

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมไฮโดรเจลที่มีซิลิกาไฟโบรอินเป็นองค์ประกอบหลักและการประยุกต์เพื่อควบคุมการปลดปล่อยธาตุอาหารของพืช	
ผู้เขียน	นางสาวอัจฉราพร รัตนมณี	
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (เคมี)	
คณะกรรมการที่ปรึกษา	รศ. ดร. สุรศักดิ์ วัฒนศักดิ์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	รศ. ดร. เรืองศรี วัฒนศักดิ์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	ผศ. ดร. วินิตา บุญโยดม	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	ผศ. ดร. หทัยชนก เนียมทรัพย์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	ผศ. ดร. ละอองนวล ศรีสมบัติ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

### บทคัดย่อ

ปัจจุบันนี้ ได้มีการนำพอลิเมอร์ธรรมชาติที่เป็นเมทริกซ์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไปใช้ประโยชน์ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของวัสดุเพื่อควบคุมการปลดปล่อยปุ๋ยในงานวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์นี้ได้แบ่งงานออกเป็นสามส่วน ส่วนแรก เป็นการเตรียมไฮโดรเจลที่มีซิลิกาไฟโบรอินผสมกับเจลาตินในอัตราส่วนต่างๆ ได้แก่ 100:0, 75:25, 50:50 และ 25:75 แล้วทำการเปลี่ยนโครงสร้างของซิลิกาไฟโบรอินไปเป็นบีตาซิดด้วยเมทานอล หลังจากนั้นจึงใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (เอฟทีไออาร์) และเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันอะนาลิซิส (เอ็กซ์อาร์ดี) ศึกษาโครงสร้างทุติยภูมิและความเป็นผลึก ตามลำดับ นอกจากนั้นยังได้หาอัตราการบวมน้ำและศึกษาอัตราการปลดปล่อยธาตุเอ็น-พี-เคของไฮโดรเจลด้วย ผลการทดลองจากเอฟทีไออาร์ยืนยันการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของซิลิกาไฟโบรอินจากแอลฟาเฮลิกซ์ไปเป็นบีตาซิดเมื่อแช่ในเมทานอล และไม่มี ความแตกต่างระหว่างสเปกตรัมเอฟทีไออาร์ของซิลิกาไฟโบรอิน/เจลาตินในอัตราส่วนต่างๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ไม่มีการเกิดอันตรกิริยาระหว่างซิลิกาไฟโบรอินและเจลาติน นอกจากนั้น การเพิ่มปริมาณเจลาตินในการผสม ยังส่งผลให้ความเป็นผลึกของซิลิกาไฟโบรอินลดลงเห็นได้จากผลของสเปกตรัมเอ็กซ์อาร์ดี และการบวมน้ำของไฮโดรเจล ส่วนอัตราการปลดปล่อยธาตุเอ็น-พี-เค พบว่าขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของซิลิกาไฟโบรอินและเจลาติน โดยมีค่าเอ็น (n) ซึ่งหาได้จากแบบจำลอง

คอร์สไมเออร์-เพปพาสของไฮโดรเจลทุกชนิด จะมีค่าน้อยกว่า 0.5 ซึ่งบ่งบอกได้ว่าอัตราการปลดปล่อยธาตุเอ็น-พี-เคจากไฮโดรเจล มีกลไกการแพร่แบบควอไซฟิกเกียน สำหรับ อัตราการปลดปล่อยและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของธาตุเอ็น-พี-เคจากซิลก์ไฟโบรอิน/เจลาตินไฮโดรเจล จะมีค่าต่ำกว่าของตัวซิลก์ไฟโบรอินเอง และมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหลังจากเพิ่มปริมาณเจลาตินลงไปไฮโดรเจล เมื่อเปรียบเทียบค่า  $n$  และอัตราการปลดปล่อยธาตุเอ็น-พี-เค สามารถจัดลำดับได้ดังนี้ เอ็น>พี>เค และ เค>พี>เอ็น ตามลำดับ หลังจากเติมยูเรียหรือไนโตรเจนลงไปไฮโดรเจล พบว่าไม่มีความแตกต่างระหว่างสเปกตรัมเอฟทีไออาร์ของไฮโดรเจลต่างๆ ส่วนค่าการบวมน้ำและค่าการปลดปล่อยไนโตรเจน พบว่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และพีเอช ของตัวกลาง จากผลการศึกษาสรุปได้ว่าซิลก์ไฟโบรอิน/เจลาตินไฮโดรเจลในอัตราส่วน 75:25 มีอัตราการปลดปล่อยยูเรียช้าที่สุดโดยจะมีค่าคงที่ภายในหนึ่งสัปดาห์ เพื่อที่จะปรับปรุงอัตราการปลดปล่อยยูเรียให้ช้าลง จึงได้นำไคโตซานซึ่งเป็นพอลิแซ็กคาไรด์มาผสมกับไฟโบรอิน/เจลาตินไฮโดรเจล ในส่วนที่ 2 ได้เตรียมไฮโดรเจลซิลก์ไฟโบรอิน/เจลาตินผสมกับไคโตซาน ที่อัตราส่วนต่างๆ จาก 20 ถึง 100 พีเอชพี (หนึ่งส่วนต่อ 100 ส่วนของพอลิเมอร์) ด้วยวิธีหล่อแบบจากสารละลาย หลังจากนั้นได้ศึกษาอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ความเป็นผลึก ความไม่ชอบน้ำบริเวณพื้นผิว ด้วยเทคนิคเอฟทีไออาร์ เอ็กซ์อาร์ดี และการวัดมุมสัมผัสตามลำดับ นอกจากนั้นยังได้หาค่า ความพรุน อัตราการบวมน้ำ ความสามารถในการละลายน้ำ และศึกษาอัตราการปลดปล่อยยูเรียของไฮโดรเจลด้วย ผลการทดลองจาก เอฟทีไออาร์ยืนยันว่า ไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของไคโตซานกับซิลก์ไฟโบรอิน/เจลาตินหลังจากเติมไคโตซานลงไป นอกจากนี้ การเพิ่มปริมาณไคโตซานในซิลก์ไฟโบรอิน/เจลาตินไฮโดรเจล ยังเป็นสาเหตุให้ความพรุนลดลง ซึ่งส่งผลต่อความเป็นผลึก อัตราการบวมน้ำ ความสามารถในการละลายน้ำ และความไม่ชอบน้ำบริเวณพื้นผิว ส่วนอัตราการปลดปล่อยยูเรียจากไฮโดรเจลพบว่า ขึ้นอยู่กับปริมาณไคโตซานสำหรับ ค่า  $n$  ซึ่งหาได้จากแบบจำลองคอร์สไมเออร์-เพปพาสของไฮโดรเจลทุกชนิด พบว่ามีค่ามากกว่า 1.0 บ่งบอกได้ว่า อัตราการปลดปล่อยยูเรียจากไฮโดรเจลมีกลไกการแพร่แบบซูเปอร์เคสทู นอกจากนี้อัตราการปลดปล่อยและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของซิลก์ไฟโบรอิน/เจลาติน/ไคโตซานไฮโดรเจล ยังมีค่าต่ำกว่าค่าของซิลก์ไฟโบรอิน/เจลาตินไฮโดรเจล แสดงให้เห็นว่าสามารถปรับปรุงการปลดปล่อยยูเรียให้ช้าลงได้จากการเติมไคโตซาน ในส่วนที่ 3 ได้ประเมินผลความเป็นไปได้ของไฮโดรเจลที่มีซิลก์ไฟโบรอินเป็นองค์ประกอบหลักสำหรับการใช้งานภาคการเกษตร โดยศึกษาการงอกของต้นคะน้าเป็นต้นแบบ ซึ่งเป็นที่ชัดเจนว่า การเจริญเติบโตของต้นคะน้าในดินที่ปรับปรุงด้วยไฮโดรเจลที่มีซิลก์ไฟโบรอินเป็นองค์ประกอบหลัก เกิดเร็วกว่าดินที่ไม่ได้เติมไฮโดรเจล ทั้งนี้ ไฮโดรเจลที่เติมไคโตซานเข้าไปด้วยจะทำให้ต้นคะน้าเจริญเติบโตได้มากที่สุด ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ไฮโดรเจลที่มีซิลก์ไฟโบรอินเป็นองค์ประกอบหลักสามารถทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมการปลดปล่อยปุ๋ยได้

<b>Thesis Title</b>	Preparation of Silk Fibroin - based Hydrogels and Their Application on Controlling Plant Nutrients Release	
<b>Author</b>	Ms. Acharaporn Ratanamanee	
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy (Chemistry)	
<b>Advisory Committee</b>	Assoc. Prof. Dr. Surasak Watanesk	Advisor
	Assoc. Prof. Dr. Ruangsri Watanesk	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Winita Punyodom	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Hataichanoke Niamsup	Co-advisor
	Asst. Prof. Dr. Laongnuan Srisombat	Co-advisor

## ABSTRACT

Nowadays, natural polymers, of which being biodegradable matrices and environmentally friendly, are widely utilized for improving efficacy of the materials on controlling fertilizer release. In this thesis work, it was carried out in three parts: in Part (1), the hydrogels were prepared by blending silk fibroin (SF) with gelatin at various weight ratios, *i.e.*, 100:0, 75:25, 50:50 and 25:75 and converting the SF conformational structure to  $\beta$ -sheet by methanol. The secondary structure and crystallinity of the blended hydrogels were investigated using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction analysis (XRD), respectively. Moreover, the swelling ratio of the hydrogels and also their kinetics of N-P-K release were also studied. Results from the FT-IR spectra confirmed the  $\beta$ -sheet transformation from  $\alpha$  helix conformation of the SF after soaking in methanol and there were no differences between the spectra of SF/gelatin with different weight ratios indicating that no interactions had taken place between SF and gelatin. In addition, the increase of gelatin content in the blended hydrogels caused the decrease of the SF crystallinity as shown by the XRD spectra which corresponded to the swelling behavior of the hydrogel. Whereas the release rate of N-P-K was found to be dependent on the compositions of

SF and gelatin of which its value of diffusion exponent characteristics ( $n$ ) determined from the Korsmeyer-Peppas model for all of the hydrogels were smaller than 0.5. This indicates that the release mechanism of N-P-K from the hydrogels is a quasi-Fickian diffusion. For the release rate constant ( $k$ ) and diffusion coefficient ( $D$ ) of the SF/gelatin hydrogels, their values are lower than those of the SF itself and slightly increase with the increase of gelatin content. The release exponent ( $n$ ) and release rate constant ( $k$ ) of N-P-K could be compared and ranked in the following descending order  $N > P > K$  and  $K > P > N$ , respectively. After the addition of urea, there was no difference between the FT-IR spectra. The swelling ratio and the nitrogen release of SF/gelatin/urea are dependent on the temperature and pH of the medium. The results revealed that the SF/gelatin hydrogel at a weight ratio of 75:25 of SF/gelatin showed the slowest rate of urea release which became steady within a week. In order to extend the urea release rate, chitosan (CS), a natural polysaccharide, was selected for slow release formulation of the SF/gelatin hydrogel. In Part (2), the SF/gelatin hydrogels with CS composition ranging from 20 to 100 php (part per hundred of polymer) were prepared by solvent casting method. The intermolecular interaction, crystallinity and surface hydrophobicity of the blended hydrogels were then investigated using FT-IR, XRD and contact angle analyzer, respectively. Moreover, the percent porosity, degree of swelling, water solubility of the hydrogels and also their kinetics of urea release were also studied. Results from the FT-IR confirmed that no intermolecular interactions had taken place after the addition of CS into the SF/gelatin. Furthermore, the increase of CS content in the SF/gelatin blended hydrogels caused the decrease in their porosity that affected the increase in their crystallinity, degree of swelling, water solubility and surface hydrophobicity. The rate of urea release from the hydrogels also depended on the content of CS of which its value of diffusion exponent characteristics ( $n$ ) determined from the Korsmeyer-Peppas model for SF/gelatin/CS hydrogels were greater than 1.0. This indicates that the urea release from the SF/gelatin hydrogels with CS is a super case 2 transport type. Moreover, the urea release rate constant ( $k$ ) of the SF/gelatin/CS hydrogels is lower than that of the SF/gelatin hydrogel itself which indicates an extension of the urea release from the SF/gelatin hydrogels by CS. In Part (3), field evaluation on urea release of the SF-based hydrogel for its possibility in agricultural uses was performed in planting using Chinese kale as a model plant. It is clearly seen

that the growth of Chinese kale cultivated in the soil treated with the SF-based hydrogel is greater than those of Chinese kale cultivated in hydrogel-free soil (control). The SF/gelatin/CS hydrogel is the greatest on promoting growth of Chinese kale. Therefore, the SF-based hydrogel has successfully acted as a biodegradable matrix for controlling urea release.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved