Journal of Metals, Materials and Minerals. Vol. 7, No. 1, pp. 39 - 44, 1997.

The Crosslinking of Chitosan Film Using Glutaraldehyde as a Crosslinking Agent

Rudklao PUTIVARANAT

Metallurgy and Materials Science Research Institute Chulalongkorn University

Abstract

Chitosan is a biopolymer, it can be formed fiber and films. In the present study, chitosan was improved the wet strength by cross-linking that using glutaraldehyde as a crosslinking agent.

Crosslinked Chitosan films were characterized their chemical and mechanical properties. 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 x 10^{-6} mole. When amount of glutaraldehyde increase beyond this point, chitosan films become brittle; and tensile strength and elongation decrease.

การเกิดโครงร่างตาข่ายของแผ่นฟิล์มไคโตแซนโดยการใช้กลูตารัลดีไฮด์ เป็นสารช่วยในการเกิดโครงร่างตาข่าย

รัตเกล้า ภูติวรนาถ

สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ไคโตแซนเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่สามารถนำมาผ่านกระบวนการผลิตเป็นเส้นใยและแผ่นฟิล์มได้ งานวิจัยนี้ได้ทำการปรับปรุงสมบัติด้านความแข็งแรงเมื่อเปียกน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตแซนด้วยการทำให้เกิดโครงร่างตาข่าย (Cross-linking) ซึ่งใช้สารละลายกลูตารัลดีไฮด์เป็นสารช่วยในการเกิดปฏิกิริยา (Crosslinking Agent)

แผ่นฟิล์มที่เตรียมได้นำมาทดสอบสมบัติทางเคมีและสมบัติทางกล พบว่าความเป็นผลึกการละลายใน กรดอะซิติก และความสามารถในการดูดซึมน้ำของแผ่นฟิล์มลดลงเมื่อปริมาณกลูตารัลดีไฮด์เพิ่มขึ้น และเมื่อนำมาทดสอบความทนแรงดึงทั้งขณะแห้งและเปียกน้ำ พบว่าแผ่นฟิล์มจะทนต่อแรงดึงได้มากขึ้นเมื่อปริมาณกลูตารัลดีไฮด์เพิ่มขึ้นจนถึงปริมาณ 3.0×10^{-6} โมล หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณกลูตารัลดีไฮด์จะทำให้แผ่นฟิล์มเปราะ ความทน แรงดึง และความยืดลดลง

คำนำ

ไคโตแซนเป็นอนุพันธ์ของไคตินที่แยกได้จากเปลือกกุ้ง มีชื่อทางเคมีว่า Poly-β-(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glucose ไคโตแซนเกิดจากการกำจัดหมู่แอเซติลในไคตินออก (Deacetylation) โดยที่หมู่แอเซติลตรงคาร์บอนตำแหน่งที่สองจะถูกตัดออกเหลือเป็นหมู่เอมีนซึ่งทำให้ไคโตแซนมีสมบัติเป็น Polycationic ไคโตแซนสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆได้อย่างกว้างขวาง แต่ในการนำไปใช้งานจริงนั้นอาจพบว่าไคโตแซนมีสมบัติบางอย่างไม่เป็นไปตามต้องการดังนั้นจึงมีการเติมสารเคมีบางชนิดเพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติเหล่านั้นเช่น การเติม Plasticizers หรือ Additives หรือการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของไคโตแซนโดยการทำให้เกิดโครงร่างตาข่าย (Cross-linking) ในสายโซ่โมเลกุล, การทำกราฟโคพอลิเมอไรเซชั่น เป็นต้น

วัตถุดิบและสารเคมี

1. ไคโตแซน ที่มี % Deacetylation=78
2. กลูตารัลดีไฮด์
3. กรดอะซิติก
4. กรดไฮโดรคลอริก
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์

อุปกรณ์และเครื่องมือการทดลอง

1. เพลตกระจกขนาด 12 นิ้ว x 5 นิ้ว
2. pH-Meter
3. Hot Plate ชนิดที่มี Magnetic Stirrer
4. Instron Universal Tester
5. X-Ray Diffractometer

วิธีการทดลองและผลการทดลอง

1. การเตรียมแผ่นฟิล์มไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย

1.1 นำไคโตแซน 1 กรัม มาละลายในกรดอะซิติก ความเข้มข้นร้อยละ 1.5 โดยปริมาตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

1.2 เติมสารละลายกลูตารัลดีไฮด์ปริมาณ 3.0x 10^{-7} - 9.0x10^{-4} โมลต่อไคโตแซน 1 กรัม

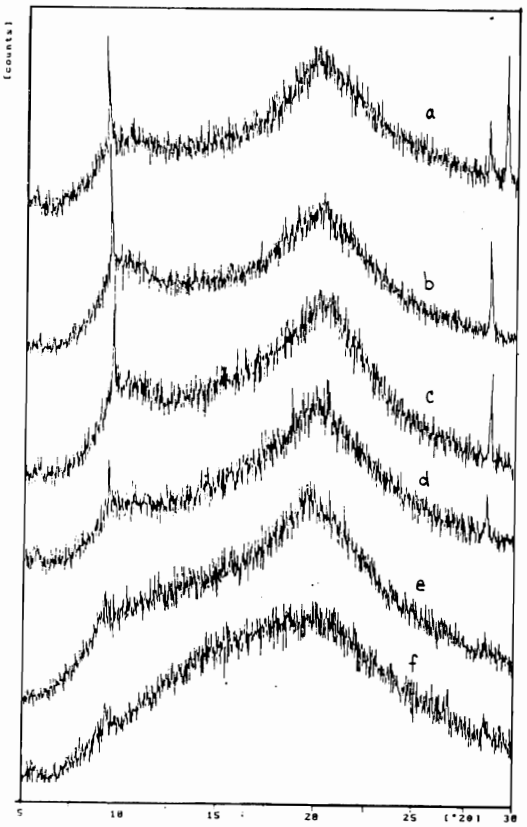
1.3 เทสารละลายไคโตแซนลงบนเพลตกระจก และทิ้งแผ่นฟิล์มให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

1.4 ทำการ Neutralized แผ่นฟิล์มด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และล้างด้วยน้ำกลั่น

2. การทดสอบความเป็นผลึก

เตรียมแผ่นฟิล์มให้มีความหนา 30 ไมครอน และทดสอบด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer จะได้ Diffractogram ดังแสดงในรูปที่ 1

จาก Diffractogram แสดงให้เห็นว่าไคโตแซนมีความเป็นผลึกสูงกว่าไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่ายโดยปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่ใช้เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ความเป็นผลึกน้อยลงตามไปด้วย



รูปที่ 1. X-Ray Diffractogram ของไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์(โมล) ต่อไคโตแซน 1 กรัม :
(a) 0, (b) 3.0x10^{-7} (c) 3.0x10^{-6}, (d) 3.0x10^{-5}, (e) 3.0x10^{-4}, (f) 9.0x10^{-4}

3. การทดสอบการละลาย

นำแผ่นฟิล์มมาแช่ในกรดอะซิติกที่มีความเข้มข้น ร้อยละ1, 5, 10 และ 50 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ให้ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 1

4. การทดสอบความสามารถในการดูดซึมน้ำ

นำแผ่นฟิล์มที่อบภายใต้สูญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง มาชั่งน้ำหนัก (W_d) จากนั้นนำไปแช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักเปียก (W_w) คำนวณหาความสามารถในการดูดซึมน้ำดังสมการ

$$\text{Water Absorption (\%)} = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$$

จากตารางที่ 2 พบว่าเมื่อไคโตแซนเกิดโครงร่างตาข่ายจะมีความสามารถในการดูดซึมน้ำลดลงโดยความสามารถในการดูดซึมน้ำจะลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณสารช่วยในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งทำให้ไคโตแซนมีความหนาแน่นของโครงร่างตาข่ายในสายโซ่โมเลกุลมากขึ้นเนื่องจากปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์ที่เพิ่มขึ้นสามารถไปเกิดพันธะเชื่อมโยงกับหมู่เอมีนในไคโตแซนได้มากขึ้น

ตารางที่ 1 ผลการทดสอบการละลายในกรดอะซิติกความเข้มข้นต่างๆ ของแผ่นไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย

แผ่นฟิล์มตัวอย่าง ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ (โมล)ต่อไคโตแซน 1 กรัม	ความเข้มข้นกรดอะซิติก (%v/v)			
	1	5	10	50
ไคโตแซน	++	++	++	++
3.0×10^{-7}	++	++	++	++
6.0×10^{-7}	++	++	++	++
9.0×10^{-7}	++	++	++	++
3.0×10^{-6}	++	++	++	++
6.0×10^{-6}	++	++	++	++
9.0×10^{-6}	++	++	++	++
3.0×10^{-5}	++	++	++	++
6.0×10^{-5}	+	+	+	++
9.0×10^{-5}	*	*	*	*
3.0×10^{-4}	-	-	-	-
6.0×10^{-4}	-	-	-	-
9.0×10^{-4}	-	-	-	-

หมายเหตุ ++ = ละลายหมด
+ = ละลายบางส่วน
* = ไม่ละลายแต่เกิดการบวมตัว (Swelling)
- = ไม่ละลายและไม่เกิดการบวมตัว

ตารางที่ 2 ผลการดูดซึมน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตแซนและไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย

แผ่นฟิล์มตัวอย่าง ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ (โมล)ต่อไคโตแซน 1 กรัม	การดูดซึมน้ำ (%)
ไคโตแซน	156.37
3.0×10^{-7}	155.17
6.0×10^{-7}	152.43
9.0×10^{-7}	151.34
3.0×10^{-6}	149.35
6.0×10^{-6}	150.27
9.0×10^{-6}	147.07
3.0×10^{-5}	144.13
6.0×10^{-5}	141.34
9.0×10^{-5}	137.49
3.0×10^{-4}	128.00
6.0×10^{-4}	121.51
9.0×10^{-4}	111.77

5. การทดสอบความทนแรงดึงและความยืด

เตรียมแผ่นฟิล์มให้มีความหนา 0.030 ± 0.002 มิลลิเมตร ขนาด 5x65 มิลลิเมตร นำมาทดสอบความทนแรงดึงและความยืดทั้งขณะแห้งและเปียกน้ำด้วยเครื่อง Instron Universal Tester ที่มีขนาด Load Cell 5 กิโลนิวตัน ระยะ Gage Length 20 มิลลิเมตร และอัตราเร็วในการดึง 10 มิลลิเมตรต่อนาที

จากตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่าความแข็งแรงทั้งขณะแห้งและเปียกน้ำของแผ่นฟิล์มมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณกลูตารัลดีไฮด์โดยที่ความเข้มข้นของกลูรัลดีไฮด์เท่ากับ 3.0×10^{-6} โมลต่อกรัม ไคโตแซนจะได้ค่าความแข็งแรงและความยืดของแผ่นฟิล์มสูงสุด แผ่นฟิล์มสามารถทนต่อแรงดึงขณะเปียกได้เพิ่มขึ้นเกือบ 70% เมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์มที่ไม่เกิดโครงร่างตาข่าย แต่เมื่อใช้ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์เพิ่มมากขึ้นกว่านี้จะทำให้ความแข็งแรง และความยืดลดลง และจะสังเกตได้ว่าที่ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์มากกว่า 1.5×10^{-2} โมลต่อกรัมไคโตแซน แผ่นฟิล์มจะมีความแข็งแรงเมื่อเปียกต่ำกว่าแผ่นฟิล์มไคโตแซนที่ไม่เกิดโครงร่างตาข่าย ส่วนความยืดของแผ่นฟิล์มทั้งขณะแห้งและเปียกน้ำนั้นพบว่าที่ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์มากกว่า 3.0×10^{-5} โมลต่อกรัมไคโตแซน แผ่นฟิล์มจะมีความยืดลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณของกลูตารัลดีไฮด์เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ไคโตแซนสามารถเกิดโครงร่างตาข่ายได้ดี ทำให้ได้แผ่นฟิล์มที่มีความหนาแน่นของโครงร่างตาข่ายสูงทำให้แผ่นฟิล์มมีลักษณะเปราะ

ตารางที่ 3 ผลการทดสอบความทนต่อแรงดึง และความยืดเมื่อแห้งและเปียกน้ำของแผ่นฟิล์มไคโตแซนที่เกิดโครงร่างตาข่าย ที่ความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์ต่างๆ

แผ่นฟิล์มตัวอย่าง ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์ (โมล)ต่อไคโตแซน 1 กรัม	ความทนต่อแรงดึง (MPa)		ความยืด (%)	
	แห้ง	เปียก	แห้ง	เปียก
ไคโตแซน	60.875	14.261	19.302	59.918
3.0×10^{-7}	69.462	7.695	6.635	48.686
6.0×10^{-7}	82.115	11.694	13.151	65.952
9.0×10^{-7}	81.812	10.681	19.386	69.251
1.5×10^{-6}	81.839	12.734	21.370	75.236
3.0×10^{-6}	99.789	21.160	38.135	107.935
6.0×10^{-6}	99.067	18.570	35.869	100.819
9.0×10^{-6}	96.608	19.693	42.437	96.853
1.5×10^{-5}	91.658	13.946	34.902	82.135
3.0×10^{-5}	72.525	8.774	16.669	55.736
6.0×10^{-5}	73.389	5.450	11.118	32.735
9.0×10^{-5}	71.261	5.185	8.100	30.785
3.0×10^{-4}	70.172	4.160	8.253	13.253
6.0×10^{-4}	68.900	3.823	3.167	9.022
9.0×10^{-4}	67.776	4.230	3.168	6.835
12.0×10^{-4}	67.789	4.167	3.417	3.252

สรุปผลการทดลอง

การเกิดโครงร่างตาข่ายทำให้ไคโตแซนมีสมบัติทางเคมีและสมบัติทางกลเปลี่ยนไปโดยไคโตแซนจะมีความเป็นผลึก ความสามารถในการละลายในกรดอะซิติกและการดูดซึมน้ำลดลง นอกจากนี้การเกิดโครงร่างตาข่ายยังช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มไคโตแซนทั้งขณะแห้ง และเปียกน้ำซึ่งที่ปริมาณกลูตารัลดีไฮด์เท่ากับ 3.0×10^{-6} โมลต่อไคโตแซน 1 กรัม จะให้ความแข็งแรงเมื่อแห้งและเปียกน้ำและความยืดดีที่สุด แต่เมื่อความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์มากกว่านี้จะทำให้ความแข็งแรงเมื่อเปียกน้ำลดต่ำลง แผ่นฟิล์มจะมีสมบัติเปราะและไม่ยืด

เอกสารอ้างอิง

Kurita, K., Koyama, Y. and Taniguchi, A. 1986. Studies on chitin. IX. Crosslinking of water - soluble chitin and evaluation of the products as adsorbents for cupric ion. Journal of Applied Polymer Science. 31 : 1169-1176.

Kurita, K., Koyama, Y. and Taniguchi, A. 1986. Studies on chitin. X. Homo - geneous cross - linking of chitosan for enhanced cupric ion adsorption. Journal of Applied Polymer Science. 31 : 1951-1954.

Lee, Y. M., Kim, J. H.,Kim, J. Y. and Kim K. Y. 1992. Properties and swelling characteristics of cross-linked poly(vinyl alcohol) / chitosan blend membrane. Journal of Applied Polymer Science. 45 : 1711-1717.

Lee, Y.M., Nam, S.Y. and Kim, J.H. 1992. Pervaporation of water-ethanol through poly (vinyl alcohol) / chitosan blend membrane. Polymer Bulletin. 29 : 423-429.

Muzzarelli, R. A. A. 1977. Chitin. Oxford:Pergamon Press,

Nakatsuka, S. and Andrady, A.L. 1992. Permeability of vitamin B - 12 in chitosan membranes. Effect of crosslinking and blending with poly (vinyl alcohol) on permeability. Journal of Applied Polymer Science. 44: 17-28.

Robert, G.A.F. and Taylor, K.E. 1989. The formation of gels by reaction of chitosan with glutaraldehyde. Makromolulare Chemie. 190 : 951 - 960.

Thacharodi, D. and Panduranga, R.K. 1993. Propranol hydrochloride release behaviour of crosslinked chitosan membranes. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 58 : 177-181.

Wei, Y. C., Hudson, S. M. Mayer, J. M. and Kaplar, D.L. 1992. The crosslinking of chitosan fibers. Journal of Polymer Science. 30 : 2187 - 2193.

(Revised version accepted October 1, 1997.)