


การเตรียมฟิล์มเซลล์โพลีคริสตัลไลน์จากเศษผ้าฝ้ายภายใต้พลังงานไมโครเวฟ



นาย ประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์

ศูนย์วิทยพัทยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

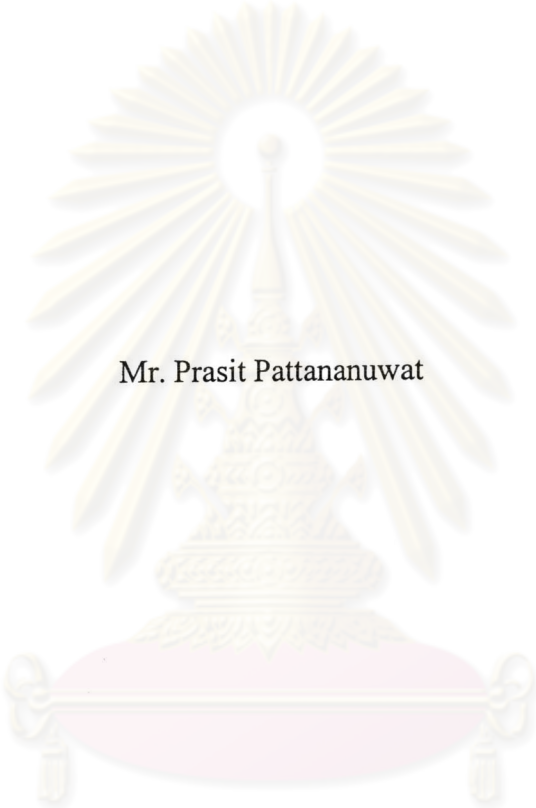
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6049-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF MODIFIED CELLULOSE FILMS FROM WASTE COTTON FABRICS  
UNDER MICROWAVE ENERGY



Mr. Prasit Pattanauwat

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

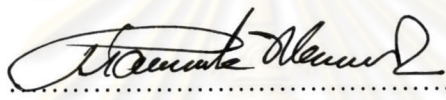
Academic Year 2004

ISBN 974-17-6049-3

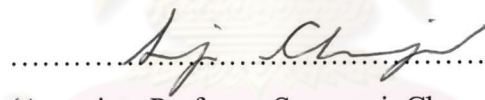
Thesis Title Preparation of Modified Cellulose Films from Waste Cotton  
Fabrics under Microwave Energy  
By Mr. Prasit Pattananuwat  
Field of Study Applied Polymer Science and Textile Technology  
Thesis Advisor Assistant Professor Duangdao Aht-Ong, Ph.D.  
Thesis Co-advisor Duangduen Atong, Ph.D.

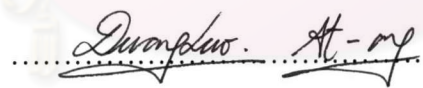
---


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.)

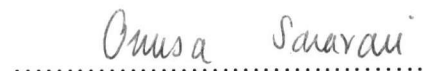
THESIS COMMITTEE

 ..... Chairman  
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

 ..... Thesis Advisor  
(Assistant Professor Duangdao Aht-Ong, Ph.D.)

 ..... Thesis Co-advisor  
(Duangduen Atong, Ph.D.)

 ..... Member  
(Associate Professor Paiparn Santisuk)

 ..... Member  
(Associate Professor Onusa Saravari)

นายประสิทธิ์ พัฒนะนุวัฒน์: การเตรียมฟิล์มเซลลูโลสคัดแปรจากเศษผ้าฝ้ายภายใต้พลังงานไมโครเวฟวิทยานิพนธ์. (PREPARATION OF MODIFIED CELLULOSE FILMS FROM WASTE COTTON FABRICS UNDER MICROWAVE ENERGY) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.ดวงดาว อัจจงค์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. ดวงเดือน อัจจงค์, 138 หน้า. ISBN 974-17-0649-3.

เซลลูโลสจากเศษผ้าฝ้ายถูกคัดแปรให้เป็นพลาสติกทางชีวภาพ โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะการแผ่รังสีของไมโครเวฟ เซลลูโลสถูกคัดแปรโดยมีกรดสเตียริกเป็นสารคัดแปร และใช้กรดโทลูอินซัลโฟนิคคลอไรด์ร่วมกับไพรีดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบตัวทำละลายเนื้อเดียวกันของลิเทียมคลอไรด์-ไดเมทิลอะเซทาไมด์ การคัดแปรถูกริเริ่มโดยการสร้างส่วนที่ว่องไวของต่อปฏิกิริยาสารผสมของโทลูอินซัลโฟนิค/สเตียริกแอนไฮไดรด์ ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมหมู่ไฮดรอกซิลในเซลลูโลสถูกแทนที่โดยสเตียริกประมาณร้อยละ 71 และเซลลูโลสสเตียเรตที่ได้มีน้ำหนักเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 155 โดยน้ำหนัก โดยใช้กำลังไมโครเวฟ 270 วัตต์เป็นเวลา 3.30 นาที

ผลการทดลองพบว่าเซลลูโลสสเตียเรตสามารถขึ้นเป็นรูปฟิล์มได้ง่าย โดยใช้กระบวนการหล่อฟิล์มในสารละลายคลอโรฟอร์ม ภายหลังปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันพบว่าปริมาณการแทนที่ของสเตียริก หมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสมีผลต่อสมบัติของเซลลูโลสสเตียเรตที่เตรียมได้ โดยพบว่าลักษณะทางสัณฐานของที่ผิวของผงเซลลูโลสสเตียเรต แสดงถึงการเกาะกลุ่มกันของหมู่สเตียริกที่ผิวของเซลลูโลส อุณหภูมิหลอมเหลวของผลึกที่เกิดจากการแทนที่ของสายโซ่ของสเตียริกแสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการเพิ่มความสามารถในการขึ้นรูปโดยกระบวนการหลอมเหลวของเซลลูโลส นอกจากนั้นพบว่าความสามารถในการเปียกผิวและการดูดซึมน้ำของเซลลูโลสสเตียเรตฟิล์มที่เตรียมได้นั้นขึ้นอยู่กับปริมาณการแทนที่ของสเตียริกและปริมาณพันธะไฮโดรเจนที่เหลืออยู่ ในทำนองเดียวกันความเค้นสูงสุดและโมดูลัสของฟิล์มมีค่าสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณการแทนที่ เนื่องจากการเกิดผลึกของสายโซ่ของในขณะที่เปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย สำหรับความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มพบว่า การแทนที่ของหมู่สเตียริกช่วยเพิ่มความสามารถความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มที่เตรียมได้ซึ่งสามารถยืนยันได้จากปริมาณการสูญเสียน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นและปริมาณรูพรุนที่ผิวของฟิล์มภายหลังการทดสอบด้วยกระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพเป็นระยะเวลา 30 วัน

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

ปีการศึกษา 2547

ลายมือชื่อนิติกร... Pravit... Pattananawat

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา... Mangkha... At-ap

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม... Mangkha... At-ap

## 4572365523 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY  
 KEYWORD : CELLULOSE /ESTERIFICATION/ ACYLATION/CELLULOSE  
 STEARATE/FILM/ MICROWAVE OVEN

PRASIT PATTANANUWAT : PREPARATION OF MODIFIED CELLULOSE  
 FILMS FROM WASTE COTTON FABRICS UNDER MICROWAVE  
 ENERGY. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. DUANGDAO AHT-ONG  
 Ph.D., THESIS COADVISOR : DUANGDUEN ATONG Ph.D., 138 pp.  
 ISBN 974-17-6049-3

Cellulose-enrich residue from waste cotton fabric was modified into bioplastic by esterification reaction under microwave irradiation. The cellulose is acetylated by using stearic acid as esterifying agent, toluenesulfonyl chloride and pyridine as catalyst in homogenous system of lithium chloride-*N,N*-dimethylacetamide (LiCl-DMAc). This synthetic method was based on the using of mixed *p*-toluenesulfonic/stearic acid anhydride as active species. Under an optimum condition, approximately 71% of the free hydroxyl groups in cellulose were acetylated and 155% of weight were increased under microwave irradiation at 270 watt for 3.30 min.

Cellulose stearate film was easily obtained by casting method in chloroform solution. After esterification, it was found that % esterification of cellulose stearate had marked influences on the properties of esterified product. The morphology of cotton stearate reveals aggregation of acyl group on surface of cotton stearate powder. The melting transitions attributed to side chain crystallization of acetyl groups of stearic acid reveal the possibility to enhance melt-processible of cotton stearate. In addition, the wettability and water absorption were dependent on both residue hydrogen bonding and hydrophobic acetyl groups of stearic acid. Similarly, tensile stress at maximum and modulus at break of cotton stearate films increased with % esterification, as a result of side chain crystallization of substitution of stearic acid. While, elongation at break slightly increased. For biodegradability of the film, it was found that an increase in substitution of acetyl groups of stearic acid on hydroxyl groups of cotton helped promoting the biodegradability of cotton stearate film. This results can be confirmed from an increase in % weight loss and cavities on the film surface after soil burial test for 30 days.

Department Materials Science

Student's signature.....

Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature *Duangdao Aht-ong*

Academic year 2004

Co-advisor's signature *Duangduen Atong*

## Acknowledgments

This research work was carried out at the Laboratory of the Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Thailand, from the year 2003 to 2004.

First, I would like to thank my Assistant Professor Dr. Duangdao Aht-Ong, for her encouragement, valuable comments, reading and suggesting during this research, and for everything including her kindness.

I wish to extend my sincere thanks to Dr. Duangduen Atong, my thesis co-advisor, for her knowledge and guiding about microwave heating and valuable comments throughout this research.

I want to acknowledge Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit, Associate Professor Onusa Saravari and, Associate Professor Paiparn Santisuk, and for their reviewing of the thesis, motivating comments, and participating as thesis committee members.

I would like to also thank Assistant professor Usa Saengwattananarong for providing bleached knitted cotton fabrics used in this research. My appreciation also goes to the staffs at Metter Toledo (Thailand) Co., Ltd for their help with DSC and TGA experiments.

I also thank to all my friends at the Department of Materials Science who have been encouraging and helping me while I was studying at Chulalongkorn University.

Last but definitely not least, my deepest gratitude goes to my family who always standing by me regardless of what happened, supporting me, believing in me and encouraging me.

# Contents

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgments.....	vi
Contents.....	vii
List of Tables.....	xi
List of Figures.....	xiii
List of Schemes.....	xvi
<b>Chapter</b>	
I Introduction.....	1
II Literature Survey.....	4
2.1 Cellulose: structure features and properties.....	4
2.1.1 Source of cellulose.....	4
2.1.2 Structure features.....	4
2.1.2.1 Crystalline structure.....	4
2.1.2.2 Supramolecular structure.....	5
2.1.3 Application of cellulose.....	7
2.2 Media for cellulose functionalization.....	9
2.2.1. Aqueous non-derivatizing solvents.....	11
2.2.2. Non-aqueous non- derivatizing solvents.....	14
2.2.3. Aprotic derivatizing solvents and soluble intermediates.....	19
2.3 Unconventional synthesis paths for and types of carbonic acid esters of Cellulose.....	24
2.3.1 Homogenous esterification of cellulose.....	24
2.3.1.1 Acylation non-derivatizing solvents and new activation procedures.....	24
2.3.1.2 Acylation of cellulose in derivatizing solvents.....	30
2.3.1.3 Esterification of organo-soluble cellulose intermediates.....	32
2.3.2 Methods for heterogeneous esterification.....	36

## Contents (cont.)

Chapter	Page
2.4 Energy for chemistry.....	38
2.4.1 Conventional Heating Methods.....	38
2.4.2 Microwave Heating.....	39
2.4.2.1 Source of microwave.....	39
2.4.2.2 Mechanisms of microwave.....	40
2.4.2.3 The effect of microwave.....	41
2.5 Biodegradable polymer.....	44
III Experimental.....	46
3.1 Materials and Chemicals.....	46
3.2 Equipments and Instrument.....	46
3.2.1 Synthesis equipments.....	46
3.2.2 Sample Preparation.....	48
3.2.3 Physical Property Equipments.....	48
Micrometer.....	48
Gloss Meter.....	49
Contact Angle Meter.....	50
Scanning electron microscopy.....	50
Fourier Transform Infrared Spectrometer.....	51
3.3 Mechanical Property Equipments.....	52
3.4 Thermal Property Equipments.....	53
3.4.1 Thermogravimetric Analysis Machine.....	53
3.4.2 Differential scanning calorimeter Machin.....	53
3.7 Chemical analysis Equipment.....	54
3.6 Experimental Procedure.....	55
3.7 Characterization and Testing.....	58
3.7.1 Physical properties.....	58
3.7.1.1 Film Thickness Measurement.....	58
3.7.1.2 Optical Properties Measurement.....	58
3.7.1.3 Surface Property Determination: Wettability.....	59
3.7.1.4 Determination of Water Absorption.....	59



## Contents (cont.)

Chapter	Page
3.7.1.5 Solubility.....	58
3.7.2 Functional group.....	60
3.7.3 Chemical analysis .....	60
3.7.4 Mechanical Properties.....	61
3.7.5 Thermal Properties.....	61
(a) Thermo gravimetric Analysis (TGA).....	61
(b) Differential scanning calorimeter (DSC).....	61
3.7.6 Biodegradability.....	62
3.7.7 Morphological Studies.....	62
IV Results and Discussion.....	63
4.1 Esterification of cotton .....	63
4.1.1 Study and Analysis effect of time and power of microwave on esterification of cotton.....	63
4.1.2 Study and Analysis effect of equivalent weight of pyridine/TsCl on esterification of cotton.....	70
4.1.3 Study and Analysis effect of Concentration of Stearic acid and toluenesulfonyl chloride on esterification of cotton.....	77
4.2 Characterization of cotton stearate powder.....	83
4.2.1 Chemical Structure.....	83
4.2.2 Thermal Properties.....	86
4.2.2.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) .....	86
4.2.2.1 Different Scanning Calorimeter (DSC).....	86
4.2.3 Solubility.....	91
4.2.4 Morphological Studies.....	93
4.3 Characterization of cotton stearate films.....	94
4.3.1 Gloss.....	94
4.3.2 Wettability.....	95

## Contents (cont.)

Chapter	Page
4.3.3 Water absorption.....	97
4.3.4 Mechanical Properties Characterization:	
Tensile Properties Evaluation.....	99
4.4.5 Biodegradable : Weight loss.....	102
V Conclusions .....	106
References .....	108
Appendices .....	116
Appendix A.....	117
Appendix B .....	135
Biography .....	138

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Tables

Table	Page
2.1 Chemical composition of some cellulose source.....	6
2.2 Some types of cellulose and their applications.....	8
2.3 Example of aqueous cellulose solvents.....	12
2.4 Example of molten salt hydrates as swelling media and solvents for cellulose.....	14
2.5 Typical non-aqueous cellulose solvents.....	15
2.6 Example of subsequent reaction on cellulose intermediates isolate under aprotic condition with different degree of Substitution.....	34
4.1 % yield and % esterification at different power output and reaction time.....	64
4.2 % yield and % esterification at different equivalent weight of Pyridine/TsCl.....	70
4.3 % Sulfur and chloride in side chain of cotton ester.....	72
4.4 % yield of esterification and % esterification at different equivalent weight of stearic acid and toluenesulfonyl chloride.....	78
4.5 % Sulfur and chloride in side chain of cotton ester.....	81
4.6 Infrared spectra of (a) cotton and (b) cotton stearate powder .....	83
4.7 Thermal of properties for cellulose, cellulose and cellulose derivative of -stearate, -sulphonate and -chlorinate.....	90
4.8 Solubilities of cotton ester at different % esterification.....	91
4.9 Gloss value of at various %esterification of cellulose stearate films.....	93

## List of Tables(cont.)

Table	Page
4.10 Contact angle of at various %esterification of cotton stearate film. ....	95
4.12 Water of cotton stearate film at various %esterification .....	97
4.13 Tensile properties of cotton stearate film at various %esterifications.....	99
4.14 %weight loss of cotton stearate films during soil burial test.....	102



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Figures

Figure	Page
2.1 Molecular structure of cellulose.....	5
2.2 Classification of cellulose solvents suitable as medium for chemical functionalization reaction.....	10
2.3 Structure of typical single component solvents of cellulose.....	18
2.4 Representative example of aprotic derivitizing solvents of cellulose and intermediates formed.....	20
2.5 Reaction scheme illustrating the acylation of cellulose with dikenten yielding cellulose acetoacetate in one-step under homogenous conditions.....	26
2.6 Acylation of cellulose dissolve in DMAc/LiCl using in situ activative of the carbonic acid by forming the mixed carbonic/p-toluenesulfonic acid anhydride.....	27
2.7 Synthesis of cellulose esters with carbonic acid activated in situ with N,N-dicyclohexylcarbodiimide.....	29
2.7 Acylation of organo-soluble cellulose trifluoroacetate with carbonic acids activated in situ with N,N-carbonyldiimidazole.....	35
3.1 LG-Microwave oven.....	47
3.2 Glass mold.....	48
3.3 Micrometer.....	49
3.4 BYK-Gardner Micro-gloss 60.....	49
3.5 Tantec CAM-PLUS MICRO contact angle meter.....	50
3.6 SEM:JEOL:JSM-6400.....	50
3.7 Niciolet impact 400d – FTIR.....	51
3.8 Universal Testing Machine LLOYD LR 100K.....	52
3.9 Thermogravimetric/SDTA851e/LS/160.....	53
3.10 Dsc822-e/400w- Differential scanning calorimeter.....	53
3.11 X-ray Fluorescence Analysis Mechine.....	55
3.12 The flow diagram of experimental procedure.....	57

## List of Figures(cont.)

Figure	Page
4.1 The relationship between % yield of esterification and power output at different reaction time.....	65
4.2 The relationship between % yield of esterification and equivalent weight of Pyridine/TsCl.....	71
4.3 The relationship between % esterification and equivalent weight of Pyridine/TsCl.....	71
4.4 The relationship between % yield of esterification and equivalent of TsCl at different equivalent weight of stearic acid.....	79
4.5 The relationship between % Esterification and equivalent weight of TsCl at different equivalent weight of stearic acid.....	79
4.6 Infrared spectra of (a) cotton and (b) cotton stearate powder.....	84
4.7 Infrared spectra of cotton and cotton stearate powder at different % esterification (a) pure cotton (b) 45.14 % (c) 55.41% (d) 71.38 %.....	85
4.8 Figure 4.8 Thermal analysis of cotton and cotton ester; (a) cotton (b) cotton stearate at 77.38% of esterification (c) cotton derivative of-stearate, -sulphonate and -chlorinate at 81.11% of esterification .....	87
4.9 DSC thermogram for first heating scan of cotton .....	89
4.10 DSC thermogram for third heating scan of cotton stearate.....	89
4.11 DSC thermogram heating scan for first of cotton derivative of -stearate, -sulphonate and -chlorinate.....	90
4.12 Micrographs of cotton sample (a) cotton (b) cotton stearate at 55.14% of esterification (c) cotton stearate at 71.38% of esterification .....	91
4.13 Effect of %esterification on water absorption (%) and watability of cotton stearate films.....	98
4.14 Tensile stress at maximum of cotton stearate film at various %esterification.....	98

## List of Figures(cont.)

Figure	Page
4.15 Tensile Modulus of cotton stearate film at various % Esterification .....	101
4.16 %elongation at break of cotton stearate film at various % Esterification.....	101
4.17 %weight loss of cotton stearate films during soil burial test .....	103
4.18 The appearance of cotton stearate films after soil burial at different exposure time .....	104
4.19 SEM micrographs of cotton stearate film at (a) 71.38% of esterification before soil burial, (b) 44.41% of esterification after 30 days of soil burial, (c) 55.14% of esterification after 30 days of soil burial, and (e) 71.38% of esterification after 30 days of soil burial.....	105


  
 ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Schemes

Scheme	Page
4.1 Possible interactions between cellulose and the LiCl/DMAc system.....	67
4.2 Acylation of cellulose in DMAc/LiCl using in situ activation of the carbonic acid by formation the mixed carbonic/p-toluenesulfonic acid anhydride.....	68
4.3 Tosylation of cellulose in pyridine with toluenesulfonyl chloride.....	72
4.4 Overall tentative mechanism of acylation of cellulose in DMAc/LiCl using in situ activation of the carbonic acid by formation the mixed carbonic/p-toluenesulfonic acid anhydride.....	75



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย