

ความต้านทานตัวทำละลายอินทรีย์ของฟิล์มโคโตนที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์

นางสาว สุนันทา อัครสุวรรณ

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

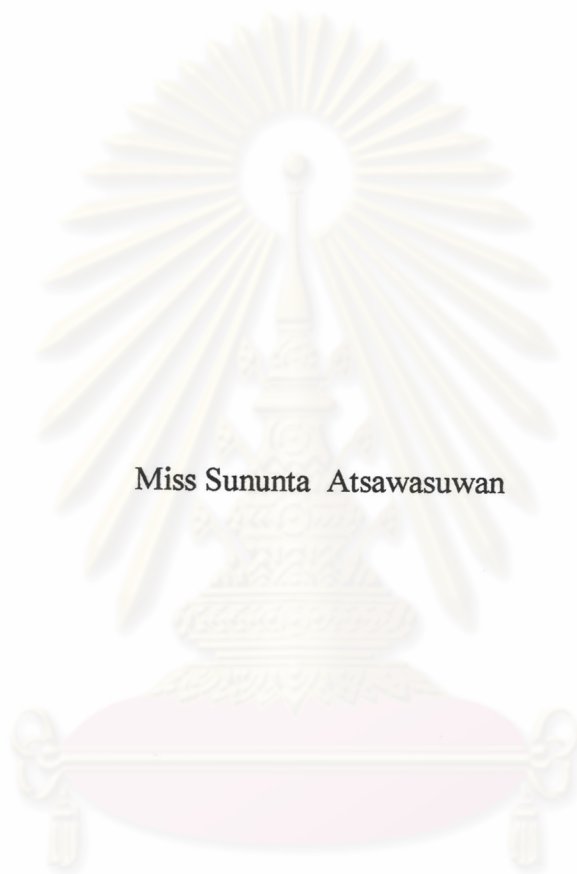
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0435-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ORGANIC SOLVENT RESISTANCE OF GLUTARALDEHYDE
CROSSLINKED CHITOSAN FILM



Miss Sununta Atsawasuwana

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-03-0435-4

นางสาว สุนันทา อัครสุวรรณ : ความต้านทานตัวทำละลายอินทรีย์ของฟิล์มไคโตแซนที่เชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ (ORGANIC SOLVENT RESISTANCE OF GLUTARALDEHYDE CROSSLINKED CHITOSAN FILM) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. เข็มชัย เหมะจันทร์, 77 หน้า. ISBN 974-03-0435-4.

งานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มไคโตแซนที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยกลูตารัลดีไฮด์ ที่ความเข้มข้นและเวลาของการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน และขึ้นรูปฟิล์มด้วยเทคนิคการหล่อแบบ ฟิล์มไคโตแซนนี้ได้รับการค้นคว้าขึ้นมาเพื่อใช้เป็นชั้นนอกของแผ่นเยื่อแยกสารเชิงประกอบสำหรับการแยกตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ จุดประสงค์ของการวิจัยนี้คือ การศึกษาถึงผลกระทบของความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์และเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางต่อสมบัติเชิงกลและความคงทนต่อตัวทำละลายของฟิล์มไคโตแซนที่ได้ การทดสอบแรงดึงใช้ในการตรวจสอบสมบัติความทนแรงดึงของฟิล์มไคโตแซน ส่วนปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางหาได้โดยการใช้เทคนิคเอพีไอเอสเปกโทรสโกปี

จากการวิจัยพบว่า ความทนแรงดึงของฟิล์มไคโตแซนลดลงตามความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์และเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้น ฟิล์มไคโตแซนที่เชื่อมขวางด้วยสารละลายกลูตารัลดีไฮด์เข้มข้น 0.02% โดยน้ำหนักและเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวาง 20 นาที มีความทนแรงดึงสูงสุดและคงทนต่อตัวทำละลายประเภทไม่มีขั้วรวมถึงเฮกเซน เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน และเอทิลอะซีเตท นอกจากนี้พบว่า ปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของกลูตารัลดีไฮด์ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อนิสิต.....อัครสุวรรณ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อ.เข็มชัย เหมะจันทร์

4272439023 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORD: CHITOSAN FILM / CROSSLINKING / SOLVENT RESISTANCE / MECHANICAL STRENGTH

SUNUNTA ATSAWASUWAN : ORGANIC SOLVENT RESISTANCE OF GLUTARALDEHYDE CROSSLINKED CHITOSAN FILM. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. DR. KHEMCHAI HEMACHANDRA, 77 pp. ISBN. 974-03-0435-4.

The crosslinked chitosan films have been formulated with glutaraldehyde with a range of concentration and crosslinking time by using solvent-evaporation casting technique to use as the selective layer of the composite membranes in the solvent recovery. The primary objective of this investigation was to evaluate the effect of various glutaraldehyde concentration and crosslinking time on subsequent tensile strength and solvent resistance of chitosan films. The tensile strength and degree of crosslinking were determined by tensile measurement and FT-IR spectroscopy analysis sequentially.

It was established that the tensile strength of the crosslinked chitosan films decreased with increasing glutaraldehyde concentration and crosslinking time. The crosslinked chitosan films with 0.02%w/w glutaraldehyde concentration and 20 minutes of crosslinking time showed the highest tensile strength and had good solvent resistance to non polar solvents including hexane, methyl isobutyl ketone and ethyl-acetate. The degree of crosslinking of the chitosan films increased with increasing glutaraldehyde concentration and crosslinking time.

Department Materials Science

Student's signature.....*Sununta Atsawasuwan*

Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology

Advisor's signature.....*Khemchai Hemachandra*

Academic year 2001

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to express my sincere appreciation and gratitude to Assoc. Prof. Dr. Khemchai Hemachandra, my advisor for his invaluable guidance, constructive criticism and continued encouragement throughout the course of this study.

I am grateful to Assoc. Prof. Saowaroj Chauyjuljit, Assoc. Prof. Paiparn Santisuk, Assoc. Prof. Dr. Werasak Udomkichdecha and Dr. Vimolvan Pimpan for their comments and assistance for my study and the Department of Materials Science, Chulalongkorn University for graduate courses.

It gives me great pleasure to thank the following people who have assisted me during the period of my research at Separation Technology Group, Institute for Chemical Process and Environment Technology (ICPET), National Research Council of Canada (NRC) in Canada.

I am grateful to Dr. Ashwani Kumar, my supervisor and also Dr. Deepak Musale for their valuable advice and guidance throughout this research.

I am also grateful to the following people who have collaborated in the project: Mrs. Linda Layton for training on casting the membrane and other techniques, Mr. Mauro Dal-cin for testing the membrane and helpful discussion, Dr. Sandeep Karode and Mr. Oleh Kutowy for kind advice.

I am also grateful to Dr. Dave Carlsson for training FT-IR spectroscopy, for helpful discussion and suggestions, Mr. Gerald Pleizier for SEM analysis, Mrs. Kathleen Shaw for training Instron machine and helpful suggestion, and Dr. Ying Dai for good advices. My thanks are also extended to Mrs. Krisana Siraleartmukul for giving me a chance, Mrs. Sarintorn Limpanath for their encouragement and suggestion.

I would like to thank National Science and Technology Development Agency (NSTDA) in Thailand for giving me a chance and financial support to work at NRC, Canadian International Development Agency (CIDA), Canada-ASEAN center (CAC) for supporting the airplane ticket.

Finally, I would like to express my deepest appreciation to my family and all my friends for their love, encouragement and moral support throughout my study at Chulalongkorn University.

TABLE OF CONTENTS

	Page
Abstract (Thai)	iv
Abstract (English)	v
Acknowledgements	vi
List of Tables.....	x
List of Figures.....	xi
Chapter 1 Introduction	1
Chapter 2 Literature Review	3
2.1 Definition of Membrane	3
2.2 Membrane Architecture.....	3
2.3 Formation of Pores by Phase Inversion Method.....	4
2.4 Nanofiltration Membrane.....	7
2.4.1 Theory.....	7
2.4.2 Introduction of the nanofiltration membrane in the organic solvent recovery.....	7
2.4.3 Other applications of nanofiltration membrane.....	8
2.5 Chitosan.....	8
2.6 Crosslinking Reaction of Chitosan.....	10
2.7 Determination of Degree of Crosslinking.....	12
2.8 Membrane Testing.....	17
2.9 Percentage of Separation.....	21
2.10 Background of Surface Crosslinked Chitosan/Poly(acrylonitrile) Composite Nanofiltration Membrane in the Organic Solvent Recovery.....	23
Chapter 3 Experimental Methods	26
3.1 Scope of Research.....	26
3.2 Materials.....	26

	Page
3.3 Preparation of Chitosan Films.....	27
3.3.1 Purification of chitosan.....	27
3.3.2 Preparation of uncrosslinked chitosan film.....	27
3.4 Preparation of Crosslinked Chitosan Films.....	28
3.5 Characterization of Uncrosslinked and Crosslinked Chitosan Films.....	29
3.5.1 Determination of degree of crosslinking.....	29
3.5.2 Swelling in water.....	29
3.5.3 Tensile strength measurement.....	30
3.5.4 Investigation of solvent resistance of uncrosslinked chitosan and crosslinked chitosan films.....	31
3.6 Preparation of the Chitosan/Poly(acrylonitrile) Composite Membrane.....	31
3.6.1 Preparation of poly(acrylonitrile) membrane.....	31
3.6.2 Preparation the surface crosslinking of polyacrylonitrile / chitosan composite membrane.....	32
3.7 Characterization of Poly(acrylonitrile)/Chitosan Composite Membrane.....	32
3.7.1 Morphology of membrane.....	32
3.7.2 Percentage of separation.....	33
Chapter 4 Result and Discussion.....	34
4.1 Degree of Crosslinking of Chitosan Films.....	34
4.2 Swelling in Water.....	41
4.3 Effect of Glutaraldehyde Concentration on the Tensile Strength of Films.....	42
4.4 Solvent Resistance of Uncrosslinked and Crosslinked Chitosan Films.....	44
4.5 Morphology of Membrane.....	49
4.6 Molecular Weight Cut Off (MWCO) of Membranes.....	51

	Page
Chapter 5 Conclusion	53
Chapter 6 Future Work.....	54
References.....	55
Appendices.....	58
Curriculum vitae.....	77



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Solubility of cyclohexylamine, 50% glutaraldehyde solution and product in each solvents: water, 95%aq. EtOH, chloroform.....	14
4.1 The factor and thickness of the crosslinked chitosan films	34
4.2 Determination the imine and crosslinker concentration of the crosslinked chitosan films.....	35
4.3 Determination the imine and crosslinker concentration of the crosslinked chitosan films.....	41
4.4 The percentage of swelling in water of the uncrosslinked and crosslinked chitosan films.....	41
4.5 The tensile strength of chitosan films at various glutaraldehyde concentration, 20 minutes of crosslinking time.....	43
4.6 The tensile strength of uncrosslinked chitosan films after soaked films in various solvents.....	45
4.7 The tensile strength of the crosslinked chitosan films after soaked films in various solvents.....	45
4.8 The physical properties of solvents.....	46
4.9 Difference ($\Delta\delta$) in solubility parameters of chitosan with various solvents.....	46

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Phase separation in ternary systems for membrane preparation.....	6
2.2 Chemical structure of cellulose, chitin, chitosan.....	9
2.3 The reaction mechanism of chitosan solution.....	9
2.4 Proposed structure for chitosan crosslinked by glutaraldehyde by Schiff's base formation.....	11
2.5 Schiff's base formation.....	12
2.6 The chemical structure of 1,3-di(methylidene)- cyclohexylamine propane.....	13
2.7 Standard curve between the imine concentration and the imine adsorbance at 1665 cm^{-1}	15
2.8 Schematic diagram of ultrafiltration membrane test apparatus.....	19
2.9 Test apparatus.....	20
2.10 Design of test cell.....	20
2.11 Test cell.....	21
2.12 Thin-film composite membrane structure.....	23
3.1 The stainless pipe pressure filter tube.....	26
3.2 FT-IR spectrometer model M series.....	29
3.3 Instron Model No.1123.....	30
3.4 Storage of membranes.....	32
3.5 Total carbon analyzer.....	33
4.1 The IR spectrum of uncrosslinked chitosan films.....	36
4.2 The spectral subtraction of 0.02% crosslinked chitosan film, 20 min. by IR spectrum of uncrosslinked chitosan film.....	36
4.3 The spectral subtraction of 0.02% crosslinked chitosan film, 40 min. by IR spectrum of uncrosslinked chitosan film.....	37
4.4 The spectral subtraction of 0.04% crosslinked chitosan film, 20 min. by IR spectrum of uncrosslinked chitosan film.....	37
4.5 The spectral subtraction of 0.04% crosslinked chitosan film, 40 min. by IR spectrum of uncrosslinked chitosan film.....	38

	Page
4.6 The spectral subtraction of 0.06% crosslinked chitosan film, 20 min. by IR spectrum of uncrosslinked chitosan film.....	38
4.7 The spectral subtraction of 0.06% crosslinked chitosan film, 40 min. by IR spectrum of uncrosslinked chitosan film.....	39
4.8 Effects of glutaraldehyde concentration and crosslinking time on the imine concentration.....	40
4.9 Effects of glutaraldehyde concentration and crosslinking time on the crosslinker concentration.....	40
4.10 Effect of glutaraldehyde concentration on the percentage of swelling in water of crosslinked chitosan film.....	42
4.11 Effect of glutaraldehyde concentration on the tensile strength.....	44
4.12 Solvent resistance of uncrosslinked chitosan films.....	48
4.13 Solvent resistance of crosslinked chitosan films with 0.02% w/w glutaraldehyde solution, 20 min.....	49
4.14 Scanning electron microscope at the surface of 14% w/w PAN membrane.....	50
4.15 Scanning electron microscope of cross-section of 14% w/w PAN membrane.....	50
4.16 Scanning electron microscope of cross-section of 14% w/w PAN membrane after coating with 2% chitosan solution.....	51
4.17 The separation of membranes.....	52