

วัสดุอัจฉริยะจากไอโตซานaisez เดอะเจลที่มีบำรุงคอล

นายคงศักดิ์ แผ่นเงิน

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์รวมหน้าบันทึก^๑
สาขาวิชาปีตรีเคมีและวิทยาศาสตร์พลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549
ISBN 974-14-2040-4
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SMART MATERIAL FROM CHITOSAN HYDROGEL
CONTAINING BARAKOL**

Mr. Kongsak Pannguen

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2006
ISBN 974-1420404
Copyright of Chulalongkorn University

490269

Thesis Title	SMART MATERIAL FROM CHITOSAN HYDROGEL CONTAINING BARAKOL
By	Mr. Kongsak Pannguen
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Assistant Professor Nongnuj Muangsin, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Associate Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis Committee

Supawan Tantayanon Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

N. Muangsins..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Nongnui Muangsins, Ph.D.)

Orawon Chailapakul Thesis Co-advisor
(Associate Professor Orawon Chailapakul, Ph.D.)

Nuanphun Chantarasiri Member
(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

..... Warinthorn Chavasiri Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

คงศักดิ์ แผ่นเงิน : วัสดุอัจฉริยะจากไคโตซานไฮโดรเจลที่มีบาราคอล.

SMART MATERIAL FROM CHITOSAN HYDROGEL CONTAINING BARAKOL.

อ. ที่ปรึกษา: พศ.ดร. นงนุช เมืองสิน, อ.ที่ปรึกษาร่วม: รศ.ดร.อรุณรัตน์ ชัยภากุล
, 94 หน้า. ISBN 974-14-2040-4.

ไฮโดรเจลโพลิเมอร์บางชนิดประกอบด้วยโครงสร้างที่มีการเชื่อมขวางกันเป็นร่างแท้ที่ยึดหยุ่น ซ่องว่างภายในโครงสร้างแบบร่างแท้ของเหลวแทรกเข้าไปอยู่และสามารถเปลี่ยนแปลงปริมาตรและรูปร่างกลับไปกลับมาได้ตามการตอบสนองต่อปัจจัยต่างๆภายนอก เรียกว่าวัสดุอัจฉริยะ วัสดุอัจฉริยะมัก เตรียมจากวัสดุราคาแพงหรือใช้วิธีการเตรียมที่ยาก อีกทั้งการตอบสนอง ความสามารถในการเปลี่ยนแปลง ข้อนกลับและความแข็งแรงเริ่งกลับยังไม่ดีนัก

วิทยานิพนธ์นี้เสนอวัสดุอัจฉริยะ ไฮโดรเจลโพลิเมอร์ชนิดใหม่ที่ตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าซึ่ง เตรียมจากไคโตซาน พอลิอะคิดิคแอดซิค บาราคอลและสารเชื่อมขวาง ศึกษาฤทธิกรรมการบวนตัวโดยการ เช่นในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ นอกจากนี้ยังศึกษาการตอบสนองทางไฟฟ้าของวัสดุ อัจฉริยะ ความเร็วในการโถง บุบ โถงและการโถงกลับ รวมทั้งศึกษาปัจจัยอื่นๆ เช่น อัตราส่วนของโพลิ เมอร์ผสม ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์และกระแสไฟฟ้าที่ใช้ จากนั้นนำวัสดุอัจฉริยะไป พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC และสมบัติเชิงกลด้วยการวัดกำลัง ต้านทานการดึงและค่าความยึดหยุ่นตัว เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัสดุอัจฉริยะขนาด 25×2 มิลลิเมตร ที่เสนอ กับงานวิจัยอื่นๆพบว่า วัสดุอัจฉริยะที่เสนอ มีความเร็วในการโถงและการโถงกลับที่ดีกว่า อีกทั้งไคโตซานและบาราคอลสามารถสกัดจากสัตว์และต้นไม้ตามธรรมชาติซึ่งหาได้ง่ายในประเทศไทย วัสดุอัจฉริยะนี้จึงมีราคาไม่แพงและเตรียมได้ง่ายกว่าของงานวิจัยอื่นๆ

การนำบาราคอลมาใช้กับวัสดุอัจฉริยะที่ตอบสนองต่อกระแสไฟฟ้าเป็นประโยชน์ที่คันพนใหม่ ของบาราคอล บาราคอลสามารถช่วยให้การโถงของวัสดุอัจฉริยะรวดเร็วขึ้น โดยช่วยให้โซเดียมอ่อน และคลอไรด์อ่อนเคลื่อนที่เข้าไปในวัสดุอัจฉริยะ ได้ง่ายขึ้นทำให้มีความไวต่อกระแสไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้น

สาขาวิชา.....ปัตต์雷เคนและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....กรุงศรีฯ๒๕๔๘

ปีการศึกษา.....๒๕๔๙.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....๖๐๗๕ ๑๖๗๐๗๙

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....O. Chaiwat

4672215123 : PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: HYDROGEL/ BARAKOL.

KONGSAK PANNGUEN. : SMART MATERIAL FROM CHITOSAN HYDROGEL CONTAINING BARAKOL. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. NONGNUJ MUANGSIN, Ph.D., THESIS COADVISOR : ASSOC. PROF. ORAWON CHAILAPAKUL, Ph.D., 94 pp. ISBN 974-14-20404.

Some polymer hydrogels consisting of an elastic cross-linked network and a fluid filling the interstitial spaces of the network can change their volume and shape reversibly in response to several external physiochemical factors and are so-called “intelligent or smart materials”. However, they are often made of expensive materials or by a difficult process and desired properties such as responsiveness, reversibility and mechanical strength are still unsatisfactory.

This thesis proposes a novel electric-sensitive polymer hydrogel prepared from chitosan, poly(acrylic acid), barakol and crosslinking agents. Its swelling behaviors were investigated by immersion of the hydrogel films in NaCl aqueous solution and applying an electric field. Bending speed, bending angle and reversibility were among observed characteristics. The effects of several parameters including the ratio of the component materials, concentration of the surrounding solution and electric potential being applied were studied. In addition, the hydrogel films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. Their thermal properties were characterized by differential scanning calorimetry (DSC). Their mechanical properties were characterized by testing tensile strength and elongation at break.

The results showed that the performance of the proposed smart material was comparable to those in the literature for most key characteristics and better in terms of bending speed and reversibility. Since both chitosan and barakol can be extracted from natural organisms widely available in Thailand, the proposed smart material is cheaper and easier to prepare than those in the literature.

The use in electric-sensitive polymer hydrogel is a novel application of barakol. Interestingly, the present of barakol significantly improved the bending speed of the hydrogel films. The most probable explanation is that barakol helped move sodium ions and chloride ions into the hydrogel films more easily and therefore increased the electric sensitivity.

Field of Study :Petrochemistry and Polymer Science. Student's Signature :.....K. Pannguen.

Academic Year2006..... Advisor's Signature :.....N. Muangsint.....

Co-advisor's Signature :.....O. Chailap —

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my thesis advisor, Assistant Professor Dr. Nongnuj Muangsin, my thesis co-advisor, Associate Professor Dr. Orawon Chailapakul and Assistant Professor Dr. Narong Praphairaksit for their invaluable guidance, kind supervision, profound assistance.

In addition, I would like to thank Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Associate Professor Dr. Nuanphun Chantasiri and Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri for their valuable suggestions and comments as committee members and thesis examiners.

I also thank Chulalongkorn University for partial financial supports and giving the opportunity to study, laboratory facilities, chemical and equipments.

My appreciation would be expressed to all of my friends and colleagues for their helps and encouragement throughout my study. Finally, I would like to express my deepest gratitude to my parents and family for their love, kindness, encouragement, and financial support throughout my life.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENT.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiv
CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objective.....	6
II BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS.....	7
2.1 Hydrogels.....	7
2.1.1 Classification and basic structure.....	8
2.1.2 Intelligent or smart material.....	11
2.1.3 Electro-sensitive hydrogels.....	12
2.2 Chitosan.....	12
2.2.1 Structure of chitosan.....	13
2.3 Poly(acrylic acid).....	14
2.3.1 Structure of poly(acrylic acid).....	14
2.3.2 Deformation of poly(acrylic acid) in electric fields.....	15
2.4 Barakol and its Chemical Nature.....	16
III EXPERIMENTAL.....	18
3.1 Materials.....	18
3.2 Instruments.....	18
3.3 Procedures.....	19
3.3.1 Extraction of barakol.....	19
3.3.2 Electrochemical studies.....	20

CHAPTER		Page
3.3.3 Preparation of the hydrogel films.....	21	
3.3.3.1 Preparation of the various proportion of chitosan/poly(acrylic acid) hydrogel films.....	21	
3.3.3.2 Preparation of the various amounts of barakol-chitosan/PAA hydrogel films.....	22	
3.3.3.3 Preparation of the cross-linking hydrogel films.....	22	
3.3.4 Evaluation of the hydrogel films.....	23	
3.3.4.1 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)....	23	
3.3.4.2 Difference scanning calorimetry (DSC).....	24	
3.3.4.3 Mechanical properties.....	24	
3.3.4.4 Swelling studied.....	24	
3.3.4.5 Bending-angle measurement under electrical stimulus.....	25	
IV RESULTS AND DISSCUSSION.....	27	
4.1 Experiment Designs.....	27	
4.2 Electrochemical Studies of Barakol.....	28	
4.3 FT-IR Spectra.....	29	
4.4 Thermal Properties.....	34	
4.5 Mechanical Properties.....	37	
4.6 Swelling Properties.....	38	
4.6.1 Swelling properties of various proportions of chitosan/poly(acrylic acid) hydrogel film.....	38	
4.6.2 Swelling properties of various amounts of barakol-chitosan/PAA hydrogel films in solution.....	40	
4.6.3 Swelling properties of various amounts of cross-linking agent of hydrogel films in solution.....	42	
4.6.4 Swelling properties of various types of cross-linking agent of hydrogel films in solution.....	43	

CHAPTER	Page
4.7 Bending Properties.....	44
4.7.1 Bending behavior of various proportions of chitosan/ poly(acrylic acid) hydrogel film under electric fields.....	48
4.7.2 Bending behavior of various proportions of barakol in chitosan/poly(acrylic acid) hydrogel film under electric fields.....	51
4.7.3 Bending behavior of various proportions of glutaraldehyde in chitosan/poly(acrylic acid) hydrogel film under electric fields.....	55
4.7.4 Bending behavior of various crosslinking agent in chitosan/poly(acrylic acid) hydrogel film under electric fields.....	59
4.7.5 Bending behavior of chitosan/poly(acrylic acid) hydrogel film under various voltages.....	61
4.8 Summary of the Experiments.....	62
4.9 Performance Comparison of Other State-of the Art Methods.....	63
V CONCLUSION AND SUGGESTIONS.....	69
5.1 Conclusion.....	69
5.2 Suggestions for Future Work.....	70
REFERENCES.....	71
APPENDICES.....	77
APPENDIX A.....	78
APPENDIX B.....	88
VITA.....	94

LIST OF TABLES

Tables	page
3.1 Instruments.....	18
3.2 Formulation for the various compositions of the chitosan/PAA films.....	21
3.3 Formulations for the various compositions of the barakol-chitosan/PAA films.....	22
3.4 Formulations of cross-linking 3:1 chitosan/PAA films.....	23
4.1 The comparative properties of various smart materials.....	64

LIST OF FIGURES

Figures	Page
1.1 Robot hand with four smart gel fingers holding a quail egg.....	3
1.2 An artificial fish with a tail of gel film.....	3
1.3 A polymer gel with two hooks.....	4
1.4 A starfish gel robot that turns over.....	5
2.1 Uses of smart polymers in biotechnology and medicine.....	8
2.2 (A) Ideal macromolecular network of a hydrogel. (B) Network with multifunctional junctions. (C) Physical entanglements in a hydrogel. (D) Unreacted functionality in a hydrogel. (E) Chain loops in a hydrogel.....	10
2.3 Chemical structure of chitosan.....	13
2.4 Chemical structure of poly(acrylic acid).....	14
2.5 Deformation of poly(sodium acrylate) gel in DC electric fields.....	15
2.6 Features of Khilek tree (<i>Cassi siamea</i>).....	16
2.7 Chemical structures of barakol, anhydrobarakol and anhydrobarakol hydrochloride.....	18
3.1 The Barakol extraction and purification procedures.....	20
3.2 The apparatus for measuring bending angles in the non-contact DC electric field.....	26
4.1 Cyclic voltammogram for 0.1 mM barakol at scan rate 0.2 V/s.....	28
4.2 Proposed electrochemical step for barakol.....	29
4.3 FT-IR spectra of (a) CS, (b) PAA, (c) barakol, (d) CS/PAA, (e) CS/PAA/barakol.....	30
4.4 FT-IR spectra of (e) CS/PAA/barakol, (f) CS/PAA/barakol/glutaraldehyde, (g) CS/PAA/barakol/glutaric acid, (h) CS/PAA/barakol/citric acid.....	32
4.5 FT-IR spectra of (i) glutaric acid, (j) citric acid.....	33
4.6 DSC thermograms of (a) CS, (b) PAA, (c) barakol, (d) CS/PAA, (e) CS/PAA/barakol.....	34

Figures	Page
4.7 DSC thermograms of (e) CS/PAA/barakol, (f) CS/PAA/barakol/glutaraldehyde, (g) CS/PAA/barakol/glutaric acid, (h) CS/PAA/barakol/citric acid.....	36
4.8 Mechanical properties of hydrogel film with different compositions.....	37
4.9 Equilibrium swelling ratio of hydrogel films with various proportions of CS/PAA as a function of NaCl concentrations at room temperature.....	39
4.10 Equilibrium swelling ratio of hydrogel films with various amounts of barakol as a function of NaCl concentrations at room temperature	41
4.11 Chemical structures of and anhydrobarakol hydrochloride.....	42
4.12 Equilibrium swelling ratio of hydrogel films with various amount of glutaraldehyde as a function of NaCl concentrations at room temperature	43
4.13 Equilibrium swelling ratio of hydrogel films with various types of cross-linking agent as a function of NaCl concentrations at room temperature	44
4.14 Electric-current-sensitive bending phenomena.....	45
4.15 Schematic illustration of bending mechanism under electric field.....	47
4.16 Schematic diagram illustrating the ion concentration gradient in a gel matrix on passage of electric current.....	47
4.17 The film was separated into two parts.....	48
4.18 Twisted film (a) and deformation (b) of the hydrogel film.....	49
4.19 Effect of CS/PAA on the bending time (min) of the first 10 degree in aqueous NaCl solutions at 25 V	49
4.20 Effect of CS/PAA on the equilibrium bending angle in aqueous NaCl solutions at 25 V.....	50
4.21 Effect of barakol on the bending time (min) of the first 10 degree in aqueous NaCl solutions at 25 V	52

Figures	Page
4.22 Effect of barakol on the equilibrium bending angle in aqueous NaCl solutions at 25 V	53
4.23 Suggested reduction and oxidation of anhydrobarakol	54
4.24 Effect of glutaraldehyde on the bending time (min) of the first 10 degree in aqueous NaCl solutions at 25 V	56
4.25 Effect of glutaraldehyde on the equilibrium bending angle in aqueous NaCl solutions at 25 V.....	56
4.26 Reversible bending behavior of the 0.3% (w/w) barakol-CS/PAA hydrogel film with 1% glutaraldehyde in a 0.9 wt % NaCl solution with changes in the applied voltage (25 V).....	58
4.27 Effect of crosslinking agents on the bending time (min) of the first 10 degree in aqueous NaCl solutions at 25 V	59
4.28 Effect of crosslinking agents on the equilibrium bending angle in aqueous NaCl solutions at 25 V.....	60
4.29 Bending of hydrogel film containing barakol in response to various amplitudes of the applied electric potential in 0.9 wt% NaCl solution	61
4.30 Reversible bending behavior of the 0.3% (w/w) barakol-CS/PAA hydrogel films crosslinked with 1% glutaraldehyde in a 0.9 wt % NaCl solution with changes in the applied voltage (25 V).....	63
4.31 Variation of bending angle as a function of the applied voltage in aqueous NaCl at 0.9% by weight.....	65
4.32 Reversible bending behavior of the IPN in 0.6 wt.% HCl solution with changes in the applied voltage of 10V.....	66
4.33 Reversible bending behavior of the semi-IPN in a 0.9 wt % NaCl solution with changes in the applied voltage (15 V).....	67
4.34 Effect of the hydrogel composition on bending behavior of swollen PEGM/chitosan hydrogels, in a 0.6% (w/v) NaCl solution, after applying electric current from a 25 V dc supply	68

LIST OF ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

B	Barakol
Cit	Citric acid
CS	chitosan
DC	direct-current
EAPs	electroactive polymers
GA	Glutaraldehyde
Glu	Glutaric acid
IPNs	interpenetrating polymer networks
min.	minute (s)
ml	milliliter (s)
NaCl	Sodium Chloride
PAA	Poly(acrylic acid)
w/w	weight by weight
w/v	weight by volume
v/v	volume by volume
V	volts