การทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายของแผ่นฟิล์มไคโตแซนโดยการใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารช่วยในการเกิดโครงร่างตาข่าย

นางสาว รัตเกล้า ภูติวรนาถ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวัสดุศาสตร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-636-547-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19762943

The Crosslinking of Chitosan Film Using Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent

Miss Rudklao Putivaranat

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Material Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1996

ISBN 974-636-547-9

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายของแผ่นฟิล์มไคโตแซนด้วยการใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารช่วยในการเกิดโครงร่างตาข่าย
โดย	นางสาว รัตเกล้า ภูติวรนาถ
ภาควิชา	วัสดุศาสตร์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เข็มชัย เหมะจันทร

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(ศาสตราจารย์ นายแพทย์ศุภวัฒน์ ชุติวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เข็มชัย เหมะจันทร)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ไพพรรณ สันติสุข)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

รัตเกล้า ภูติวรนาถ : การทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายของแผ่นฟิล์มไคโตแซนด้วยการใช้กลูตารัลดีไฮด์เป็นสารช่วยในการเกิดโครงร่างตาข่าย (The Crosslinking of Chitosan Film Using Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. เข็มชัย เหมะจันทร , 114 หน้า. ISBN 974-636-547-9

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาโครงร่างตาข่ายของไคโตแซน ที่ใช้สารละลายกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารช่วยในการเกิดปฏิกิริยา ในภาวะที่เป็นสารละลายเนื้อเดียว ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาผลของความเป็นกรดด่างของสารละลายไคโตแซนและปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ต่อปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย ซึ่งได้ทดลองสารละลายไคโตแซนในช่วงความเป็นกรดด่าง 2 ถึง 6 และปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ในช่วง 3.0×10^{-7} โมล ถึง 12.0×10^{-4} โมล ต่อไคโตแซน 1 กรัม พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแผ่นฟิล์ม คือ ที่ความเป็นกรดด่างของสารละลายไคโตแซนเท่ากับ 4 และที่ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ 3.0×10^{-6} โมล ต่อไคโตแซน 1 กรัม

แผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่ายที่ได้จากการเตรียมโดยเทคนิคการหล่อแบบนำมาทดสอบสมบัติทางเคมี ทางกล และการสลายตัว พบว่าไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่ายจะมีความเป็นผลึก การละลายในกรดอะซิติก และความสามารถในการดูดซึมน้ำลดลงตามการเพิ่มของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ การเกิดโครงร่างตาข่ายของไคโตแซนจะช่วยปรับปรุงสมบัติทางกล ซึ่งเมื่อนำมาทดสอบความทนแรงดึงทั้งขณะแห้งและเปียกน้ำพบว่าแผ่นฟิล์มจะทนต่อแรงดึงได้มากขึ้นเมื่อปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่ใช้เพิ่มขึ้นจนถึงปริมาณ 3.0×10^{-6} โมล หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณกลูตารัลดีไฮด์จะทำให้แผ่นฟิล์มมีลักษณะเปราะ ความทนแรงดึงและความยืดลดลง การทดสอบการสลายตัวของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่ายในสารละลายบัฟเฟอร์ ความเป็นกรดด่าง 7.3 ที่อุณหภูมิ 37 ^{0}C เป็นเวลา 13 สัปดาห์ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงมวลและความแข็งแรงเมื่อเปียก พบว่าแผ่นฟิล์มไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่ายมีอัตราการสลายตัวที่เร็วกว่าแผ่นฟิล์มไคโตแซน

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต รัตเกล้า ภูติวรนาถ

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา เข็มชัย เหมะจันทร

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

#C726302 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: CHITOSAN / CROSSLINKED CHITOSAN / CROSS-LINKING / GLUTARALDEHYDE

RUDKLAO PUTIVARANAT : THE CROSS-LINKING OF CHITOSAN FILM USING GLUTARALDEHYDE AS A CROSSLINKING AGENT. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. KHEMCHAI HEMACHANDRA, Ph.D. 114 pp. ISBN 974-636-547-9

The cross-linking of chitosan in homogeneous solution by using glutaraldehyde as a crosslinking agent was carried out at room temperature. The effect of pH of chitosan solution on the crosslinking was examined in the range of pH 2 to pH 6 and amount of glutaraldehyde was examined in the range of 3.0×10^{-7} mole to 12.0×10^{-4} mole per 1 gram of chitosan. It was found that the condition at pH 4 and glutaraldehyde 3.0×10^{-6} mole was suitable for preparing crosslinked chitosan film.

Chitosan and crosslinked chitosan films were prepared from a solvent-casting technique and characterized their chemical and mechanical properties and degradation test. Crosslinking chitosan with glutaraldehyde produced a membrane with lower crystallinity and solubility and less water absorption, but better mechanical properties, especially at amount of glutaraldehyde 3.0×10^{-6} mole per 1 gram chitosan. When amount of glutaraldehyde increase beyond this point, chitosan films become brittle ; and tensile strength and elongation decrease. The degradation test of chitosen and crosslinked chitosan films in physiological buffer solution were carried out at 37 ^{0}C, pH 7.3 for 13 weeks. From weight loss and the retention of tensile strength, it was found that crosslinked chitosan films can be degraded faster than chitosan films.

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต รัตเกล้า ปุติวรนาถ

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา เชิดชัย เหมะจันทร

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุลวงไปได้ด้วยดี โดยได้รับคำแนะนำปรึกษาทางด้านวิชาการ ความเอื้อเฟื้อทางด้านสถานที่ เครื่องมือ และวัตถุดิบสำหรับงานวิจัย ตลอดจนได้รับความช่วยเหลือแนะแนวทางในด้านต่างๆดังนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.เข็มชัย เหมะจันทร อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัย ที่ช่วยกรุณาให้คำแนะนำปรึกษาทางด้านวิชาการและแก้ปัญหาต่างๆ จนงานวิจัยสำเร็จไปด้วยดี

ขอขอบคุณภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ และสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ เครื่องมือ และสารเคมี ที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณบริษัทยูนิคอร์ด จำกัด (มหาชน) ที่เอื้อเฟื้อไคโตแซนที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณคุณปริญญา พวงนาค, คุณสรินทร เฉลิมชัยวินิจกุล และเจ้าหน้าที่จากสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ช่วยให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา พร้อมทั้งอาจารย์ที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาการให้แก่ข้าพเจ้า

รัตเกล้า ภูติวรนาถ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)..... ง

บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)..... จ

กิตติกรรมประกาศ..... ฉ

สารบัญ..... ช

สารบัญตาราง..... ฎ

สารบัญรูป..... ฎ

บทที่

1 บทนำ..... 1

2 วารสารปริทัศน์..... 4

1 ลักษณะทั่วไปของไคตินและไคโตแซน..... 4

1.1 ไคติน..... 4

1.2 ไคโตแซน..... 5

2 สมบัติของไคตินและไคโตแซน..... 6

2.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของไคติน..... 7

2.2 สมบัติทางเคมีและกายภาพของไคโตแซน..... 9

3 แหล่งของไคติน..... 12

4 การเตรียมไคตินและไคโตแซน..... 13

4.1 การเตรียมไคติน..... 13

4.1.1 ขั้นตอนกำจัดแร่ธาตุ (Demineralization)..... 14

4.1.2 ขั้นตอนกำจัดโปรตีน (Deproteinization)..... 15

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หน้า

4.1.3 ขั้นตอนกำจัดไขมันและเม็ดสี (Elimination of Lipid and Pigments)....16
4.2 การเตรียมไคโตแซน....17
5 การใช้ประโยชน์จากไคตินและไคโตแซน....17
6 การปรับปรุงสมบัติของไคโตแซน....21
6.1 การเกิดโครงร่างตาข่าย (Cross-linking)....21
6.2 การดัดแปรไคโตแซนด้วยปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย....25
6.2.1 สารช่วยในการเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย (Crosslinking Agent)....28
6.2.2 การเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่ายของไคโตแซนด้วยการใช้อีพิฮาโลไฮดริน....29
6.2.3 การเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่ายของไคโตแซนด้วยการใช้ไดอัลดีไฮด์....31
3 ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย....36
3.1 ขอบเขตการวิจัย....36
3.2 วัตถุดิบและสารเคมี....37
3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือการวิจัย....38
3.4 วิธีดำเนินการวิจัย....38
3.4.1 การเตรียมไคโตแซนที่ใช้ในการเตรียมแผ่นฟิล์ม....38
3.4.2 การเตรียมแผ่นฟิล์มไคโตแซน....39
3.4.3 การหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแผ่นฟิล์มไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย....39

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หน้า

3.4.3.1 การศึกษาภาวะความเป็นกรดด่างของสารละลายไคโตแซนที่มีผลต่อการเกิดโครงร่างตาข่าย.....40

3.4.3.2 การศึกษาผลของความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์ที่มีต่อการเกิดโครงร่างตาข่าย.....41

3.5 การทดสอบสมบัติของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและแผ่นฟิล์มไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย.....43

3.5.1 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy.....43

3.5.2 X-Ray Diffractometry.....44

3.5.3 ความทนแรงดึง (Tensile Strength) และความยืด (Elongation).....45

3.5.4 การละลาย (Solubility).....46

3.5.5 ความสามารถในการดูดซึมน้ำ (Water Absorption).....46

3.5.6 การสลายตัว (Degradation).....47

4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....50

4.1 การเกิดโครงร่างตาข่ายของไคโตแซน (Crosslinked Chitosan).....50

4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของแผ่นฟิล์มไคโตแซน และไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย.....52

4.2.1 Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy.....52

4.2.2 X-Ray Diffractometry.....54

4.2.3 การละลาย (Solubility).....56

4.2.4 การดูดซึมน้ำ (Water Absorption).....58

4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกลของแผ่นฟิล์มไคโตแซน และไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย.....60

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หน้า

4.3.1 ผลของความเป็นกรดด่างของสารละลายไคโตแซนที่มีต่อความทนแรงดึง (Tensile Strength) และความยืด (Elongation).....60

4.3.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายกลูตารัลดีไฮด์ที่มีต่อ/ความทนแรงดึง (Tensile Strength) และความยืด (Elongation).....64

4.4 การสลายตัว (Degradation).....69

5 สรุปผลการทดลอง.....77

5.1 สรุปผลการทดลอง.....79

5.2 ข้อเสนอแนะ.....80

รายการอ้างอิง.....81

ภาคผนวก.....82

ประวัติผู้วิจัย.....114

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

1.1 ราคาของไคโตแซนในตลาดสหรัฐอเมริกา ปี 1990 2

1.2 ศักยภาพทางการตลาดในธุรกิจอุตสาหกรรมต่างๆของไคตินและไคโตแซน ของตลาดสหรัฐอเมริกาและตลาดโลก 2

2.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของไคตินและไคโตแซน 6

2.2 ความสามารถในการละลายของไคโตแซนในสารละลายกรดชนิดต่างๆ ที่ความเข้มข้นของกรดต่างๆกัน 9

2.3 ปริมาณไคตินที่มีอยู่ในสิ่งมีชีวิตต่างๆ 12

2.4 ผลของความเข้มข้นของสารละลายไคโตแซนและกลูตารัลดีไฮด์ที่มีต่อเวลา ของการเกิด Gelation 33

2.5 ผลของความเข้มข้นกรดอะซิติกที่มีต่อเวลาของการเกิด Gelation เมื่อความ เข้มข้นไคโตแซนเท่ากับ 4.07 $g.dm^{-3}$ 34

3.1 ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโครงร่างตาข่ายกับไคโตแซน 42

4.1 ผลการทดสอบการละลายของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิด ร่างตาข่าย 56

4.2 ผลการดูดซึมน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย 58

4.3 ผลการทดสอบความทนแรงดึง และความยืดของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและ ไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่ายที่ค่าความเป็นกรดด่างของสารละลายไคโตแซน ต่างๆที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย 61

4.4 ผลการทดสอบความทนแรงดึง และความยืดของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและ ไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่ายที่ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์ต่างๆที่ใช้ในการ ทำปฏิกิริยาโครงร่างตาข่าย 64

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

2.1 โครงสร้างทางเคมีของไคตินเปรียบเทียบกับเซลลูโลส....4

2.2 โครงสร้างทางเคมีของไคโตแซน....5

2.3 ค่าความหนืดของไคตินที่ละลายใน Anhydrous Formic Acid ที่อุณหภูมิ 2 ^{0}C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน....8

2.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการกำจัดหมู่อะเซติล (ใน NaOH 50% อุณหภูมิ 118 ^{0}C) ที่มีต่อความหนืดของสารละลายไคโตแซน....11

2.5 การเกิดโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์ที่มี Functional Groups หลายหมู่....21

2.6 การเกิดโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์เมื่อมีการใช้ Cross-linking Agent....22

2.7 การเกิดโครงร่างตาข่ายขณะเกิดพอลิเมอไรเซชั่นด้วยการใช้ Polyfunction monomers....23

3.1 เพลตกระจกที่ใช้ในการเตรียมแผ่นฟิล์ม....42

3.2 Fourier Transform Infrared Spectrophotometer....43

3.3 X-Ray Diffractometer....44

3.4 Universal Testing Machine....45

4.1 แผ่นฟิล์มไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่ายกับสารละลายกลูตารัลดีไฮด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ....51

4.2 Infrared Spectrum ของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย....53

4.3 X-Ray Diffratogram.ของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย....55

4.4 ผลของความเป็นกรดด่างของสารละลายไคโตแซนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่ายที่มีต่อความแข็งแรงของแผ่นฟิล์ม....62

รูปที่ หน้า

4.5 ผลของความเป็นกรดด่างของสารละลายไคโตแซนที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่ายที่มีต่อความยืดของแผ่นฟิล์ม....62

4.6 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่ายที่มีต่อความแข็งแรงของแผ่นฟิล์ม....65

4.7 ผลของปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโครงร่างตาข่ายที่มีต่อความยืดของแผ่นฟิล์ม....66

4.8 แนวโน้มการสูญเสียมวลของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย ณ เวลาการทดสอบต่างๆ....70

4.9 ความสัมพันธ์ของความทนต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย ณ เวลาทดสอบต่างๆ....73

4.10 ความสัมพันธ์ของความแข็งแรงที่เหลือของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย ณ เวลาทดสอบต่างๆ....74

4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความยืดของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย ณ เวลาทดสอบต่างๆ....75

4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความยืดที่เหลือของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย ณ เวลาทดสอบต่างๆ....76

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย