NANOMATERIALIZATION OF CHITOSAN: APPROACHES VIA SUPRAMOLECULAR STRUCTURE AND CONTROLLED MORPHOLOGY

Sasiprapha Phongying

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2006

ISBN 974-9990-16-1

Thesis Title:	Nanomaterialization of Chitosan: Approaches via Supramolecular Structure and Controlled Morphology
By:	Sasiprapha Phongying
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai
	Dr. Sei-ichi Aiba

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet .....

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

S. Chirachanchai .....

(Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai)

.....

(Dr. Sei-ichi Aiba)

Hathaikarn Manuspiya .....

(Dr. Hathaikarn Manuspiya)

Paitip T. .....

(Assoc.Prof. Paitip Thiravetyan)

ABSTRACT

4692004063: Polymer Science Program

Sasiprapha Phongying: Nanomaterialization of Chitosan: Approaches via Supramolecular Structure and Controlled Morphology.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Suwabun Chirachanchai and Dr. Seiichi Aiba 95 pp. ISBN 974-9990-16-1

Keywords: Chitosan/ Chitin/ Crown ethers/ Ion adsorbent/ Ion adsorption/ Ion extraction/ Ion selectivity/ Metal/ Pseudocyclic/ Chitin whisker/ Nanomaterial/ Scaffold/ Whisker/ Nanoscaffold/ Sugar/ Lactose/ Maltose/ Poly(ethylene glycol)/ PEG/ Carboxylation

Two approaches to develop nanomaterial of chitosan, i.e. (i) the supramolecular structured chitosan, and (ii) the changing in morphology of chitosan, are proposed. In the case (i), the functionalization carried out on the low molecular weight chitosan is focused. A series of aza-alkyl chains and oxy-alkyl chains conjugated onto chitosan is succeeded by using the coupling reaction. The studies on metal ion interaction clarify that the derivatives exhibit their ion adsorption via the supramolecular structure to result a comparable adsorption capacity to the chitosan with crown ether conjugated. For (ii), the nano-structured chitosan is obtained from the changing in morphology from chitin whisker to chitosan nanoscaffold via deacetylation. The surface functionalizations of chitin whisker with poly(ethylene glycol), and chitosan nanoscaffold with lactose and maltose are originally proposed.

บทคัดย่อ

ศศิประภา ผ่องยิ่ง: การทำวัสดุไคโตซานให้มีขนาดระดับนาโนเมตร: โดยอาศัยหลักการโครงสร้างแบบซุปปราโมเลกุลและการควบคุมโครงสร้างอสัณฐาน (Nanomaterialization of Chitosan: Approaches via Supramolecular Structure and Controlled Morphology) อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ ดร. เซอิชิ ไอบะ (Dr. Sei-ichi Aiba), 95 หน้า ISBN 974-9990-16-1

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสนอ 2 วิธีการในการพัฒนาวัสดุไคโตซานให้มีขนาดระดับนาโนเมตร ซึ่งประกอบด้วย (1) ไคโตซานที่มีโครงสร้างเป็นซุปปราโมเลกุล และ (2) การเปลี่ยนโครงสร้างอสัณฐานของไคโตซาน ในกรณีที่ (1) ไคโตซานที่มีมวลโมเลกุลต่ำได้ถูกปรับโครงสร้างให้เป็นซุปปราโมเลกุลโดยการผนวกสายโซ่อะซาอัลคิลและออกซีอัลคิลทลงบนสายโซ่ไคโตซาน การศึกษาอันตรกิริยากับไอออนของโลหะ พบว่าอนุพันธ์ที่สังเคราะห์ได้สามารถดูดจับไอออนโดยผ่านโครงสร้างที่เป็นซุปปราโมเลกุล นำไปสู่การเปรียบเทียบความสามารถในการดูดจับกับไคโตซานที่ผนวกกับคราวน์อีเทอร์ ในกรณีที่ (2) ไคโตซานที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเมตรสามารถทำได้จากการเปลี่ยนโครงสร้างอสัณฐานจากไคตินวิสเกอร์ไปเป็นไคโตซานนาโนสแกฟโฟลด์โดยกระบวนการเปลี่ยนหมู่อะเซทิลของไคตินให้เป็นหมู่อะมิโนของไคโตซาน. ในงานวิจัยนี้เสนอการปรับโครงสร้างบนผิวหน้าของไคตินด้วยพอลิเอทธิลีนไกลคอล และการปรับโครงสร้างบนผิวหน้าของไคโตซานนาโนสแกฟโฟลด์ด้วยแลคโตสและมอลโทส

ACKNOWLEDGEMENTS

The present dissertation would not have been accomplished without her Thai supervisor, Associate Professor Suwabun Chirachanchai, who not only originated this work, but also provided her continuous guidance, intensive recommendation, constructive criticism, invaluable suggestions and discussion, inspiration, and the opportunity to do the research in Japan from time to time.

She would like to express her appreciation to her Japanese co-advisor, Dr. Sei-ich Aiba (National Institute of Advanced Science and Technology (AIST), Osaka, Japan), for the recommendation, meaningful advices, the supports, and the well taken-care throughout her stay in Japan.

A deeply gratitude is expressed to Professor Mitsuru Akashi for Short-term Student Exchange Promotion Program Scholarship in Japan. Her appreciation also extends to Associate Professor Toshiyuki Kida for his suggestions and concerns. She is grateful to Dr. Michiya Matsusaki, Dr. Yoshio Nakahara, Mr. Takeyoshi Fukuda, and Mr. Daisuke Ogomi for his taking care and friendship during her research period in Japan of the first-year Ph.D. She wishes to thank all members in Akashi's laboratory and entire staffs at Bio-based Polymers Group, AIST, for their helps, friendship, good memories and warm hospitality throughout her stay in Japan. She would like to thank all Thai friends in Japan for their suggestion, encouragement, and friendship, and lots of help.

She would like to thank the dissertation committee for their suggestions and comments. She wishes to thank all Professors who have tendered valuable knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

Special thanks are to Dr. Amornrat Lertworasirikul and Dr. Nungruethai Yoswathananont for many helps and suggestion during her stay in Japan. She wishes to thank Mr. Jirawut Junkasem and Mr. Pinit Rattanadilok na Phuket for many helps, encouragement, and friendship all the time. Thanks to all members in SWB group for giving her helps and good time and memories during her study. In addition, she also wishes to express her appreciation to the entire college staff at the Petroleum and Petrochemical College who helped her throughout this research.

She appreciates the financial support from The Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Ph.D. Grant No. PHD/0263/2545). She also acknowledges The National Research Council of Thailand for partial support (NRC 12/2548). This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT consortium).

She is indebted to Seafresh Chitosan (Lab) Company Limited, Thailand for providing her chitin-chitosan starting materials. Her acknowledgement also extends to Mr. Norioki Kawasaki (National Institute of Advanced Science and Technology (AIST), Osaka, Japan) for the help in FT-IR, GPC and ^{1}H NMR measurement during her stay in Japan.

Last but not least, she would like to express her gratitude to her family for their love, understanding, encouragement, limitless sacrifice, and for being a constant source of their inspiration throughout her study.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF SCHEMES

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**