Confocal Laser Scanning Microscopy.....	41
III EXPERIMENTAL.....	44
3.1 Emulsification properties of PCTS.....	44
3.1.1 Chemicals and Materials.....	44
3.1.2 Synthesis of sodium phosphorylated chitosan and characterization.....	45
3.1.3 Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) of PCTS.....	46
3.1.4 Determination of Critical Micelle Concentration (CMC) of PCTS.....	46
3.1.5 Emulsion preparation.....	47
3.1.6 Preliminary emulsion type evaluation of PCTS.....	47
3.1.7 Determination of emulsifying efficiency and emulsion stability.....	48
3.1.7.1 Emulsifying efficiency.....	48
3.1.7.2 Emulsion stability.....	50
3.1.7.2.1 Storage appearance alteration.....	50
3.1.7.2.2 Droplet size alteration.....	50
3.1.8 Investigation of physical mechanism of unstable emulsion.....	51
3.1.8.1 Visualization of the PCTS distribution on the emulsion droplet....	51
3.1.8.2 Determination of Physical reversibility of the unstable emulsion under pH variation.....	51

CHAPTER	Page
3.1.8.2.1 ζ -Potential measurements.....	52
3.1.8.2.2 Determination of droplet size of emulsion at various pH.....	52
3.2 Effect of systematic conditions (pH, ionic strength, and temperature) on emulsion stabilization.....	53
3.2.1 Chemicals and Materials.....	53
3.2.2 Preparation of emulsion.....	53
3.2.3 Physical mechanism of the emulsion under various conditions.....	53
3.2.3.1 ζ -Potential measurements.....	54
3.2.3.2 Determination of droplet size and droplet size distribution of emulsion.....	54
IV RESULTS AND DISCUSSION.....	56
4.1 Emulsification properties of PCTS.....	56
4.1.1 Characterization of PCTS.....	56
4.1.2 Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) of PCTS.....	58
4.1.3 Critical Micelle Concentration (CMC) Of PCTS.....	59
4.1.4 Preliminary emulsion type evaluation PCTS.....	60
4.1.5 Emulsifying efficiency and emulsion stability.....	64
4.1.5.1 Emulsifying efficiency.....	64
4.1.5.2 Emulsion stability.....	65
4.1.5.2.1 Storage appearance alteration.....	65
4.1.5.2.2 Droplet size alteration.....	67
4.1.6 Physical mechanism of an unstable emulsion.....	69
4.1.6.1 Visualization of the PCTS distribution on the emulsion droplet....	69
4.1.7 Physical reversibility of the unstable emulsion under pH variation.....	70
4.1.7.1 ζ -Potential of emulsion droplets.....	71
4.1.7.2 The droplet size of emulsion at various pH.....	72

CHAPTER	Page
4.1.8 Effect of ionic levels of PCTS on the physical mechanism of unstable emulsion.....	74
4.1.8.1 ζ -Potential of emulsion droplets.....	74
4.1.8.2 The droplet size of emulsion at various pH.....	76
4.2 Effect of systematic conditions (pH, ionic strength, and temperature) on emulsion stabilization.....	80
4.2.1 Effect of pH on stability of emulsion using PCTS at various degree of substitution as emulsifiers.....	81
4.2.1.1 Surface charge of emulsion at various pH.....	81
4.2.1.2 Droplet size and droplet size distribution of emulsion at various pH.....	83
4.2.2 Effect of ionic strength on stability of emulsion using PCTS at various degree of substitution as emulsifiers.....	88
4.2.2.1 Surface charge of emulsion at various ionic strengths.....	88
4.2.2.2 Droplet size and droplet size distribution of emulsion at various ionic strengths.....	91
4.2.3 Effect of temperature on stability of emulsion using PCTS at various degree of substitution as emulsifiers.....	96
4.2.3.1 Surface charge of emulsion at various temperatures.....	97
4.2.3.2 Droplet size and droplet size distribution of emulsion at various temperatures.....	98
V CONCLUSIONS.....	103
REFERENCES.....	106
APPENDICES.....	122
VITAE.....	127

LIST OF TABLES

FIGURE		Page
2.1	HLB ranges and their applications.....	16
2.2	The advantages of nano-emulsion.....	19
2.3	Stability criteria based on zeta potential.....	33
2.4	Comparison of the advantages and disadvantages of electrostatic and steric mechanism to stabilize emulsion.....	36
4.1	The characteristic of PCTS at various degree of substitution.....	58

LIST OF FIGURES

FIGURE		Page
1.1	Structure of sodium phosphorylated chitosan indicating the hydrophobic and hydrophilic part.....	2
2.1	Example of small molecular surfactants.....	6
2.2	Characteristic of the interfacial emulsifier membrane between oil and water phase depending on structure of emulsifiers a) small molecular surfactant, b) flexible polymer, and c) globular polymer.....	7
2.3	Hypothetical model of oil-in-water emulsion stabilized by pectin.....	10
2.4	Structure of β -cyclodextrin and its derivatives, carboxymethyl cellulose and chitosan (Chitin is composed predominantly of (m) units. Chitosan is composed predominantly of (n) units).....	12
2.5	Formation mechanism of Pickering emulsion.....	13
2.6	Illustration of anionic surfactant solution at equilibrium above its critical micelle concentration, showing the components (a) and the locations of the components at equilibrium (b)	15
2.7	Physical properties of aqueous surfactant solution as a function of surfactant concentrations.....	18
2.8	Phenomena of unstable emulsion.....	22
2.9	Physical mechanisms caused to destabilization of emulsions.....	24
2.10	An attractive depletion interaction between emulsion droplets and surrounded by small non-adsorbing colloidal particles.....	25
2.11	Light micrograph of flocculated O/W emulsion (10%v/v oil, pH 6.8) containing 3.2% w/w caseinate. Bar denotes a length of 20 μm	26
2.12	Illustration of bridging flocculation (left) and steric stabilization (right) due to adsorbed polymer molecules, and depletion flocculation (bottom) due to non-adsorbed polymer molecules.....	28

FIGURE	Page
2.13	Emulsion containing flocculated droplets exhibits shear thinning behavior because the flocs are deformed and disrupted under increasing shear rate..... 29
2.14	Droplet coalescence leads to a growth in the mean droplet diameter and may eventually lead to complete separation of the oil and aqueous phase..... 30
2.15	Illustration of volume-restriction steric repulsion between droplets by adsorbed polymer molecules..... 34
2.16	Schematic representation of three categories of Van der Waals intermolecular interactions..... 37
2.17	Schematic representation of zeta potential which determined at outer surface of electrical double layer. This figure shows for particle contained negative charge..... 40
2.18	Schematic drawing of CLSM device..... 42
3.1	Reaction schemes for the labeling procedures of the PCTS0.1 with the fluorescence markers. X, fluoresceine..... 49
4.1	FT-IR Spectra of chitosan, PCTS0.1, PCTS1, and PCTS 2..... 57
4.2	Calibration curve between HLB values and diameter of the toluene drops over mixed emulsifier solutions at 25 °C..... 59
4.3	Surface tension of PCTS0.1 aqueous solutions related to its concentrations determined at 25°C. CMC was read at intersection point..... 60
4.4	Emulsion index and surface mean diameter (d_{32}) at various PCTS0.1 aqueous solution to oil volume ratios. Concentration of PCTS0.1 was fixed at 1%w/v for all emulsions..... 63
4.5	Droplet size distribution at various PCTS0.1 aqueous solutions to oil volume ratios. Concentration of PCTS0.1 was fixed at 1%w/v for all emulsions..... 63

FIGURE	Page	
4.6	Surface mean diameter (d_{32}) of emulsion droplets prepared from various PCTS concentrations at fixed water to oil ratio of 8:2, measuring at room temperature. Insert picture showed CLSM micrograph of emulsion droplet at magnification of 40x, fluorescence light image (left), Nomarski image (right).	64
4.7	Schematic drawing represented appearance of a) fresh prepared emulsion, and that of emulsions after b) short term storage (7 days), c) long term storage (90 days).....	66
4.8	Droplet size differences of emulsions after a) short term storage (7 days) and b) long term storage (90 days) from that of fresh prepared emulsions....	68
4.9	CLSM micrograph of emulsion droplet E85/0.1 (after 7 days) using PCTS0.1 at a) 0.063%w/v, b) 4%w/v, respectively as emulsifier a) fluorescence light image, b) Nomarski image.....	70
4.10	ζ -Potential of emulsion droplets as function of pH. The 4%w/v PCTS0.1 as emulsifier.....	72
4.11	Surface mean diameter of emulsion droplets as function of pH. Emulsions were prepared from PCTS0.1 concentration of 4%w/v.....	74
4.12	ζ -Potential of emulsion droplets as function of pH. PCTS0.1, PCTS1, and PCTS2 at concentration of 4%w/v were used as emulsifiers for E85/0.1, E85/1, and E 85/2. respectively.....	75
4.13	Surface mean diameter of emulsion droplets as function of pH. E85/0.1, E85/1 and E85/2 defined as the emulsion prepared by using PCTS0.1, PCTS1, and PCTS2 as emulsifier, respectively, with PCTS concentration of 4%w/v.	77
4.14	Schematic drawing represented the physical mechanism of emulsion E85/0.1, E85/1, and E85/2 using 4% w/v PCTS 0.1, 1, and 2, respectively as emulsifiers which occurred after increased or decreased pH of system.....	80
4.15	Surface charge of emulsion droplets as function of pH. Emulsions were prepared from PCTS0.1, PCTS1, and PCTS2 at concentration of 1%w/v and were defined as a) E85/0.1, b) E85/1, and E85/2, respectively.....	82

FIGURE	Page	
4.16	Surface mean diameter of emulsion droplets under pH variation. Emulsions were prepared from PCTS0.1, PCTS1, and PCTS2 at concentration of 1%w/v and were defined as a) E85/0.1, b) E85/1, and c) E85/2, respectively.....	85
4.17	Droplet size distribution of emulsion under pH variation. Emulsions were prepared from PCTS0.1, PCTS1, and PCTS2 at concentration of 1%w/v and were defined as a) E85/0.1, b) E85/1, and c) E85/2, respectively.....	86
4.18	Schematic drawing represented the physical mechanism of emulsion E85/0.1, E85/1, and E85/2 using 1% w/v PCTS 0.1, 1, and 2, respectively as emulsifiers which occurred under pH variation.....	88
4.19	Surface charge of emulsion a) E85/0.1, b) E85/1, and c) E85/2, using PCTS as emulsifier at concentration 1%w/v under various ionic strengths.....	90
4.20	Surface mean diameter of emulsion a) E85/0.1, b) E85/1, and c) E85/2, using PCTS as emulsifier at concentration of 1%w/v under various ionic strengths.....	92
4.21	Droplet size distribution of emulsion a) E85/0.1, b) E85/1, and c) E85/2, using PCTS0.1, PCTS1, and PCTS2, respectively as emulsifier at concentration of 1%w/v under various NaCl concentrations.....	94
4.22	Schematic drawing represented the physical mechanism of emulsion E85/0.1, E85/1, and E85/2 using 1% w/v PCTS 0.1, 1, and 2, respectively as emulsifiers which occurred after increasing electrolyte concentrations.....	96
4.23	Surface charge of emulsion droplets under temperature variation. Emulsions were prepared from PCTS0.1, PCTS1, and PCTS2 at concentration of 1%w/v and were defined as E85/0.1, E85/1, and E85/2, respectively.....	97
4.24	Surface mean diameter of emulsion droplets under temperature variation. Emulsions were prepared from PCTS0.1, PCTS1, and PCTS2 at concentration of 1%w/v and were defined as E85/0.1, E85/1, and E85/2, respectively.....	98

FIGURE		Page
4.25	Droplet size distribution of of emulsion under pH variation. Emulsions were prepared from PCTS0.1, PCTS1, and PCTS2 at concentration of 1%w/v and were definded as a) E85/0.1, b) E85/1, and c) E85/2, respectively.....	100
4.26	Schematic drawing represented the physical mechanism of emulsion E85/0.1, E85/1, and E85/2 using 1% w/v PCTS 0.1, 1, and 2, respectively as emulsifiers which occured under temperature variation.....	102
A1	¹ H-NMR spectra of chitosan with degree of deacetylation around 85.....	124