

บทที่ 4

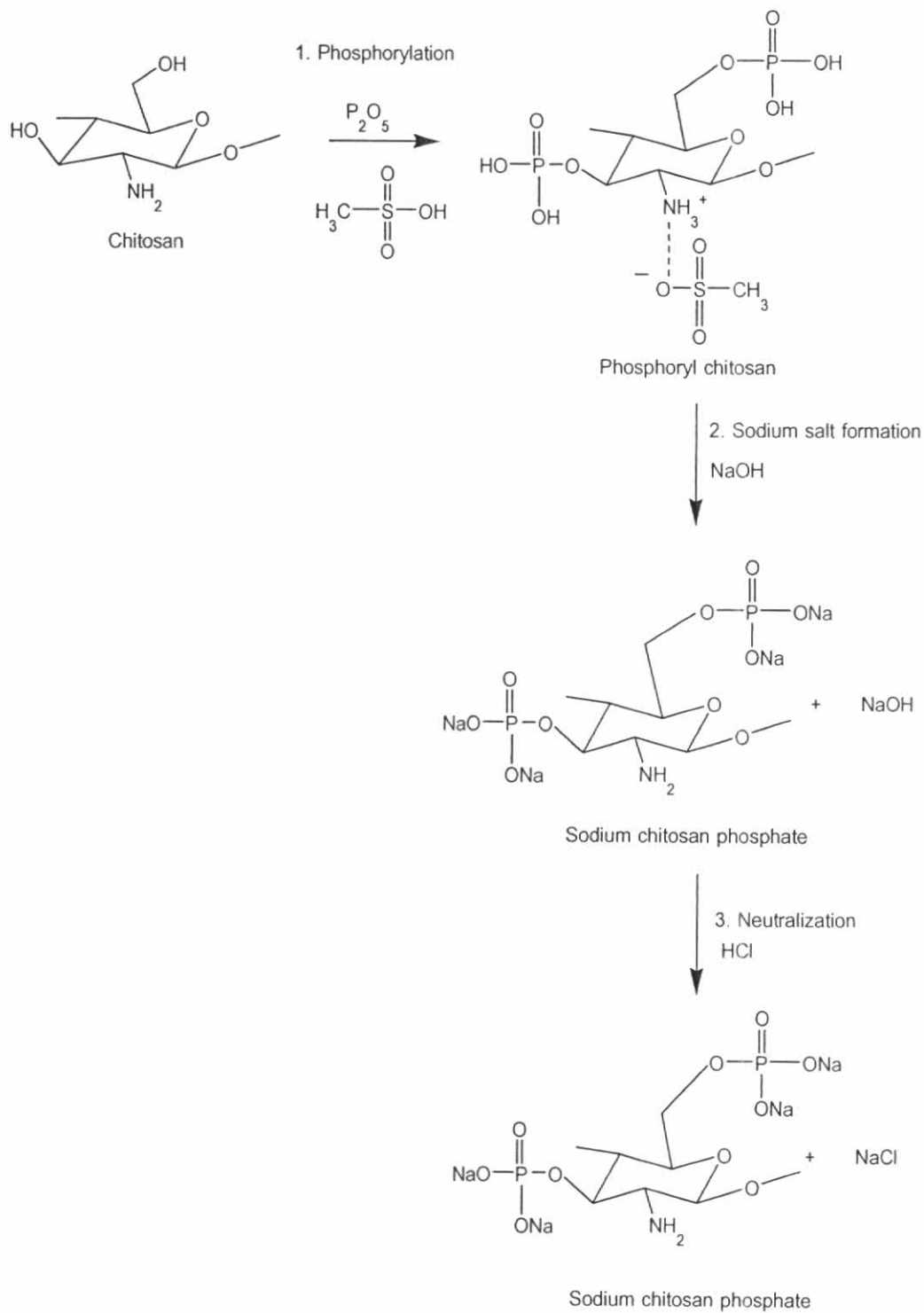
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์โซเดียมไคโตซานฟอสเฟต (Sodium Chitosan Phosphate)

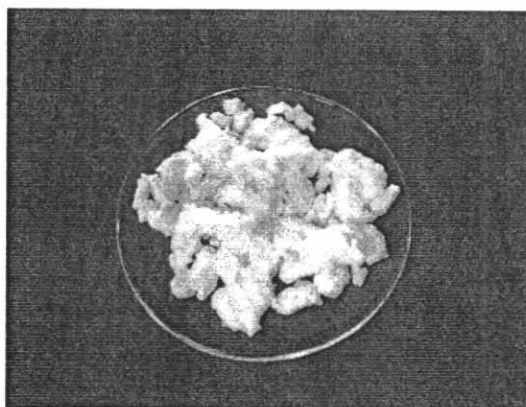
การสังเคราะห์โซเดียมไคโตซานฟอสเฟต แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

1. ปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชัน (Phosphorylation reaction)
2. การก่อเกิดเกลือโซเดียม (Sodium salt formation)
3. การทำให้เป็นกลาง (Neutralization)

เมื่อนำไคโตซานมาทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ด้วยปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชัน โดยมีกรดมีเทนซัลโฟนิกเป็นทั้งตัวทำละลายและเป็นสารป้องกันหมู่อะมิโนของไคโตซานไม่ให้เกิดปฏิกิริยา [36] ภายใต้อุณหภูมิ 0-5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยานำสารละลายผสมไปตกตะกอนในแอซีโตน เกิดเป็นอนุพันธ์ฟอสฟอริลไคโตซานที่มีหมู่กรดฟอสฟอริกแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของคาร์บอนตำแหน่งที่หกและสามของไคโตซาน ดังปฏิกิริยาเคมีแสดงในรูปที่ 4.1 จากนั้นนำอนุพันธ์ฟอสฟอริลไคโตซานมาละลายน้ำพร้อมทั้งไดอะลิซิสด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 วัน เพื่อกำจัดกรดมีเทนซัลโฟนิกและสารที่หลงเหลือจากการทำปฏิกิริยา เนื่องจากอนุพันธ์ไคโตซานฟอสเฟตเมื่อมีระดับการแทนที่ด้วยหมู่ฟอสเฟตเป็นปริมาณมากความสามารถในการละลายน้ำจะลดลง [36] ดังนั้นเพื่อปรับปรุงสมบัติการละลายของอนุพันธ์ไคโตซานฟอสเฟต ภายหลังจากไดอะลิซิสด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลา 2 วันแล้ว จากนั้นทำให้เกิดในรูปของเกลือโซเดียมโดยการไดอะลิซิสต่อด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มากเกินไปจะถูกกำจัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เกิดเป็นเกลือโซเดียมคลอไรด์ จากนั้นเกลือโซเดียมคลอไรด์จะถูกกำจัดออกโดยการไดอะลิซิสด้วยน้ำกลั่นอีกครั้งเป็นเวลา 2 วัน จะได้อนุพันธ์ของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่มีลักษณะฟองฟูสีขาวคล้ายฟองน้ำจากการทำแห้งภายใต้สุญญากาศ ณ จุดเยือกแข็ง ดังแสดงในรูปที่ 4.2 เนื่องจากเป็นอนุพันธ์ของเกลือหมู่ 1 จึงทำให้สารที่สังเคราะห์ได้สามารถละลายน้ำได้ดี



รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ไฮเดียมโคโตซานฟอสเฟต



รูปที่ 4.2 อนุพันธ์โซเดียมไคโตซานฟอสเฟต

ในงานวิจัยนี้สังเคราะห์อนุพันธ์โซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่มีระดับการแทนที่แตกต่างกันโดยให้ไคโตซานทำปฏิกิริยากับฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเท่ากับ 0.1, 0.5, 1 และ 2 ตามลำดับ

4.1.1 การหาปริมาณร้อยละผลผลิตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต

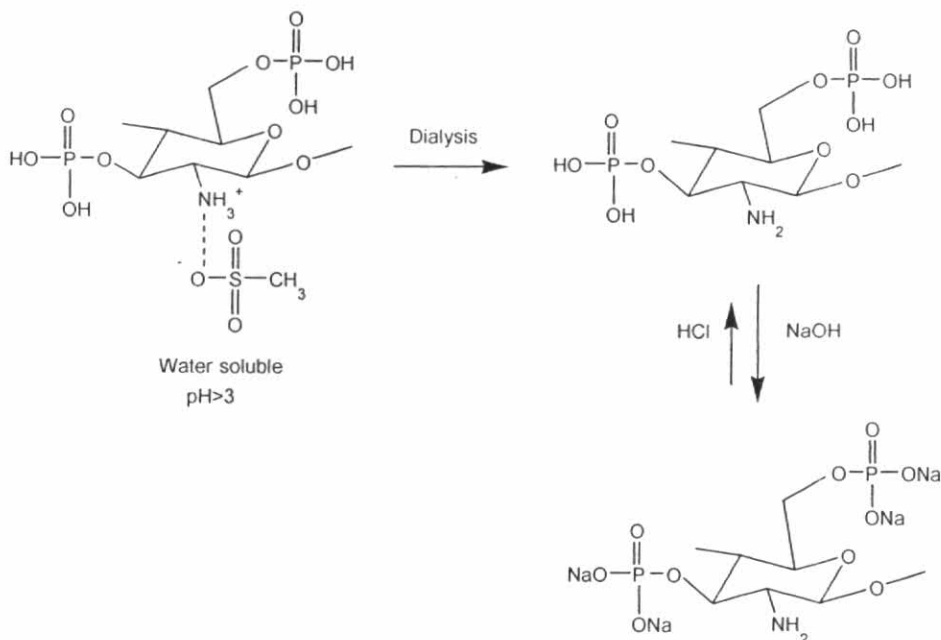
ปริมาณร้อยละผลผลิตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้จากการใช้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเท่ากับ 0.1, 0.5, 1 และ 2 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลผลิตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต

โมลของฟอสฟอรัส เพนทอกไซด์	ร้อยละผลผลิต
	ส่วนที่ละลายน้ำ
0.1	19.55
0.5	13.99
1	2.85
2	5.29

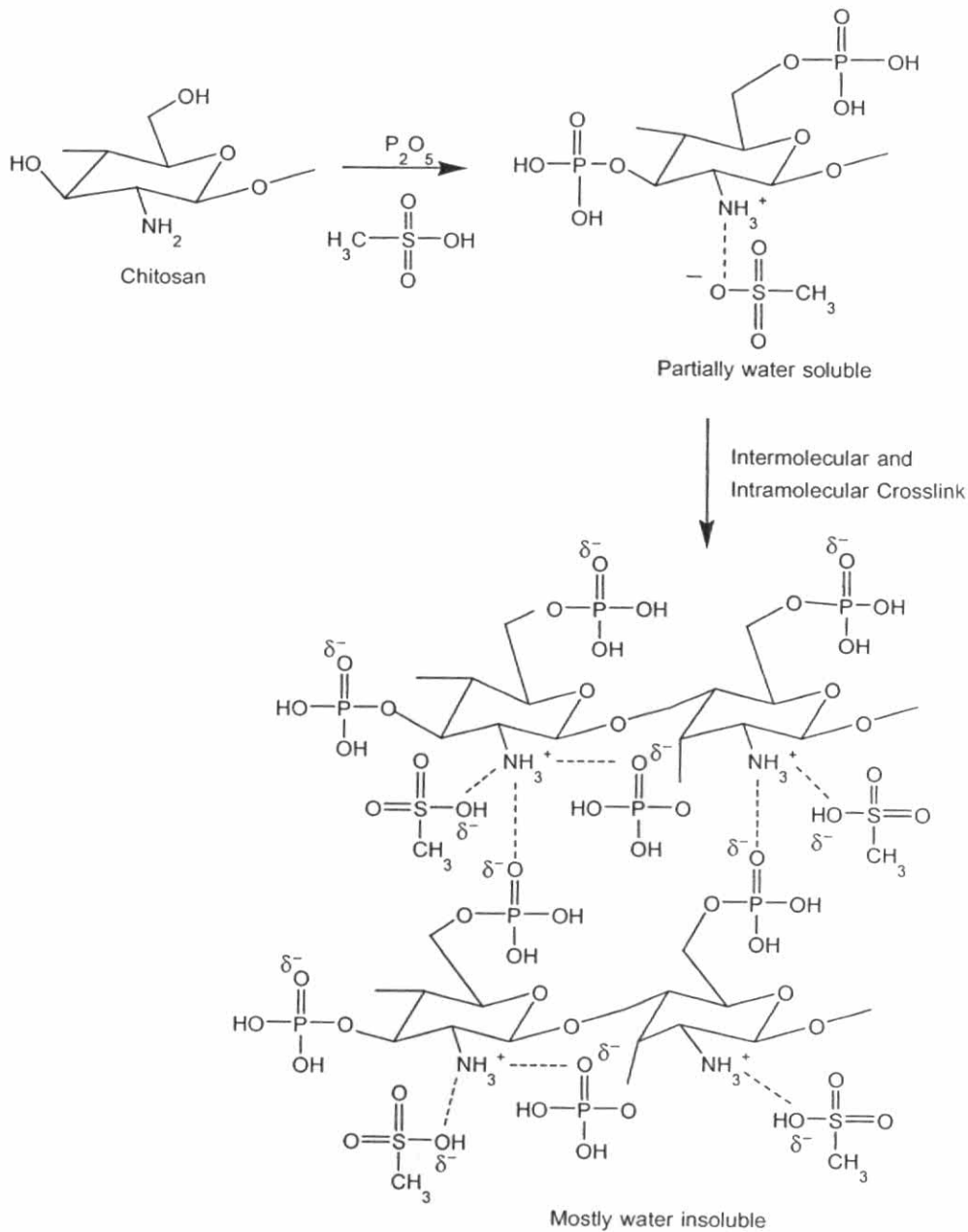
จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าร้อยละผลผลิตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่สามารถละลายน้ำมีค่าลดลงเรื่อยๆ เนื่องจากอนุพันธ์ไคโตซานฟอสเฟตเมื่อมีระดับการแทนที่ด้วยหมู่ฟอสเฟตเป็นปริมาณมากความสามารถในการละลายน้ำจะลดลง [36] การสังเคราะห์โซเดียม

โคโตซานฟอสเฟตด้วยอัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำ โคโตซาน เป็น 0.1 เท่าโมล จะสามารถสังเคราะห์โซเดียมโคโตซานฟอสเฟตที่สามารถละลายน้ำได้ทั้งหมด มีร้อยละผลผลิตของโซเดียมโคโตซานฟอสเฟตเท่ากับ 19.55 ส่วนการสังเคราะห์โซเดียมโคโตซานฟอสเฟตด้วยอัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโตซานเป็น 0.5 และ 1 เท่าโมล ภายหลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันและตกตะกอนด้วยแอสีโตนได้เป็นตะกอนสีน้ำตาลเข้มซึ่งเป็นสีของโคโตซานที่ละลายกับกรดมีเทนซัลโฟนิก แสดงให้เห็นว่าภายหลังการตกตะกอนด้วยแอสีโตนแล้วยังคงหลงเหลือกรดมีเทนซัลโฟนิกอยู่ ทำให้เมื่อนำตะกอนสีน้ำตาลเข้มของฟอสฟอริลโคโตซานไปละลายน้ำทำให้สารละลายมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนๆ ($\text{pH} > 3$) ที่สามารถละลายตะกอนสีน้ำตาลเข้มของฟอสฟอริลโคโตซานได้ดี หลังจากขั้นตอนการก่อเกิดเกลือโซเดียมด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จะได้โซเดียมโคโตซานฟอสเฟตที่สามารถละลายน้ำได้ดี โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มากเกินไปจะถูกกำจัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ซึ่งคาดว่าโซเดียมโคโตซานฟอสเฟตบางส่วนเปลี่ยนกลับมาเป็นฟอสฟอริลโคโตซานซึ่งมีหมู่แทนที่เป็นหมูกรดฟอสฟอริกที่ไม่ละลายน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ส่งผลให้ร้อยละผลผลิตของโซเดียมโคโตซานฟอสเฟตที่ละลายน้ำลดลงเป็น 13.99 และ 2.85 เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโตซานเป็น 0.5 และ 1 เท่าโมล ตามลำดับ ส่วนร้อยละผลผลิตของฟอสฟอริลโคโตซานที่ไม่ละลายน้ำเพิ่มขึ้นเป็น 3.00 และ 11.25 เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโตซานเป็น 0.5 และ 1 เท่าโมล ตามลำดับ



รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยาการเกิดโซเดียมโคโตซานฟอสเฟตและฟอสฟอริลโคโตซานที่อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโตซานเท่ากับ 0.5 และ 1 เท่าโมล

การสังเคราะห์โซเดียมโคโคซานฟอสเฟตด้วยอัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโคซานเป็น 2 เท่าโมล ภายหลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันและตกตะกอนด้วยแอสซิโตนได้เป็นตะกอนสีน้ำตาลเข้มซึ่งเป็นสีของโคโคซานที่ละลายกับกรดมีเทนซัลโฟนิกเช่นกัน แสดงให้เห็นว่าภายหลังการตกตะกอนด้วยแอสซิโตนแล้วยังคงมีกรดมีเทนซัลโฟนิกเหลืออยู่ ซึ่งทำให้เมื่อนำตะกอนสีน้ำตาลเข้มของฟอสฟอริลโคโคซานไปละลายน้ำ สารละลายจึงมีฤทธิ์เป็นกรดอ่อนๆ ($\text{pH} > 3$) แต่เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโคซานเป็น 2 เท่าโมล ทำให้เกิดการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของโคโคซานด้วยหมู่ฟอสฟอริลมากขึ้น ซึ่งหมู่ฟอสฟอริลที่แทนที่นั้นมีความเป็นขั้วลบอ่อนซึ่งเหมาะสมที่จะละลายในสารละลายที่เป็นเบส ดังนั้น เมื่อมีการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟอสฟอริลในปริมาณที่มากขึ้นทำให้หมู่ฟอสฟอริลสามารถเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลกับประจุบวกของโคโคซานที่ถูกโปรโตเนตด้วยกรดมีเทนซัลโฟนิกที่หลงเหลืออยู่ (คำอธิบายเพิ่มเติมในหัวข้อที่ 4.1.5) ส่งผลให้เกิดตะกอนสีน้ำตาลเข้มลอยเป็นแพเหนียวๆ บนผิวน้ำ ตะกอนที่ลอยเป็นแพบนผิวน้ำมีลักษณะเหนียวอันเนื่องมาจากแอสซิโตนไม่สามารถกำจัดกรดมีเทนซัลโฟนิกออกจากฟอสฟอริลโคโคซานได้หมด นอกจากนี้ยังมีฟอสฟอริลโคโคซานส่วนน้อยที่ยังคงสามารถละลายน้ำ ($\text{pH} > 3$) ได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ดังนั้น ร้อยละผลผลิตของโซเดียมโคโคซานฟอสเฟตที่ละลายน้ำมีเป็นปริมาณน้อยประมาณ 5.29 และร้อยละผลผลิตของฟอสฟอริลโคโคซานที่ไม่ละลายน้ำประมาณ 17.8



รูปที่ 4.4 ปฏิกิริยาการเกิดฟอสฟอริลโคโตซานที่ละลายน้ำได้บางส่วนและปฏิกิริยาการเชื่อมขวางทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลของอนุพันธ์โคโตซานที่สังเคราะห์จากการใช้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโตซานเท่ากับ 2 เท่า โมล

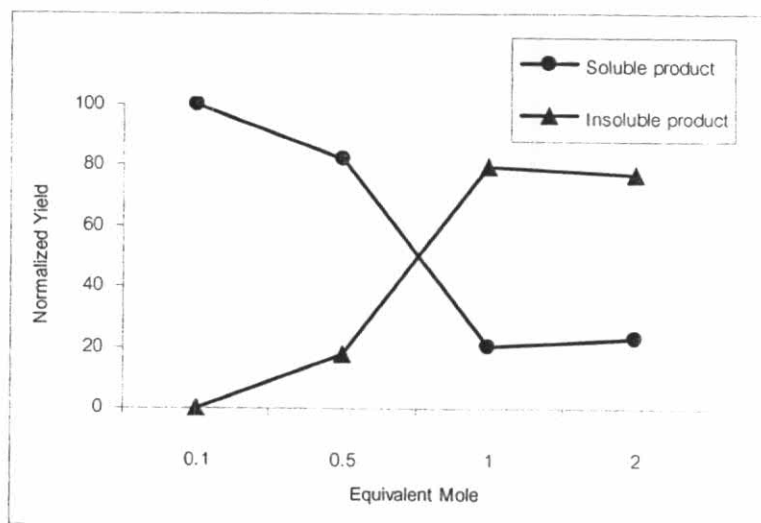
จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าร้อยละผลผลิตของไซเดียมโคโตซานฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณน้อยมาก ทั้งนี้อาจเป็นเพราะในกระบวนการสังเคราะห์ที่ใช้กรดมีเทนซัลโฟนิกซึ่งเป็นกรดเข้มข้นสามารถทำลายพันธะที่เชื่อมโยงระหว่างหน่วยย่อยของโคโตซาน ทำให้น้ำหนักโมเลกุลเล็กลง ซึ่งสามารถยืนยันผลจากเทคนิค HPLC ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของไคโตซานก่อนและภายหลังทำปฏิกิริยา

รายการ	ไคโตซานเริ่มต้น	ไคโตซานหลังทำปฏิกิริยาในกรด	ไคโตซานหลังสิ้นสุดปฏิกิริยาและไดอะลิซิส
น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก	371,000	53,000	196,000
ดัชนีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (PDI)	13.79	6.06	1.70

จากตารางที่ 4.2 จะเห็นว่าไคโตซานตั้งต้นมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักประมาณ 371,000 และมีค่า PDI ค่อนข้างสูง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ตั้งต้นมีความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุลมาก แต่เมื่อทำปฏิกิริยาฟอสฟอริลเลชันที่นำไคโตซานละลายในกรดมีเทนซัลโฟนิกซึ่งเป็นกรดเข้มข้นสามารถทำลายพันธะที่เชื่อมโยงระหว่างหน่วยย่อยของไคโตซาน ทำให้น้ำหนักโมเลกุลน้อยลงมีค่าประมาณ 53,000 ทำให้มีค่า PDI แคบลง ดังนั้น หลังจากนำอนุพันธ์ฟอสฟอริลไคโตซานมาไดอะลิซิสด้วยน้ำกลั่นที่มีการคัตเลือกน้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight Cut Off (MWCO)) 6000-8000 ซึ่งจะกำจัดอนุพันธ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า 6000-8000 ออก ซึ่งเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ได้ร้อยละโดยน้ำหนักของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตมีค่าน้อย ดังนั้นภายหลังจากการไดอะลิซิสอนุพันธ์โซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า 6000-8000 จะถูกกำจัดออกทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักมีค่าเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 196,000 และมี PDI แคบ สำหรับส่วนไม่ละลายที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการไดอะลิซิสแต่ได้มาจากการตกตะกอนในแอสีโตน ถ้าน้ำหนักโมเลกุลของอนุพันธ์ฟอสฟอริลไคโตซานที่สังเคราะห์ได้น้อยมากจะไม่สามารถตกตะกอนในแอสีโตนได้ ซึ่งเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ได้ร้อยละโดยน้ำหนักของฟอสฟอริลไคโตซานมีค่าน้อยเช่นกัน

เมื่อเปรียบเทียบร้อยละผลผลิตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตและฟอสฟอริลไคโตซานที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างไคโตซานและฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเท่ากับ 0.1, 0.5, 1 และ 2 สามารถเปรียบเทียบได้โดยการทำออร์มอไลซ์เซชันของร้อยละผลผลิตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต (ส่วนละลาย) และฟอสฟอริลไคโตซาน (ส่วนไม่ละลาย) เทียบกับร้อยละผลผลิตทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 4.5

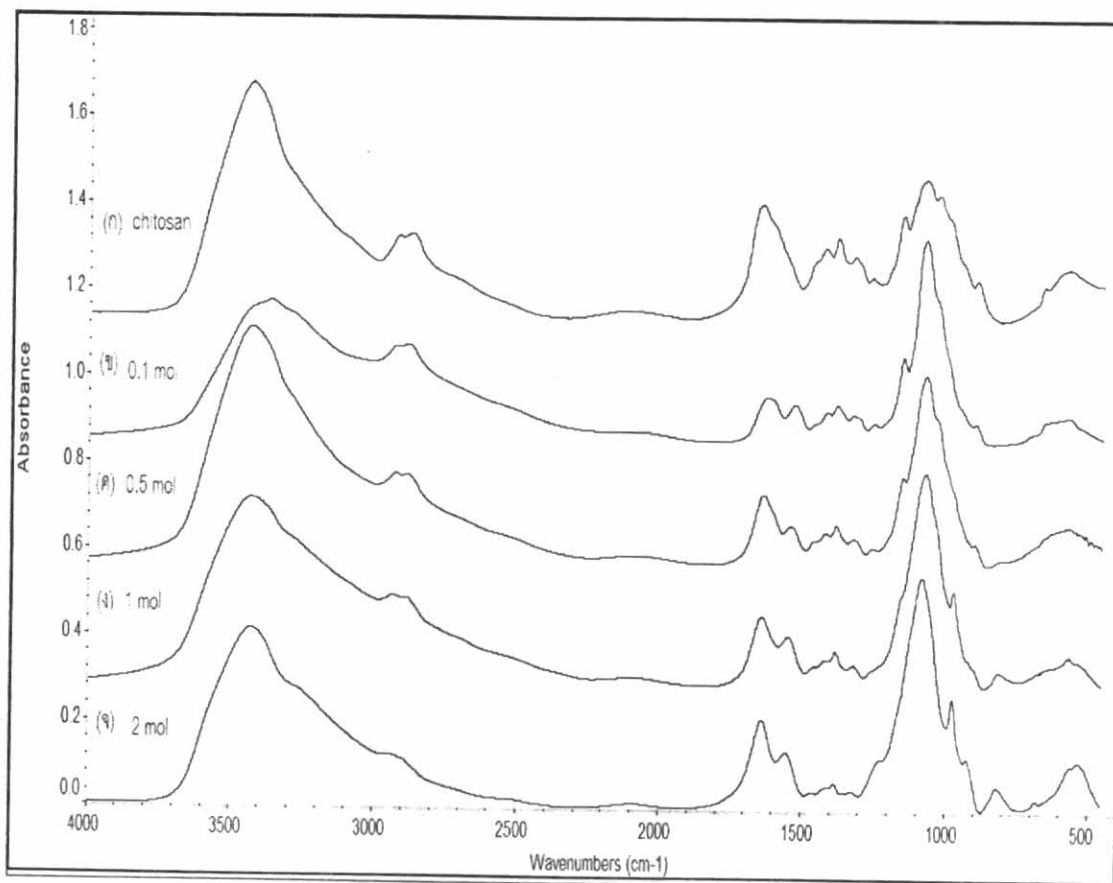


รูปที่ 4.5 นอร์มอลไลซ์ร้อยละผลผลิตของโซเดียมโคโคซานฟอสเฟตเทียบกับร้อยละผลผลิตทั้งหมด

จากรูปที่ 4.5 พบว่าร้อยละผลผลิตที่ปรับค่าแล้วของโซเดียมโคโคซานฟอสเฟต (ส่วนละลาย) ลดลงเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโคซานเพิ่มขึ้น ในทางกลับกัน ร้อยละผลผลิตที่ปรับค่าแล้วของฟอสฟอริลโคโคซาน (ส่วนไม่ละลาย) เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโคซานเพิ่มขึ้น

4.1.2 โครงสร้างทางเคมีของโซเดียมโคโคซานฟอสเฟตและฟอสฟอริลโคโคซาน

เมื่อนำโคโคซาน โซเดียมโคโคซานฟอสเฟต และฟอสฟอริลโคโคซานที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาฟอสฟอริลเลชันโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโคซานเท่ากับ 0.1, 0.5, 1 และ 2 ไปตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบหมู่ฟังก์ชันหลายชนิด ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.6 และ 4.7 ซึ่งเป็นสเปกตรัมของโซเดียมโคโคซานฟอสเฟต (ส่วนละลายน้ำ) และ ฟอสฟอริลโคโคซาน (ส่วนไม่ละลายน้ำ) ตามลำดับ อีกทั้งพบตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญดังแสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4



รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของ (ก) ไคโตซาน และโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต (ส่วนละลายน้ำ) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเท่ากับ (ข) 0.1 (ค) 0.5 (ง) 1 และ (จ) 2

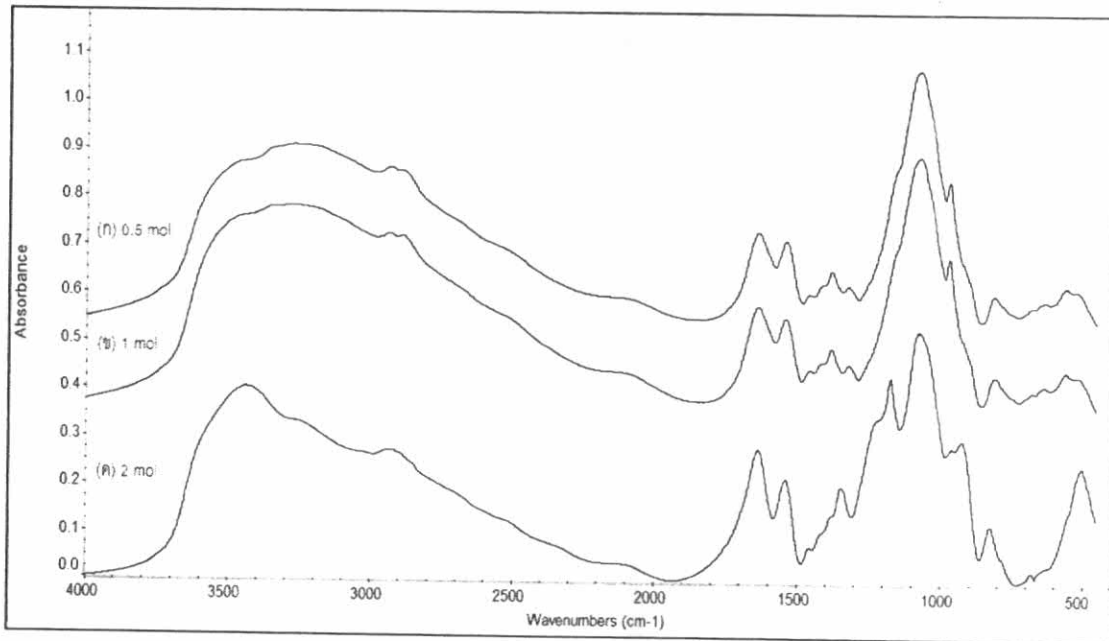
ตารางที่ 4.3 ตำแหน่งพีกสำคัญต่างๆ ที่พบในสเปกตรัมของไคโตซาน

ตำแหน่ง (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
3426	O-H stretching and N-H stretching
2932	C-H stretching on methyl
1652	C=O stretching
1596	N-H bending
1078	C-O stretching of pyranose ring

ตารางที่ 4.4 ตำแหน่งพิกสำคัญต่างๆ ที่พบในสเปกตรัมของไซเดียมไคโตซานฟอสเฟต (ส่วนละลายน้ำ)

ตำแหน่ง (ซม ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
3429	O-H stretching and N-H stretching
2955	C-H stretching on methyl
1635	C=O stretching
1544	N-H bending
1075	C-O stretching of pyranose ring
1240	P=O stretching
975	P-OH bonds
800	P-O-C bonds

จากรูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.3-4.4 แสดงตำแหน่งของพิกสำคัญต่างๆ ที่พบในสเปกตรัมของไคโตซานและไซเดียมไคโตซานฟอสเฟต ซึ่งอินฟราเรดสเปกตรัมของไคโตซาน (ก) ปรากฏพิกการดูดกลืนของ O-H stretching และ N-H stretching ที่ความถี่ 3426 ซม⁻¹ และพิกของ C=O stretching และ N-H bending ที่ความถี่ 1652 และ 1596 ซม⁻¹ ตามลำดับ รวมทั้งพิกของวงน้ำตาล (pyranose ring) ที่ความถี่ 1078 ซม⁻¹ ขณะที่อินฟราเรดสเปกตรัมของไซเดียมไคโตซานฟอสเฟต(ส่วนละลายน้ำ) ((ข)-(จ)) ที่อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเท่ากับ 0.1, 0.5, 1, 2 จะปรากฏพิกที่มีความคล้ายคลึงกับสเปกตรัมของไคโตซาน แต่มีพิกใหม่ปรากฏ ซึ่งเป็นพิกของหมู่ฟอสเฟต นั่นคือ พิก P-O-C ที่ความถี่ 800 ซม⁻¹ และพิก P-OH ที่ความถี่ 975 ซม⁻¹ รวมทั้งพิก P=O stretching ที่ความถี่ 1240 ซม⁻¹ ทั้งนี้พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเท่ากับ 0.1 โมล เป็น 2 โมล จะเห็นพิกของการดูดกลืนของ P-O-C และ P=O stretching มีแนวโน้มสูงขึ้น นั่นแสดงให้เห็นว่าฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับไคโตซาน ทำให้เกิดหมู่ฟอสเฟตแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลที่คาร์บอนตำแหน่งที่สามและหกของไคโตซาน ได้เป็นไซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่ละลายน้ำ



รูปที่ 4.7 FT-IR สเปกตรัมของฟอสฟอริลโคโคโตซาน (ส่วนไม่ละลายน้ำ) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโคโตซานเท่ากับ (ก) 0.5 (ข) 1 และ (ค) 2

จากรูปที่ 4.7 สเปกตรัมของฟอสฟอริลโคโคโตซาน (ส่วนไม่ละลายน้ำ) ที่อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโคโตซานเท่ากับ 0.5, 1 และ 2 พบว่า พีกที่ปรากฏคล้ายคลึงกับพีกส่วนละลายน้ำ โดยปรากฏพีกของหมู่ฟอสเฟตที่ความถี่ 800, 975 และ 1240 cm^{-1} นั้นเป็นเพราะสารที่ได้เป็นสารที่มีโครงสร้างทางเคมีเหมือนกันแต่ต่างที่โซเดียมโคโคโตซานฟอสเฟตแสดงประจุลบ ($-\text{PO}_4^{2-}\text{Na}_2^+$) ในขณะที่ฟอสฟอริลโคโคโตซานมีเพียงแค่อิออนอื่น ๆ ($-\text{PO}_4\text{H}_2$) นอกจากนี้ที่อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโคโตซานเท่ากับ 2 จะปรากฏพีก SO_2 stretching อย่างชัดเจนที่ความถี่ 1175 cm^{-1} นั้นแสดงให้เห็นว่าภายในโครงสร้างของฟอสฟอริลโคโคโตซาน (ส่วนไม่ละลายน้ำ) ยังคงมีกรดมีเทนซัลฟอนิกหลงเหลืออยู่ อันเนื่องมาจากการใช้แอสิตอนล้างตะกอนยังไม่สามารถกำจัดกรดออกไปหมดได้ ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใช้ตัวทำละลายในการล้างตะกอนที่มีขั้วมากกว่าแอสิตอน ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดในหัวข้อ 4.1.5

4.1.3 การหาระดับการแทนที่ของโซเดียมโคโคโตซานฟอสเฟตและฟอสฟอริลโคโคโตซาน

เมื่อนำอนุพันธ์โคโคโตซานที่สังเคราะห์ได้ ทั้งโซเดียมโคโคโตซานฟอสเฟต (ส่วนละลายน้ำ) และฟอสฟอริลโคโคโตซาน (ส่วนไม่ละลายน้ำ) ไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุด้วยกล้อง

จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ชนิดแจกแจงพลังงานรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) ทำให้ได้ค่าระดับการแทนที่ของหมู่ฟอสเฟต (degree of substitution (DS)) ดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟตในโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต (ส่วนละลายน้ำ) และ ฟอสฟอริลไคโตซาน (ส่วนไม่ละลายน้ำ)

อัตราส่วนโดยโมลของ ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซาน	ระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟต ในโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต (ส่วนที่ละลายน้ำ)	ระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟต ในฟอสฟอริลไคโตซาน (ส่วนไม่ละลายน้ำ)
0.1	0.01	-
0.5	0.05	0.18
1	0.3	0.3
2	0.5	0.61

จากตารางที่ 4.5 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานที่เข้าทำปฏิกิริยา พบว่าระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟต (DS) ของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต กับฟอสฟอริลไคโตซานมีค่าเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ที่อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานหนึ่งๆจะพบว่าระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟต (DS) ของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตกับฟอสฟอริลไคโตซานมีค่าใกล้เคียงกัน ทั้งนี้อนุพันธ์ทั้งสองมีโครงสร้างทางเคมีเหมือนกันแต่ต่างกันที่โซเดียมไคโตซานฟอสเฟตแสดงประจุลบ ในขณะที่ฟอสฟอริลไคโตซานมีเพียงแค่ขั้วลบบอ่อนๆ จึงทำให้ความสามารถในการละลายน้ำต่างกัน

จากตารางที่ 4.5 ที่แสดงระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟตและรูปที่ 4.5 ที่แสดงนอร์มอลไลซ์ ร้อยละโดยน้ำหนักของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต (ส่วนละลาย) และฟอสฟอริลไคโตซาน (ส่วนไม่ละลาย) พบว่า เมื่อระดับการแทนที่เพิ่มขึ้นความสามารถในการละลายน้ำของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตลดลง

4.1.4 สมบัติการละลาย

นำอนุพันธ์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตและฟอสฟอริลไคโตซานไปตรวจสอบสมบัติการละลายในตัวทำละลาย 3 ชนิด ได้แก่ สารละลายกรดแอสซิติค ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ สารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ และน้ำกลั่น โดยนำสารตัวอย่าง 2 มิลลิกรัม ละลายในตัวทำละลายข้างต้น 2 มิลลิลิตร ซึ่งผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 สมบัติการละลายของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตและฟอสฟอริลไคโตซาน

อัตราส่วนโดย โมลของ ฟอสฟอริล เพนทอกไซด์ ต่อหนึ่งหน่วย ซ้ำไคโตซาน	ระดับการ แทนที่	สมบัติการละลายของ โซเดียมไคโตซานฟอสเฟต			ระดับการ แทนที่	สมบัติการละลายของ ฟอสฟอริลไคโตซาน		
		เบส	น้ำ	กรด		เบส	น้ำ	กรด
0.1	0.01	X	O	O	-	-	-	-
0.5	0.05	O	O	O	0.18	O	X	Δ
1	0.3	O	O	O	0.3	O	X	O
2	0.5	O	O	X	0.61	X	X	X

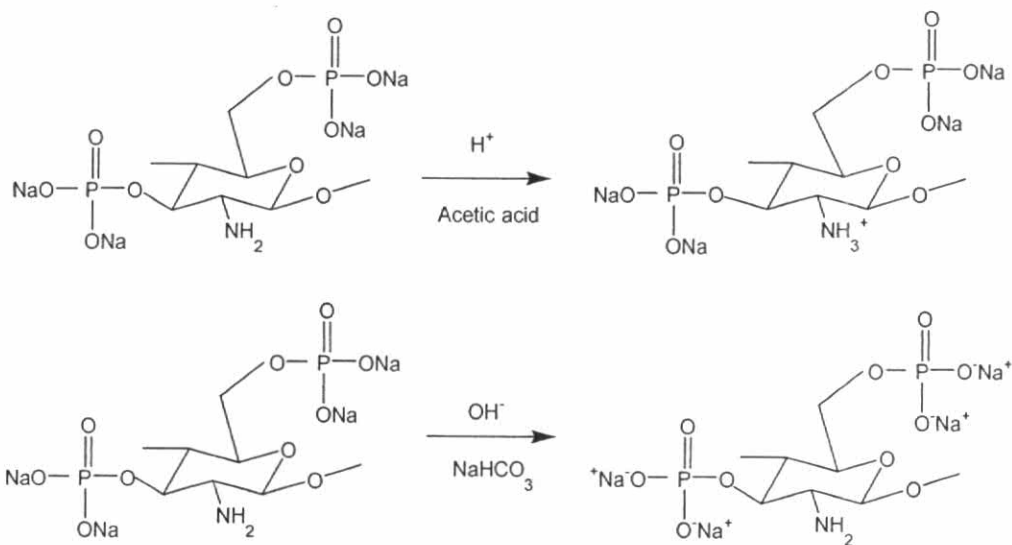
เมื่อ O คือ ละลาย

X คือ ไม่ละลาย

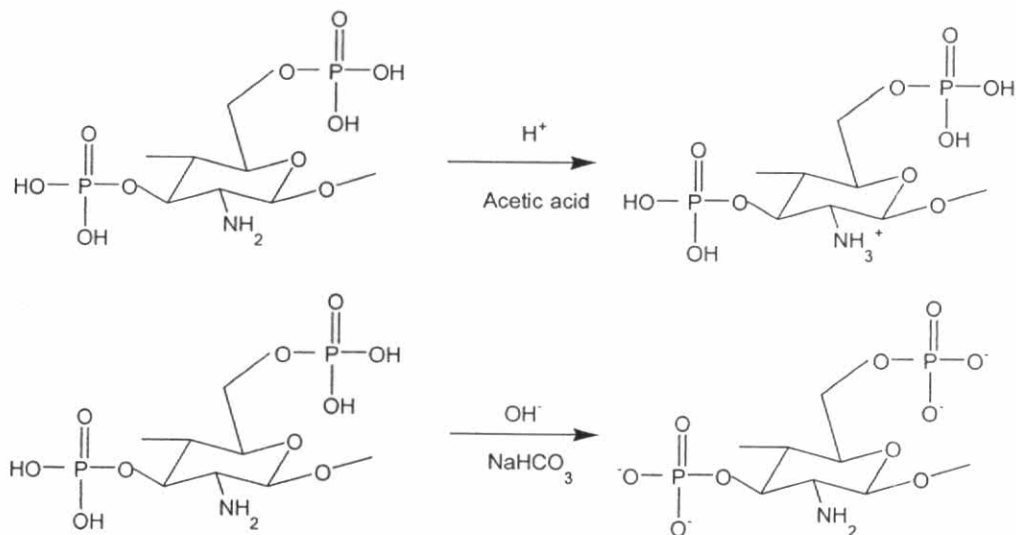
Δ คือ ละลายได้บางส่วน

จากตารางที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่มีระดับการแทนที่ต่ำประมาณ 0.01 หมู่ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซาน ยังคงมีความสามารถในการละลายไม่แตกต่างจากไคโตซาน สารตั้งต้น คือ สามารถละลายในกรดอ่อนได้ดี แต่ความสามารถในการละลายน้ำถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น ทำให้ไม่พบส่วนของฟอสฟอริลไคโตซาน ซึ่งแตกต่างจากโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่มีระดับการแทนที่สูงประมาณ 0.5-0.6 หมู่ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซาน เพราะหมู่ฟอสเฟตจำนวนมากแสดงประจุลบ ทำให้ความสามารถการละลายในสารละลายเบสเพิ่มมากขึ้น แต่ฟอสฟอริลไคโตซานที่ไม่สามารถกำจัดกรดมีเทนซัลโฟนิกได้หมด เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางทั้งภายในและระหว่างโมเลกุล แม้ว่าจะมีหมู่ฟอสเฟตเป็นจำนวนมากก็ตามก็ไม่สามารถละลายได้ในสารละลายเบส สิ่งที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่ง สำหรับโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตและฟอสฟอริลไคโตซานที่มีระดับการแทนที่ปานกลางอยู่ในช่วงระหว่าง 0.05-0.3 พบว่า สามารถละลายได้ทั้งในกรดและเบส ซึ่งคาดว่ามีการแทนที่ของหมู่ฟอสเฟตที่ทำให้สมบัติของสารที่สังเคราะห์ได้ เป็นสารที่เป็นทั้งกรดและเบส (amphoteric) คือ เมื่อละลายในกรด แสดงประจุเป็นบวกและเมื่อละลายในเบส แสดงประจุเป็นลบ ดังแสดงในรูป 4.8

(ก) โซเดียมไคโตซานฟอสเฟต (ส่วนละลาย)



(ข) ฟอสฟอริลไคโตซาน (ส่วนไม่ละลาย)



รูปที่ 4.8 ปฏิกริยาแสดงสมบัติที่เป็นทั้งกรดและเบสของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต และ ฟอสฟอริลไคโตซานที่อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซาน 0.5 และ 1

จากรูปที่ 4.8 เมื่อนำโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตไปละลายในกรด คาดว่าหมู่อะมิโนถูกโปรโตเนต ทำให้เกิดประจุบวกในโครงสร้างส่งผลให้สารสามารถละลายในกรดได้ และเมื่อนำไปละลายในเบสคาดว่าเกลือโซเดียมแตกตัวและมีประจุลบเกิดขึ้น ส่งผลให้สารสามารถละลายได้ในเบส ในทำนองเดียวกัน เมื่อนำฟอสฟอริลไคโตซานไปละลายในกรด หมู่อะมิโนก็จะแตกตัวให้ประจุบวกส่งผลให้ละลายในกรดได้ และเมื่อนำไปละลายในเบสจะทำให้ฟอสฟอริลไคโตซานที่มีขั้วลบอ่อนๆ เกิดการแตกตัวเป็นประจุลบ ทำให้สามารถละลายในเบส

4.1.4 อิทธิพลของการเปลี่ยนตัวล้างตะกอนจากแอสซีโตนเป็นเอทานอลต่อความสามารถในการละลายของฟอสฟอริลไคโตซาน

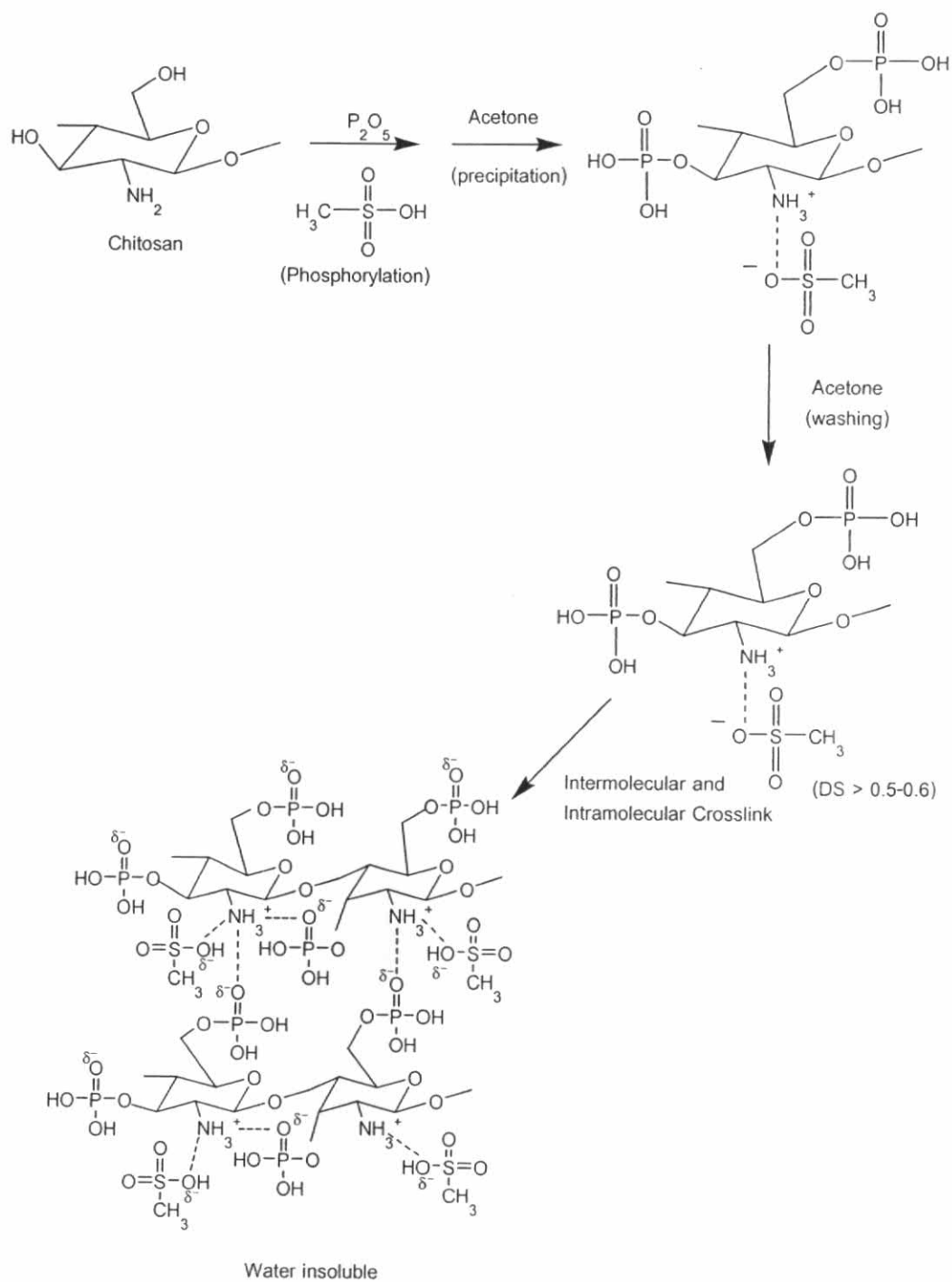
เมื่อพิจารณาถึงการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอริลเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเป็น 2 เท่าโมล ทำให้เกิดการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลของไคโตซานด้วยหมู่ฟอสฟอริลมากขึ้นภายหลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาฟอสฟอริลเลชันและตกตะกอนด้วยแอสซีโตน จะได้ตะกอนสีน้ำตาลเข้มซึ่งเป็นสีของไคโตซานที่ละลายกับกรดมีเทนซัลโฟนิค แสดงให้เห็นว่าภายหลังการตกตะกอนด้วยแอสซีโตนแล้วยังคงหลงเหลือกรดมีเทนซัลโฟนิคอยู่ ดังนั้น เมื่อมีการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ฟอสฟอริลในปริมาณที่มากขึ้น ($DS > 0.5-0.6$) ทำให้หมู่ฟอสฟอริลสามารถเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางทั้งภายในและระหว่างโมเลกุลกับประจุบวกของไคโตซานที่ถูกโปรโตเนตด้วยกรดมีเทนซัลโฟนิคที่หลงเหลืออยู่นั้น ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ก ส่งผลให้เกิดตะกอนสีน้ำตาลเข้มลอยเป็นแพเหนียวๆ บนผิวน้ำ ตะกอนที่ลอยเป็นแพบนผิวน้ำมีลักษณะเหนียวอันเนื่องมาจากแอสซีโตนไม่สามารถกำจัดกรดมีเทนซัลโฟนิคออกจากฟอสฟอริลไคโตซานได้หมด ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใช้ตัวทำละลายในการล้างตะกอนที่มีขั้วมากกว่าแอสซีโตน ซึ่งตัวทำละลายที่มีขั้วมากกว่าแอสซีโตน ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เอทานอล เอทานอลมีขั้วสูงสามารถกำจัดกรดมีเทนซัลโฟนิคออกจากฟอสฟอริลไคโตซานได้หมด ทำให้หมู่อะมิโนไม่ถูกโปรโตเนตด้วยกรดมีเทนซัลโฟนิค จึงไม่เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางทั้งภายในและระหว่างโมเลกุล ดังนั้นฟอสฟอริลไคโตซานที่ไม่มีกรดหลงเหลือจึงสามารถละลายน้ำได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 4.9 ข หลังจากนั้นฟอสฟอริลไคโตซานที่ละลายน้ำได้ที่ผ่านการล้างตะกอนด้วยแอสซีโตนหรือเอทานอล จึงสามารถดำเนินปฏิกิริยาก่อเกิดเกลือโซเดียมของฟอสฟอริลไคโตซานต่อไปได้เป็นโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตซึ่งเป็นสารที่ละลายน้ำได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ดังนั้นผลรวมร้อยละโดยน้ำหนักของฟอสฟอริลไคโตซานที่มีกรดมีเทนซัลโฟนิคหลงเหลือกับโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่ผ่านกระบวนการล้างตะกอนด้วยแอสซีโตนมีค่าใกล้เคียงกับโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่ผ่านกระบวนการล้างตะกอนภายหลังปฏิกิริยาฟอสฟอริลเลชันด้วยเอทานอล แสดงให้เห็นว่าเอทานอลมีความสามารถในการล้างกรดมีเทนซัลโฟนิคได้หมด จึงทำให้ไม่หลงเหลือส่วนที่ไม่

ละลายน้ำของฟอสฟอริลโคโคซานที่มีโครงสร้างเชื่อมขวาง ดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ร้อยละผลผลิตของฟอสฟอริลโคโคซาน (ส่วนละลายน้ำ) และฟอสฟอริลโคโคซาน ที่มีกรดมีเทนซัลโฟนิกลงเหลือ (ส่วนไม่ละลายน้ำ) ที่อัตราส่วนโดยโมลของ ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำโคโคซานเป็น 2 เท่าโมล เมื่อใช้แอสีโตน และเอทานอลเป็นตัวล้างตะกอน

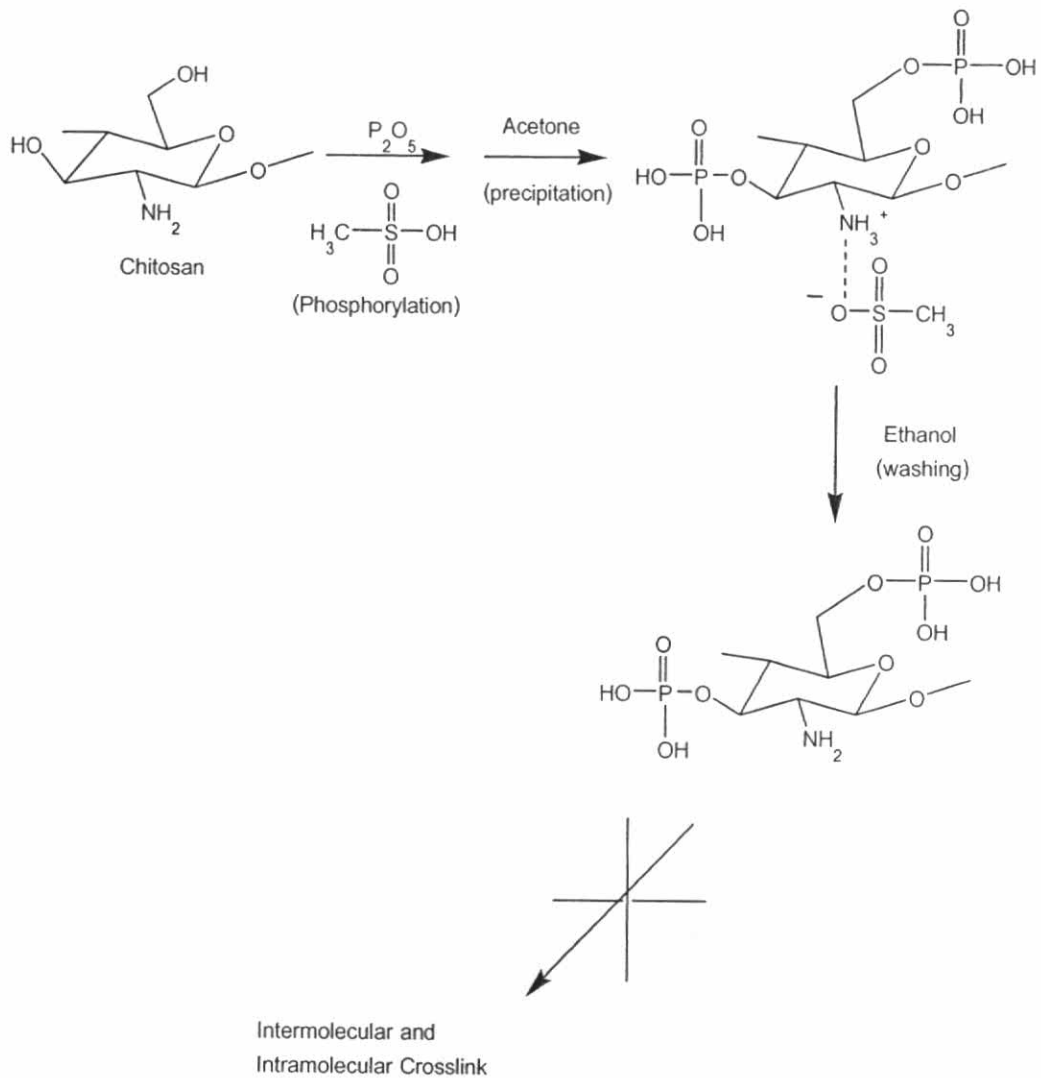
อัตราส่วนโดย โมลของ ฟอสฟอรัส เพนทอกไซด์ต่อ หนึ่งหน่วยซ้ำ โคโคซาน	ตัวล้าง ตะกอน	ร้อยละผลผลิต		ผลรวมร้อยละ ผลผลิต
		โซเดียมโคโคซาน ฟอสเฟต (ส่วนละลายน้ำ)	ฟอสฟอริลโคโคซาน ที่มีกรดมีเทน ซัลโฟนิกลงเหลือ (ส่วนไม่ละลายน้ำ)	
2	แอสีโตน	5.29	17.8	23.09
2	เอทานอล	27.71	-	27.71

(n)

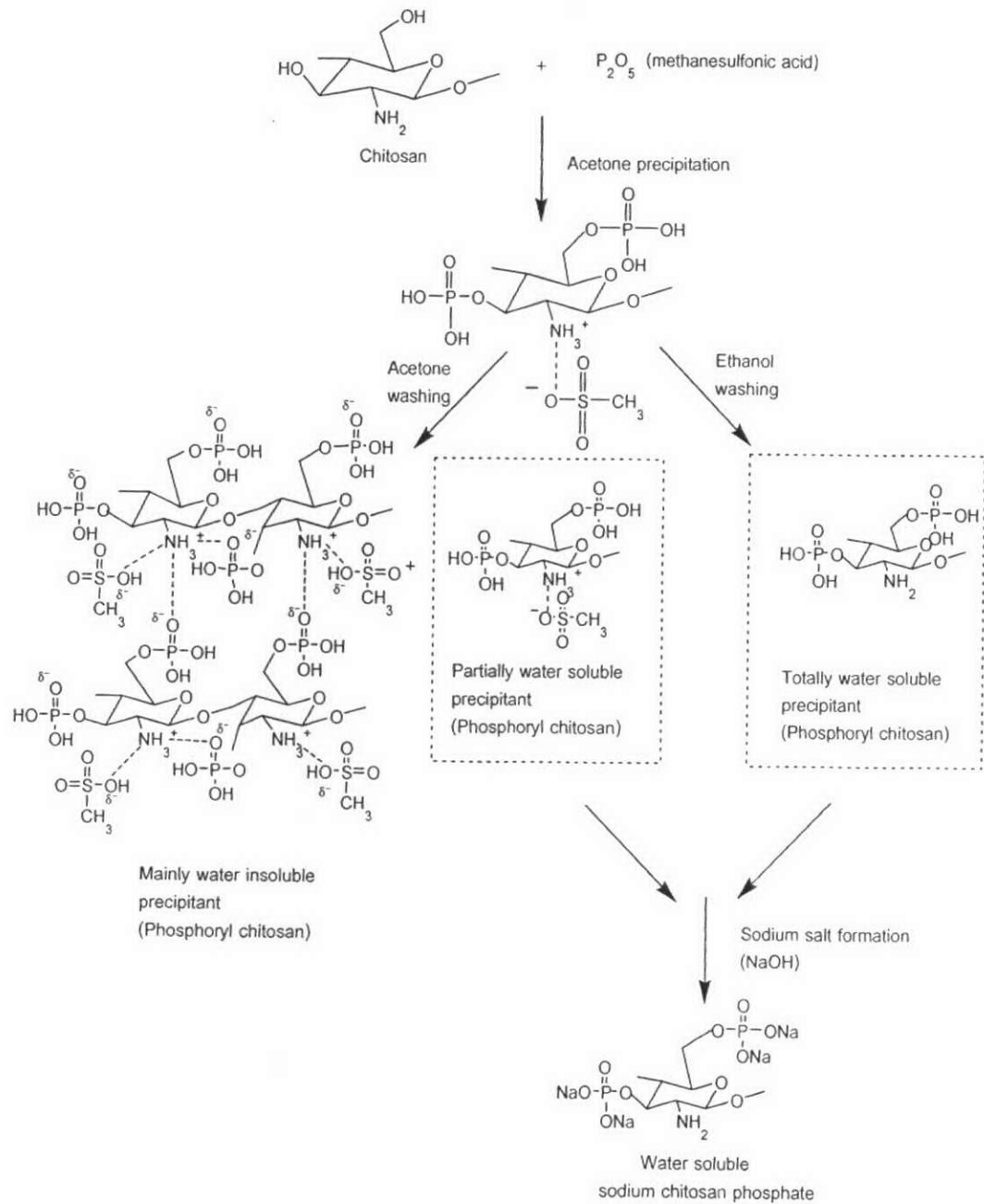


รูปที่ 4.9 การเชื่อมขวางภายในและระหว่างโมเลกุลในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาฟอสโฟรีเลชัน ที่ผ่านการล้างตะกอนด้วย (ก)แอสีโตน และ (ข) เอทานอล

(ข)

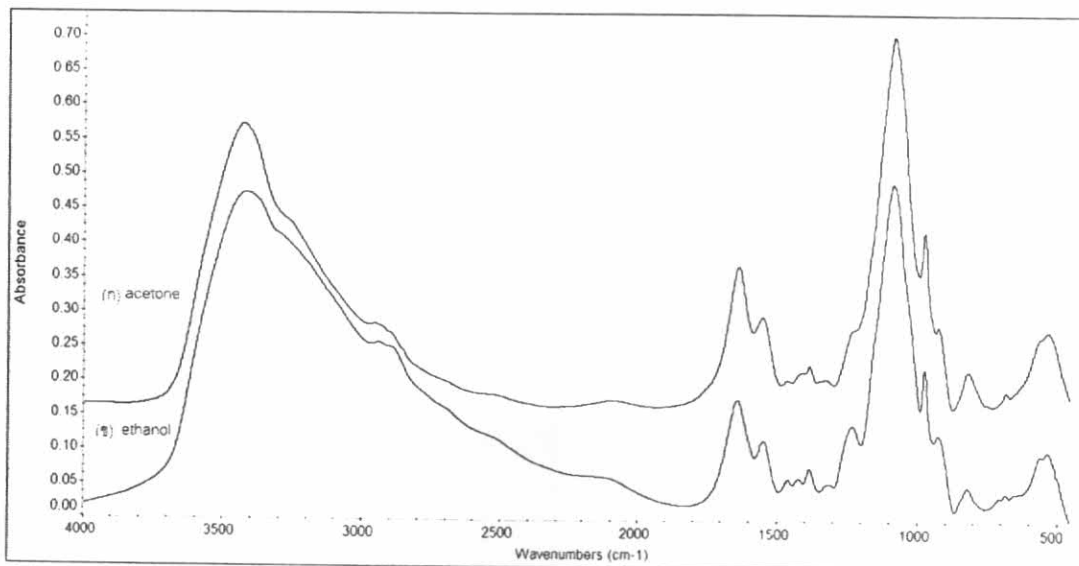


รูปที่ 4.9 (ต่อ) การเชื่อมขวางภายในและระหว่างโมเลกุลในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันที่ผ่านการล้างตะกอนด้วย (ก)เอซีโตน และ (ข) เอทานอล



รูปที่ 4.10 แผนผังสรุปกระบวนการสังเคราะห์ไฮโดรเจนไคโตซานฟอสเฟตที่ผ่านการล้างตะกอนด้วยเอซีโตนหรือเอทานอลภายหลังปฏิกิริยาฟอสโฟรีเลชัน

เมื่อนำโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่ผ่านการล้างตะกอนด้วยเอซีโตนและเอทานอล ภายหลังปฏิกิริยาฟอสฟอริเลชันไปวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและวิเคราะห์หาระดับการแทนที่ หมู่ฟอสเฟต แสดงผลในรูปที่ 4.11 และตารางที่ 4.8 ตามลำดับ



รูปที่ 4.11 FT-IR สเปกตรัมส่วนละลายน้ำของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่อัตราส่วนโดยโมลของ ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเท่ากับ 2 เท่าโมล เปรียบเทียบ (ก) เมื่อใช้เอซีโตนเป็นตัวล้างตะกอน (ข) เมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวล้างตะกอน

จากรูปที่ 4.11 แสดงตำแหน่งสเปกตรัมของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่ผ่านการล้าง ตะกอนด้วยเอซีโตนเทียบกับการล้างตะกอนด้วยเอทานอล พบว่าพีคที่ปรากฏมีลักษณะที่ เหมือนกัน และเมื่อพิจารณาถึงระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่ผ่าน การล้างตะกอนด้วยเอซีโตนหรือเอทานอล ดังแสดงในตารางที่ 4.8 พบว่ามีระดับการแทนที่ ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าการล้างตะกอนด้วยตัวล้างตะกอนที่แตกต่างไม่มีผลต่อโครงสร้างทาง เคมีและระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต แต่มีผลต่อเฉพาะร้อยละ ผลผลิตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟตที่ละลายได้เท่านั้น ดังกล่าวข้างต้นในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.8 ระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟตของโซเดียมไคโตซานฟอสเฟต (การล้างตะกอนด้วย แอซีโตนหรือเอทานอล) จากการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของฟอสฟอรัส เพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเป็น 2 เท่าโมล

อัตราส่วนโดยโมลของ ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อ หนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซาน	ตัวล้าง ตะกอน	ระดับการแทนที่ของโซเดียม ไคโตซานฟอสเฟต
2	แอซีโตน	0.50
2	เอทานอล	0.53

4.2 การเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนไคโตซานและไคโตซานฟอสเฟต

4.2.1 อิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายไคโตซานและสารละลายไคโตซาน ฟอสเฟตต่อลักษณะของพอลิไอออนเชิงซ้อน

ในการเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนระหว่างไคโตซานและไคโตซานฟอสเฟตจะใช้ไคโตซานที่มีน้ำหนักโมเลกุล 371,000 และใช้ไคโตซานฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองข้างต้นโดยไคโตซานฟอสเฟตที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ จะเลือกใช้ไคโตซานฟอสเฟตที่ได้จากการใช้ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ต่อหนึ่งหน่วยซ้ำไคโตซานเท่ากับ 2 เท่าโมลและใช้เอทานอลเป็นตัวล้างตะกอน น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 196,000 และ ระดับการแทนที่หมู่ฟอสเฟตเท่ากับ 0.53 การเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนสามารถทำได้โดยหยดสารละลายไคโตซานฟอสเฟตที่ละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 6.5 มิลลิลิตร ลงในสารละลายไคโตซานที่ละลายด้วยสารละลายกรดแอซีติก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 6.5 มิลลิลิตร ภายใต้การสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก โดยมีการควบคุมอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไคโตซานต่อไคโตซานฟอสเฟตให้มีอัตราส่วนที่คงที่เท่ากับ 1:1 และเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายไคโตซานและสารละลายไคโตซานฟอสเฟต ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ พอลิไอออนเชิงซ้อนไคโตซานและไคโตซานฟอสเฟต จากนั้นสังเกตลักษณะของสารที่ได้ทันทีและภายหลังตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ลักษณะของพอลิไอออนเชิงซ้อนโคโตซานและโคโตซานฟอสเฟตเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซาน	ความเข้มข้นของโคโตซานฟอสเฟต (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ความเข้มข้นของโคโตซาน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ลักษณะสาร (สังเกตทันที)	ลักษณะสาร (ทิ้งไว้ 24 ชม).
1:1	0.5	0.5	อนุภาคขนาดใหญ่ ตกตะกอน	อนุภาคขนาดใหญ่ ตกตะกอน
	0.25	0.25	อนุภาคขนาดใหญ่ ตกตะกอน	อนุภาคขนาดใหญ่ ตกตะกอน
	0.125	0.125	อนุภาคขนาดเล็ก เป็นคอลลอยด์	อนุภาคขนาดเล็ก รวมตัวกันใหญ่ขึ้นและตกตะกอน
	0.06	0.06	อนุภาคขนาดเล็ก เป็นคอลลอยด์	อนุภาคขนาดเล็ก รวมตัวกันใหญ่ขึ้นและตกตะกอน และอนุภาคเล็กบางส่วนยังคงกระจายตัวเป็นคอลลอยด์
	0.03	0.03	อนุภาคขนาดเล็ก เป็นคอลลอยด์	อนุภาคขนาดเล็กเป็นคอลลอยด์
	0.015	0.015	อนุภาคขนาดเล็ก เป็นคอลลอยด์	อนุภาคขนาดเล็กเป็นคอลลอยด์
	0.007	0.007	อนุภาคขนาดเล็ก เป็นคอลลอยด์	อนุภาคขนาดเล็กเป็นคอลลอยด์
	0.003	0.003	อนุภาคขนาดเล็ก เป็นคอลลอยด์	อนุภาคขนาดเล็กเป็นคอลลอยด์

จากตารางที่ 4.9 แสดงลักษณะของพอลิไอออนเชิงซ้อนโคโตซานและโคโตซานฟอสเฟต โดยการทดลองมีการควบคุมอัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซานที่คงที่เท่ากับ 1:1 แล้วเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ ซึ่งลักษณะของสารที่ได้จากการสังเกตทันทีและทิ้งไว้ 24 ชม. พบว่า การให้ความเข้มข้นของสารละลายโคโตซานและสารละลาย

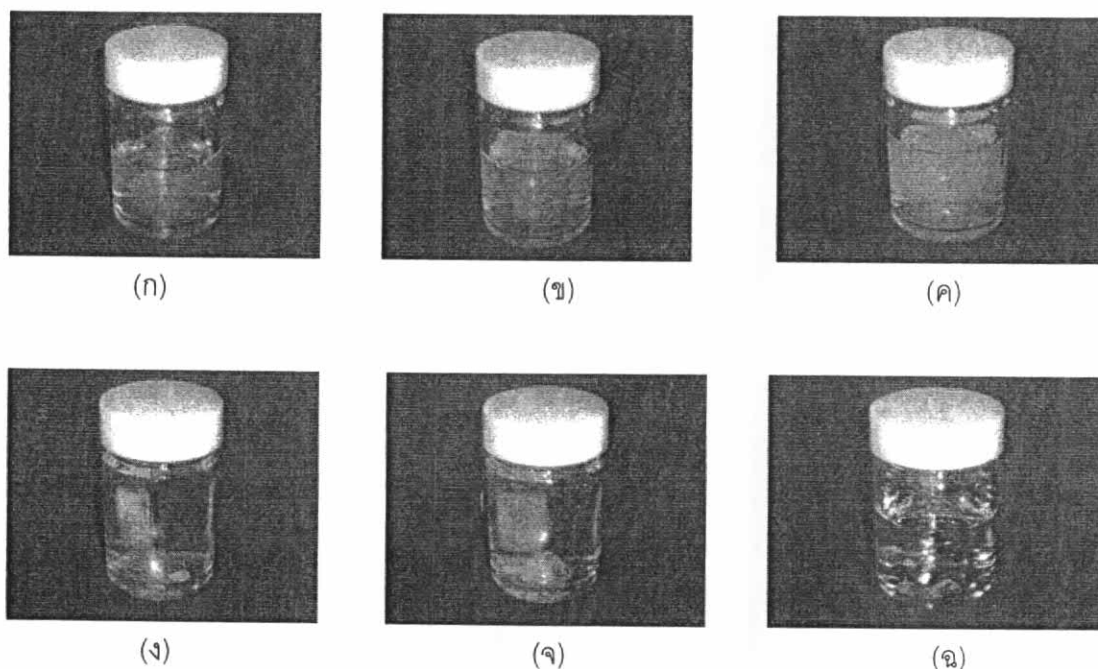
โคโตซานฟอสเฟตที่ 0.5-0.25 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะได้พอลิไอออนเชิงซ้อนเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ตกตะกอนทันที สำหรับการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโคโตซานและสารละลายโคโตซานฟอสเฟตที่ 0.125-0.06 ร้อยละโดยน้ำหนัก จะได้พอลิไอออนเชิงซ้อนเป็นอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวในลักษณะเป็นคอลลอยด์ และเมื่อตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชม. อนุภาคขนาดเล็กจะรวมตัวกันใหญ่ขึ้นพร้อมทั้งตกตะกอนลงมา สำหรับการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโคโตซานและสารละลายโคโตซานฟอสเฟตที่น้อยกว่า 0.03 ร้อยละโดยน้ำหนัก เป็นต้นไปจะได้พอลิไอออนเชิงซ้อนเป็นอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวในลักษณะเป็นคอลลอยด์ ถึงแม้ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชม. ก็ตาม อนุภาคขนาดเล็กก็ยังคงกระจายตัวในลักษณะคอลลอยด์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายโคโตซานและสารละลายโคโตซานฟอสเฟตที่น้อยกว่า 0.03 ร้อยละโดยน้ำหนัก เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนระหว่างโคโตซานและโคโตซานฟอสเฟต ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกความเข้มข้นของสารละลายโคโตซานและสารละลายโคโตซานฟอสเฟตที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.03 ร้อยละโดยน้ำหนักเพื่อใช้ในการเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนที่มีอัตราส่วนของประจุบวกและประจุลบที่แตกต่างกันในการทดลองต่อไป

4.2.2 อิทธิพลของการเปลี่ยนอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักระหว่างสารละลายโคโตซานฟอสเฟตและสารละลายโคโตซานต่อลักษณะของพอลิไอออนเชิงซ้อน

การเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนสามารถทำได้โดยหยดสารละลายโคโตซานฟอสเฟตที่ละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 6.5 มิลลิลิตร ลงในสารละลายโคโตซานที่ละลายด้วยสารละลายกรดแอสติก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ปริมาตร 6.5 มิลลิลิตร ภายใต้การสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซานเท่ากับ 1:1, 2:1, 5:1, 10:1, 15:1 และ 20:1 ตามลำดับ เพื่อสามารถเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนโคโตซานและโคโตซานฟอสเฟตให้มีประจุที่ผิวแตกต่างกัน ลักษณะของพอลิไอออนเชิงซ้อนที่สังเกตได้ทันทีและภายหลังจากการตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชม. แสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 ลักษณะของพอลิไอออนเชิงซ้อนโคโตซานและโคโตซานฟอสเฟตเมื่อ
เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซาน

ร้อยละโดย น้ำหนักของ โคโตซาน ฟอสเฟต	ร้อยละโดย น้ำหนักของ โคโตซาน	อัตราส่วนโดย น้ำหนักของ โคโตซานฟอสเฟต ต่อโคโตซาน	ลักษณะสาร สังเกตทันที	ลักษณะสาร ทิ้งไว้ 24 ชม.
0.03	0.03	1:1	อนุภาคขนาด เล็กเป็น คอลลอยด์	อนุภาคขนาด เล็กเป็น คอลลอยด์
0.06		2:1	อนุภาคขนาด เล็กเป็น คอลลอยด์	อนุภาคขนาด เล็กเป็น คอลลอยด์
0.15		5:1	อนุภาคขนาด เล็กเป็น คอลลอยด์	อนุภาคขนาด เล็กเป็น คอลลอยด์
0.30		10:1	สารละลายขุ่น	อนุภาคขนาด ใหญ่ตกตะกอน
0.45		15:1	อนุภาคขนาด ใหญ่ตกตะกอน	อนุภาคขนาด ใหญ่ตกตะกอน
0.60		20:1	อนุภาคขนาด ใหญ่ตกตะกอน	อนุภาคขนาด ใหญ่ตกตะกอน



รูปที่ 4.12 ลักษณะของพอลิไอออนเชิงซ้อนภายหลังตั้งทิ้งไว้ 24 ชม. โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโตซานโพสเฟตต่อโคโตซาน (ก) 1:1 (ข) 2:1 (ค) 5:1 (ง) 10:1 (จ) 15:1 (ฉ) 20:1

จากตารางที่ 4.10 และรูปที่ 4.12 แสดงลักษณะของพอลิไอออนเชิงซ้อนโคโตซานและโคโตซานโพสเฟต โดยการทดลองมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานโพสเฟตต่อโคโตซาน โดยการควบคุมความเข้มข้นสารละลายโคโตซานให้คงที่แล้วเพิ่มความเข้มข้นของโคโตซานโพสเฟตจาก 1 เท่าถึง 20 เท่า พร้อมทั้งควบคุมปริมาตรของสารละลายโคโตซานและโคโตซานโพสเฟตให้คงที่ สำหรับอัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานโพสเฟตต่อโคโตซานเป็น 1:1, 2:1, และ 5:1 จะได้พอลิไอออนเชิงซ้อนเป็นอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวในลักษณะเป็นคอลลอยด์ถึงแม้ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชม. สำหรับอัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานโพสเฟตต่อโคโตซานเป็น 10:1, 15:1, และ 20:1 จะได้พอลิไอออนเชิงซ้อนเป็นอนุภาคขนาดใหญ่และตกตะกอนลงมาทันที ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานโพสเฟตต่อโคโตซานขึ้นแต่ยังคงควบคุมปริมาตรของสารละลายคงที่ ทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีระยะห่างระหว่างอนุภาคน้อยลง ส่งผลให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคและเกิดการตกตะกอนลงมา นอกจากนี้ การเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนเป็นการผสมรวมกันระหว่างสารละลายพอลิเมอร์ในกรดแอสिटิกและสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ทำให้ได้เป็นสารละลายแอสिटเตตบัฟเฟอร์ ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความสามารถทำให้ประจุที่ผิวอนุภาคเป็นกลางจึงเกิดการรวมตัวของอนุภาคเล็กๆพร้อมทั้งตกตะกอน

4.2.3 การตรวจสอบประจุบนพื้นผิวด้วยเทคนิคซีต้าโพเทนเชียล (Zeta potential)

4.2.3.1 การตรวจสอบประจุบนพื้นผิวอนุภาคไคโตซานและไคโตซานฟอสเฟต

การเตรียมอนุภาคไคโตซาน นำไคโตซานที่ละลายในสารละลายกรดแอสติก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ หยดลงในสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ภายใต้การสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก โดยปรับให้สารละลายผสมมีสภาพเป็นเบสเล็กน้อย เพื่อให้เกิดอนุภาคของไคโตซาน ในทำนองเดียวกัน การเตรียมอนุภาคไคโตซานฟอสเฟต นำไคโตซานฟอสเฟตที่ละลายในสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ หยดลงในสารละลายกรดแอสติก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ภายใต้การสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก โดยปรับให้สารละลายมีสภาพเป็นกรดเล็กน้อย เพื่อให้เกิดอนุภาคของไคโตซานฟอสเฟต ดังแสดงผลในตารางที่ 4.11

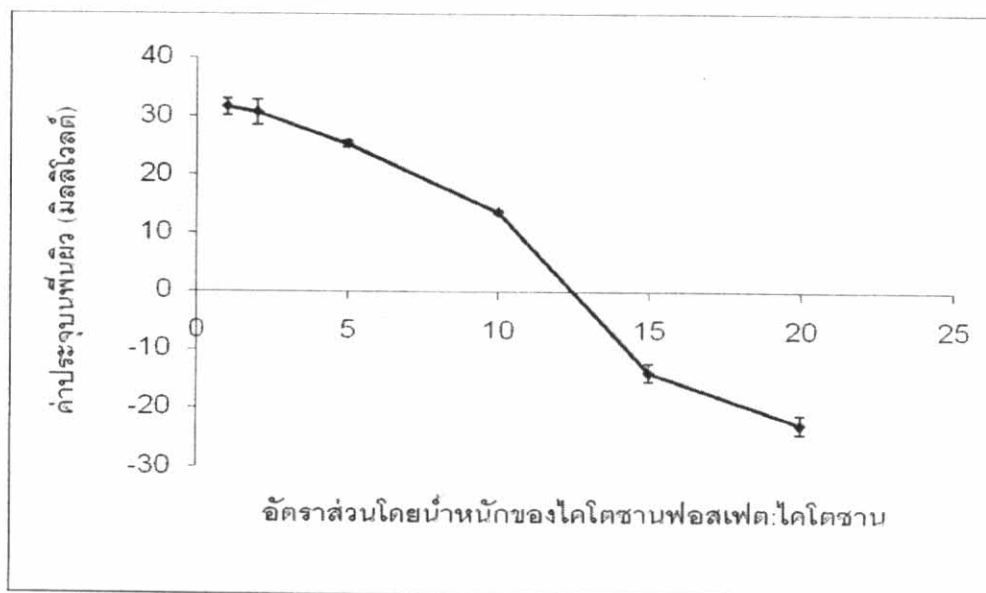
ตารางที่ 4.11 ค่าประจุบนพื้นผิวของอนุภาคไคโตซานและอนุภาคไคโตซานฟอสเฟตที่กระจายในสารละลายแอสีเทตบัฟเฟอร์

อนุภาค	ค่าประจุบนพื้นผิว (มิลลิโวลต์)
ไคโตซาน	33.40
ไคโตซานฟอสเฟต	-28.11

จากตารางที่ 4.11 แสดงค่าประจุบนพื้นผิวของอนุภาคไคโตซานและไคโตซานฟอสเฟต พบว่าค่าประจุบนพื้นผิวของอนุภาคไคโตซานเป็นบวกมีค่าประมาณ 33.40 มิลลิโวลต์ และอนุภาคไคโตซานฟอสเฟตมีประจุบนพื้นผิวเป็นลบมีค่าประมาณ -28.11 มิลลิโวลต์ นั้นแสดงว่าไคโตซานฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้มีการแทนที่ของประจุลบของหมู่ฟอสเฟตเกิดขึ้น

4.2.3.2 การตรวจสอบประจุบนพื้นผิวของพอลิไอออนเชิงซ้อนไคโตซานและไคโตซานฟอสเฟต

เตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนไคโตซานและไคโตซานฟอสเฟตที่เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยนำหนักของไคโตซานฟอสเฟตต่อไคโตซานเท่ากับ 1:1, 2:1, 5:1, 10:1, 15:1 และ 20:1 ตามลำดับ โดยนำไคโตซานฟอสเฟตที่ละลายในสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ หยดลงในไคโตซานที่ละลายในสารละลายกรดแอสติก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ภายใต้การสั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิก จากนั้นจึงนำ พอลิไอออนเชิงซ้อนไคโตซานและไคโตซานฟอสเฟตไปตรวจสอบประจุบนพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แนวโน้มระหว่างค่าประจุบนพื้นผิวกับอัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโคซานฟอสเฟตต่อโคโคซาน

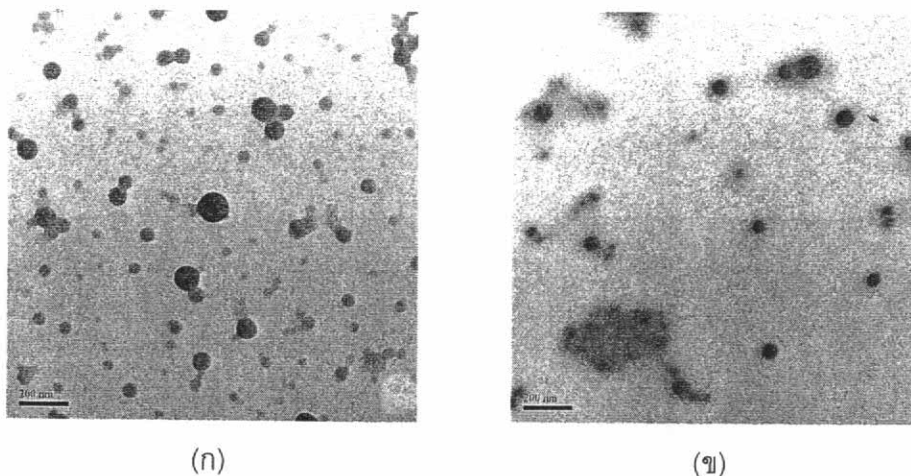
จากรูปที่ 4.13 แสดงแนวโน้มระหว่างค่าประจุบนพื้นผิวกับอัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโคซานฟอสเฟตต่อโคโคซาน พบว่าที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโคซานฟอสเฟตต่อโคโคซาน ในช่วง 1:1 ถึง 10:1 ประจุบนพื้นผิวของพอลิไอออนเชิงซ้อนมีค่าเป็นบวก ในทำนองเดียวกัน ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโคซานฟอสเฟตต่อโคโคซานในช่วง 15:1 ถึง 20:1 ประจุบนพื้นผิวของพอลิไอออนเชิงซ้อนมีค่าเป็นลบ จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโคซานฟอสเฟตต่อโคโคซานให้มีค่าเพิ่มขึ้น ค่าประจุบนพื้นผิวของพอลิไอออนเชิงซ้อนมีค่าลดลง

4.2.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

4.2.4.1 สัณฐานวิทยาของพอลิไอออนเชิงซ้อนโคโคซานและโคโคซานฟอสเฟต

การเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนเป็นการผสมรวมกันระหว่างสารละลายพอลิเมอร์ในกรดแอสติกและสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ทำให้ได้เป็นสารละลายแอสีเทตบัฟเฟอร์ ซึ่งเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์มีความสามารถทำให้ประจุที่มีอนุภาคเป็นกลางจึงเกิดการรวมตัวของอนุภาคเล็กๆพร้อมทั้งตกตะกอน ดังนั้นเพื่อให้อนุภาคมีเสถียรภาพในการกระจายตัว จึงนำพอลิไอออนเชิงซ้อนที่กระจายตัวในสารละลายอะซีเทตบัฟเฟอร์ไปไดอะลิซิสในน้ำกลั่นเป็นเวลา 24 ชม. เพื่อกำจัดแอสีเทตบัฟเฟอร์ จากนั้นนำพอลิไอออนเชิงซ้อนไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วย

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังแสดงในรูปที่ 4.14

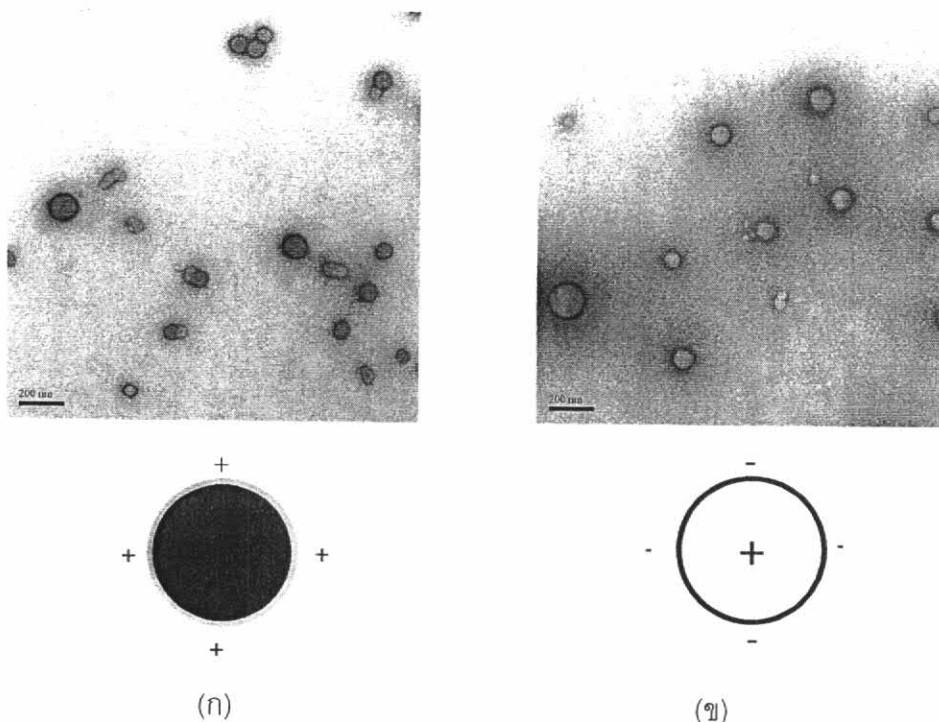


รูปที่ 4.14 สัณฐานวิทยาของพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของไคโตซาน
พอสเฟตต่อไคโตซานเป็น (ก) 5:1 และ (ข) 20:1

รูปที่ 4.14 แสดงสัณฐานวิทยาของพอลิไอออนเชิงซ้อนที่ได้จากการหยดสารละลายไคโตซานพอสเฟตลงในสารละลายไคโตซานที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักไคโตซานพอสเฟตต่อไคโตซานเป็น 5:1 (รูปที่ 4.14 (ก)) และ 20:1 (รูปที่ 4.14 (ข)) ลักษณะของพอลิไอออนเชิงซ้อนทั้งสองอัตราส่วนมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลม มีขนาดประมาณ 50-100 นาโนเมตร ทั้งนี้การกระจายตัวของพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 5:1 จะมีการกระจายตัวที่ดีกว่าพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วน 20:1 เป็นเพราะในการเตรียมพอลิไอออนเชิงซ้อนไคโตซานและไคโตซานพอสเฟต เมื่อใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักที่ 5:1 ซึ่งมีความเข้มข้นของพอลิเมอร์ที่เหมาะสมทำให้เกิดแรงดึงดูดทางประจุไฟฟ้าระหว่างพอลิเมอร์ที่มีประจุตรงข้ามและผลลัทธิระหว่างอนุภาคที่มีประจุเหมือนกันในระยะทางที่เหมาะสม จึงทำให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี หากแต่ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 20:1 ซึ่งมีความเข้มข้นของพอลิเมอร์ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดแรงดึงดูดทางประจุไฟฟ้าระหว่างพอลิเมอร์ที่มีประจุตรงข้ามกันได้มากขึ้น แต่ระยะห่างระหว่างอนุภาคน้อยลงจึงทำให้อนุภาคบางส่วนที่ใกล้เคียงเกิดการรวมตัวกันและตกตะกอน

4.2.4.2 สันฐานวิทยาของพอลิไอออนเชิงซ้อนโคโคซานและโคโคซานฟอสเฟตที่ผ่านการย้อมสีที่มีประจุ

นำพอลิไอออนเชิงซ้อนที่ผ่านการย้อมสีที่มีประจุบวกของ ยูรานิล แอซีเตต (UO_2^{2+}) ไปตรวจสอบสันฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังแสดงในรูปที่ 4.15

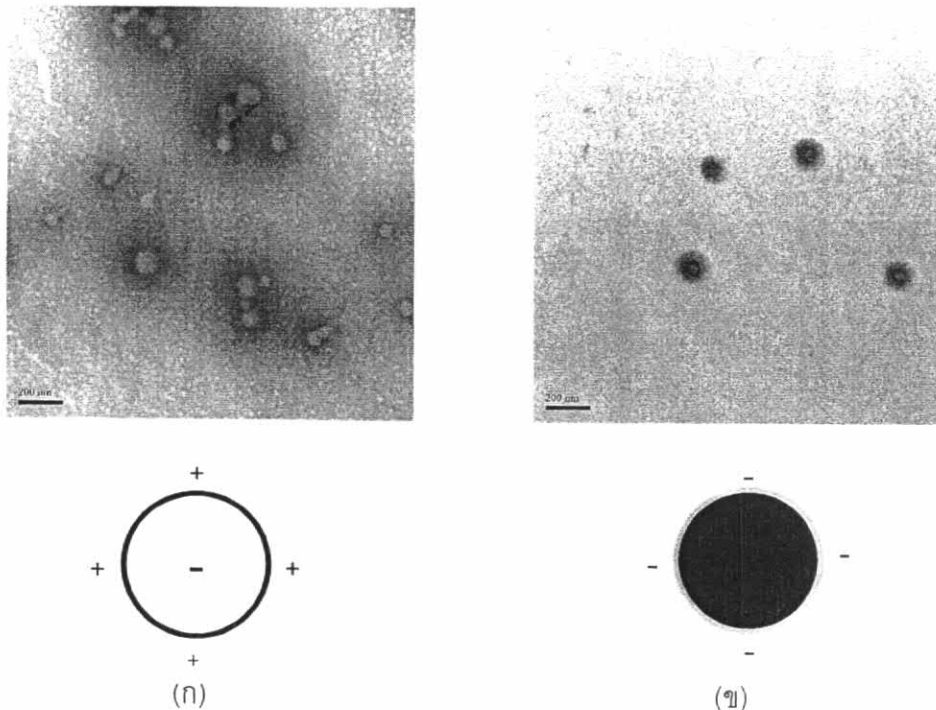


รูปที่ 4.15 สันฐานวิทยาของพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโคซานฟอสเฟตต่อโคโคซานเป็น (ก) 5:1 และ (ข) 20:1 ที่ผ่านการย้อมสีของยูรานิล แอซีเตต

รูปที่ 4.15 แสดงสันฐานวิทยาของพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโคซานฟอสเฟตต่อโคโคซานเป็น 5:1 (รูปที่ 4.15 (ก)) และ 20:1 (รูปที่ 4.15 (ข)) และย้อมสีอนุภาคด้วยยูรานิล แอซีเตต ที่มีประจุบวก สีที่มีประจุบวกจะสามารถย้อมพอลิเมอร์ที่มีประจุลบ ส่วนพอลิเมอร์ที่มีประจุบวก ซึ่งมีประจุเดียวกับสีจะผลักรันทางประจุไฟฟ้าไม่สามารถย้อมติดสีได้ พอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโคซานฟอสเฟตต่อโคโคซานเป็น 5:1 (รูปที่ 4.15 (ก)) ซึ่งมีประจุที่ผิวประมาณ 25.32 ± 0.63 มิลลิโวลต์ จะเห็นว่าประจุที่ผิวเป็นประจุบวก หลังจากย้อมสีของยูรานิล แอซีเตต ซึ่งมีประจุบวกเช่นกัน ทำให้เกิดการผลักรันไม่สามารถย้อมติดสีได้ แต่จะเห็นว่าอนุภาคสามารถถูกย้อมติดสีบริเวณภายในอนุภาคได้แสดงว่าภายในอนุภาคมีประจุเป็นลบโดยความเข้มของสีขึ้นกับความสามารถของสีย้อมที่สามารถแทรกผ่านผิวที่มีประจุบวกไปย้อมสีพอลิเมอร์ที่มีประจุลบภายในอนุภาคได้ ส่วนพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโคซานฟอสเฟตต่อโคโคซานเป็น 20:1 (รูปที่ 4.15 (ข)) ซึ่งมีประจุที่ผิวประมาณ -22.6 ± 1.57

มิลลิโวลต์ จะเห็นว่าประจุที่ผิวเป็นประจุลบ หลังจากยอมสี่ของยูรานิล แอซีเทต ทำให้ยอมติดสี่ เฉพาะบริเวณภายนอกเนื่องจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า แต่ไม่สามารถยอมติดสี่บริเวณภายในอนุภาค ได้ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าภายในอนุภาคเป็นประจุบวก

ในทางกลับกันนำพอลิไอออนเชิงซ้อนที่ผ่านการยอมสี่ที่มีประจุลบของกรดฟอสโฟทังสติก ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) ไปตรวจสอบสวนฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ดังแสดงใน รูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 ฐานฐานวิทยาของพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของโคโตซานฟอสเฟต ต่อโคโตซานเป็น (ก) 5:1 และ (ข) 20:1 ที่ผ่านการยอมสี่ของกรดฟอสโฟทังสติก

รูปที่ 4.16 แสดงฐานฐานวิทยาของพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซาน ฟอสเฟตต่อโคโตซานเป็น 5:1 (รูปที่ 4.16 (ก)) และ 20:1 (รูปที่ 4.16 (ข)) และยอมสี่อนุภาคด้วย กรดฟอสโฟทังสติกที่มีประจุลบ สี่ที่มีประจุลบจะสามารถยอมพอลิเมอร์ที่มีประจุบวก ส่วน พอลิเมอร์ที่มีประจุลบซึ่งมีประจุเดียวกับสี่จะผลักกันทางประจุไฟฟ้าไม่สามารถยอมติดสี่ได้ พอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซานเป็น 5:1 (รูปที่ 4.16 (ก)) ซึ่งมีประจุที่ผิวประมาณ 25.32 ± 0.63 มิลลิโวลต์ จะเห็นว่าประจุที่ผิวเป็นประจุบวก หลังจาก ยอมสี่ของกรดฟอสโฟทังสติก ทำให้ยอมติดสี่เฉพาะบริเวณภายนอกเนื่องจากแรงดึงดูดทางไฟฟ้า แต่ไม่สามารถยอมติดสี่บริเวณภายในอนุภาคได้ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าภายในอนุภาคเป็นประจุลบ ส่วนพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซานเป็น 20:1 (รูปที่ 4.16 (ข)) ซึ่งมีประจุที่ผิวประมาณ -22.6 ± 1.57 มิลลิโวลต์ จะเห็นว่าประจุที่ผิวเป็นประจุลบ

หลังจากย้อมสีของกรดฟอสโฟทังสติก ซึ่งมีประจุลบเช่นกัน ทำให้เกิดการผลักกันไม่สามารถย้อมติดสีได้ แต่จะเห็นว่าอนุภาคสามารถถูกย้อมติดสีบริเวณภายในอนุภาคได้แสดงว่าภายในอนุภาคมีประจุเป็นบวกโดยความเข้มข้นของสีขึ้นกับความสามารถของสีย้อมที่สามารถแทรกผ่านผิวที่มีประจุลบไปย้อมสีพอลิเมอร์ที่มีประจุบวกภายในอนุภาคได้

จากรูปที่ 4.14 รูปที่ 4.15 และ รูปที่ 4.16 สรุปได้ว่าพอลิไอออนเชิงซ้อนโคโตซานและโคโตซานฟอสเฟตมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมโดยการเรียงตัวของพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นแกนกลางและเปลือกนอก (core-shell) คือ มีพอลิเมอร์ที่มีประจุหนึ่งเป็นแกนกลางและมีพอลิเมอร์ที่มีประจุตรงกันข้ามเรียงตัวบริเวณเปลือกนอก สำหรับพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซานเป็น 5:1 พอลิเมอร์ที่เป็นประจุลบเรียงตัวภายในบริเวณแกนกลางส่วนพอลิเมอร์ที่เป็นประจุบวกเรียงตัวที่เปลือกนอก ทำให้พอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซานเป็น 5:1 มีประจุที่ผิวเป็นบวกในทางกลับกันสำหรับพอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซานเป็น 20:1 พอลิเมอร์ที่เป็นประจุบวกจะเรียงตัวภายในบริเวณแกนกลางส่วนพอลิเมอร์ที่เป็นประจุลบจะเรียงตัวที่เปลือกนอก ทำให้พอลิไอออนเชิงซ้อนที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักโคโตซานฟอสเฟตต่อโคโตซานเป็น 20:1 มีประจุที่ผิวเป็นลบ