

เอสเทอร์พีเคชันที่เหนียวนำด้วยไมโครเวฟของปอสาเพื่อเตรียมฟิล์มย่อยสลายได้



นายเกียรติศักดิ์ อุตตะมัง

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

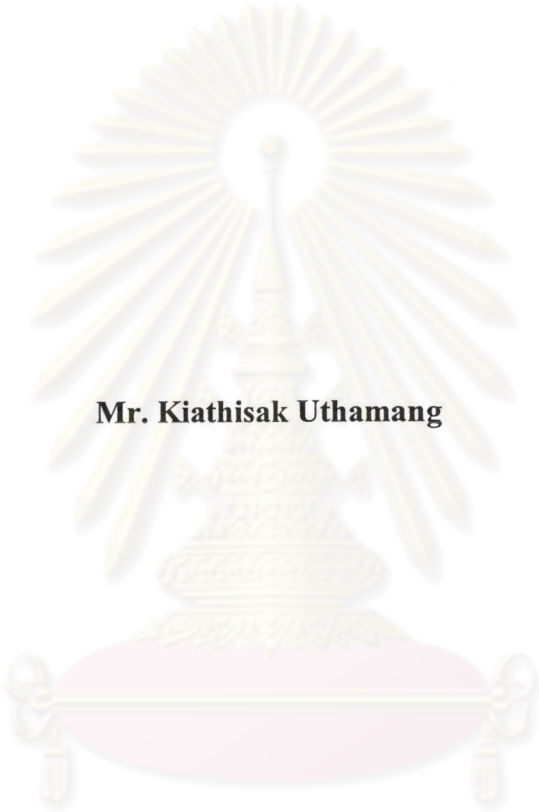
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6050-7

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**MICROWAVE INDUCED ESTERIFICATION OF PAPER MULBERRY  
FOR DEGRADABLE FILM PREPARATION**



**Mr. Kiathisak Uthamang**

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 974-17-6050-7**

Thesis Title                      Microwave Induced Esterification of Paper Mulberry for Degradable Film Preparation

By                                        Mr. Kiathisak Uthamang

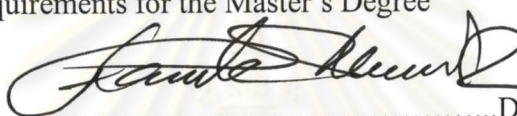
Field of Study                    Applied Polymer Science and Textile Technology

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)

เกียรติศักดิ์ อุตตะมัง: เอสเทอร์ริฟิเคชันปอสาด้วยไมโครเวฟเพื่อเตรียมฟิล์มย่อยสลายได้.  
(MICROWAVE INDUCED ESTERIFICATION OF PAPER MULBERRY FOR  
DEGRADABLE FILM PREPARATION) อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร. ดวงดาว อัจจงค์,  
อ. ที่ปรึกษาร่วม: ดร. ดวงเดือน อัจจงค์, 130 หน้า. ISBN 974-17-6050-7.

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ปอสาซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรมาศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยคลอไรด์ของกรดไขมันในระบบตัวทำละลายเนื้อเดียวกันของลิเทียมคลอไรด์-ไดเมทิลอะเซทาไมด์ ในระบบนี้ได้ใช้ลอโรอิลคลอไรด์ และ ไดเมทิลอะมิโนไพรีดีนซึ่งเป็นตัวตัดแปรและตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ ปอสาจะถูกขจัดลิกนินด้วยวิธีการต้มเชื้อ และหลังจากนั้นจะใช้กรดในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพื่อย่อยให้ได้ผงของปอสา ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของปอสาถูกตรวจสอบในเทอมของปริมาณสารตัดแปร ตัวเร่งปฏิกิริยา กำลังไมโครเวฟและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจะได้เปอร์เซ็นต์เอสเทอร์ริฟิเคชันประมาณ 38.00 เปอร์เซ็นต์ และได้น้ำหนักเพิ่มขึ้นร้อยละ 154 โดยน้ำหนัก โดยใช้กำลังไมโครเวฟ 90 วัตต์ เป็นเวลา 2.00 นาที ปฏิกิริยาการแทนที่ของคลอไรด์ของกรดไขมันจะอยู่ที่เซลลูโลส การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนของปอสาเป็นผลมาจากการแทนที่ของลอโรอิลคลอไรด์ เพื่อให้ง่ายต่อกระบวนการขึ้นรูป การวิเคราะห์ลักษณะออสถุณของผิวปอสา พบว่าปอสาก่อนผ่านการตัดแปรจะมีผิวเรียบและเมื่อผ่านการตัดแปรแล้วจะเกิดการเกาะกลุ่มกันของหมู่ไฮดรอกซิลของลอโรอิลคลอไรด์เกิดขึ้นที่ผิว เปอร์เซ็นต์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีอิทธิพลต่อการขึ้นรูปและสมบัติของฟิล์มพลาสติก ฟิล์มเซลลูโลสลดเรตมีเปอร์เซ็นต์เอสเทอร์ริฟิเคชันอยู่ในช่วง 23.24-38.00 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปอร์เซ็นต์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพิ่มขึ้น การดูดซึมน้ำความสามารถในการเปียกผิว ค่าความมันวาวและเปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาดของฟิล์มเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าความทนแรงดึงของฟิล์มลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มการแทนที่ของกรดลอริกเข้าไปแทนที่ในหมู่ไฮดรอกซิลของปอสาจะช่วยให้การย่อยสลายตัวตามธรรมชาติและการย่อยสลายด้วยแสงของฟิล์มปอสาดีขึ้นอีกด้วย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ

ปีการศึกษา 2547

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

##4572229923: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY  
KEY WORD: CELLULOSE/ ESTERIFICATION/ CELLULOSE FILM

KIATHISAK UTHAMANG: MICROWAVE INDUCED ESTERIFICATION OF PAPER MULBERRY FOR DEGRADABLE FILM PREPARATION. THESIS ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR DUANGDAO AHT-ONG, Ph.D. THESIS COADVISOR: DUANGDAUN AT-ONG, Ph.D. 130 pp. ISBN 974-17-6050-7.

This research aimed to prepare biodegradable plastic film from paper mulberry, which is agricultural by-product, by mean of an esterification reaction with long chain fatty acid chloride in homogeneous media of N, N-dimethylacetamide/lithium chloride (DMAc/LiCl)

In this system, lauroyl chloride and N, N- dimethylamino pyridine (DMAP) were used as an esterifying agent and catalyst, respectively. Prior to doing so, paper mulberry was pulped and delignified and then treated by acid hydrolysis in order to obtain paper mulberry powder. The optimum condition to prepare the esterified-paper mulberry was investigated in term of the amount of reagents used, microwave power and irradiation time. The results showed that the greatest % esterification (38.00 %) and % yield (154 %) were obtained under 90 watts microwave irradiation for 2 min. The melting transitions attributed to the side chain crystalline of lauric acid could enhance melt-processible. From SEM analysis, untreated paper mulberry showed smooth surface of short fiber whereas paper mulberry laurate exhibited aggregation of alkyl groups of lauroyl chloride on the surface. It was found that % esterification had marked influences on the formation and properties of plastic films. The resulting cellulose laurate film had % esterification ranging from 23.24 to 38.00 %. As the % esterification increased, the percent of water absorption, wettability, gloss value, and elongation of the film increased, whereas the tensile strength of the films decreased. Furthermore, it was found that an increase in substitution of lauric acid on hydroxyl groups of paper mulberry help promoting the biodegradability and photodegradability of paper mulberry laurate films.

Department Materials Science

Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology

Academic year 2004

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express deepest gratitude to my advisor, Assistant Professor Dr. Duangdao Aht-Ong and co-advisor Dr. Duangduen Atong, for their advice, concern and encouragement throughout this research.

I would like to thank the chairman and committee members of this thesis for their valuable suggestions and comments. I am appreciated the help with DSC and TGA experiments from METTLOR TOLEDO (Thailand) Co., Ltd. Thanks also extend to Mrs.Nataya Sompong for her help and contact for buying paper mulberry bark.

I also would like to express my gratitude to my family for their love and encouragement, to my friends for their supports throughout my study for the Master's Degree. I am also grateful to everyone who has contributed suggestions and support, during this study.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# Contents

	page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgments.....	vi
Content.....	vii
List of Tables.....	xi
List of Figures.....	xiii
<b>Chapter</b>	
<b>I Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>II Literature Survey.....</b>	<b>4</b>
2.1 Definition of cellulose film.....	4
2.2 Cellulose.....	4
2.2.1 Wood.....	4
2.2.2 Chemical constituents of wood.....	5
2.2.3 Type of cellulose and their application.....	10
2.3 Paper mulberry.....	10
2.4 Pulp Production.....	12
2.4.1 The Pulping Process.....	12
2.4.2 Bleaching the pulp.....	12
2.5 New media for cellulose functionalization.....	13
2.5.1 Aqueous non-derivatizing solvents.....	14
2.5.2 Non-aqueous non-derivatizing solvents.....	16
2.5.3 Aprotic derivatizing solvents and soluble intermediates.....	20
2.6 Unconventional synthesis paths for and types of carbonic acid ester of cellulose.....	23
2.6.1 Homogeneous esterification of cellulose.....	24
2.6.2 New methods for heterogeneous esterification.....	34
2.7 Microwaves power.....	36

## Contents (Cont.)

Chapter	page
2.7.1 Microwave Heating Differs from Conventional Means.....	37
2.8 Degradation of Cellulose.....	40
2.8.1 Degradation by Acid Hydrolysis.....	40
2.8.2 Degradation in Alkaline Media.....	41
2.8.3 Oxidation Reactions.....	42
2.8.4 Thermal Degradation.....	42
2.8.5 Radiative degradation.....	43
2.8.6 Biological degradation.....	43
2.9 Type of cellulose and their application.....	45
<b>III Experimental.....</b>	<b>52</b>
3.1 Materials and Chemicals.....	52
3.2 Instruments.....	52
3.2.1 Sample Preparation.....	53
3.2.2 Physical Property Testing.....	54
3.2.3 Thermal Property Characterization.....	56
3.2.4 Mechanical Property Testing.....	57
3.2.5 Degradation Test.....	58
3.3 Experimental Procedure.....	59
3.3.1 Preparation of paper mulberry powder cellulose.....	59
3.3.2 Solubilization and Esterification of paper mulberry.....	59
3.3.3 Paper mulberry Film Casting.....	60
3.4 Characterization and Testing.....	62
3.4.1 Physical Properties.....	62
3.4.1.1 Film Thickness Measurement.....	62
3.4.1.2 Fourier Transform Infrared Spectrometer.....	62
3.4.1.3 Scanning electron microscopy.....	62
3.4.1.4 Gloss Properties.....	62



## Contents (Cont.)

Chapter	page
3.4.1.5 Surface Property Determination: Wettability.....	63
3.4.1.6 Water Absorption.....	63
3.4.2 Mechanical Properties.....	64
3.4.3 Thermal Analysis.....	64
3.4.3.1 Thermogravimetric analysis (TGA).....	64
3.4.3.2 Differential scanning calorimetry (DSC).....	64
3.4.4 Degradation Tests.....	65
3.4.4.1 Soil burial test.....	65
3.4.4.2 Accelerated UV exposure.....	65
<b>IV Results and Discussion.....</b>	<b>66</b>
4.1 Esterification reaction of paper mulberry with DMAP as catalyst and lauroyl chloride as modify substance.....	66
4.1.1 The effect of esterification reaction time and power output.....	66
4.1.2 The effect of 4-dimethylamino pyridine (DMAP) as catalyst.....	69
4.1.3 The effect of Lauroyl chloride as esterifying agent.....	74
4.2 Characterization of esterified paper mulberry.....	79
4.2.1 Characterization of cellulosic film.....	79
4.2.1.1 Chemical Structure.....	79
4.2.2 Thermal Properties.....	81
4.2.2.1 Different Scanning Calorimetry (DSC).....	81
4.2.2.2 Thermogravimetric analysis (TGA).....	83
4.2.3 Morphological Studies.....	84
4.3 Characterization and Testing of Paper Mulberry Film.....	85
4.3.1 Gloss.....	85
4.3.2 Surface Property: Wettability.....	86
4.3.3 Water absorption.....	87
4.3.4 Tensile Properties.....	88

## Contents (Cont.)

Chapter	page
4.3.5 Degradation.....	90
4.3.5.1 Soil burial test method.....	90
4.3.5.2 Accelerated exposure.....	97
<b>V Conclusions.....</b>	<b>100</b>
<b>References.....</b>	<b>102</b>
<b>Appendices.....</b>	<b>109</b>
Appendix A.....	110
Appendix B.....	112
Appendix C.....	122
<b>Biography.....</b>	<b>130</b>

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Tables

Table	Page
2.1	Examples of aqueous cellulose solvents..... 15
2.2	Typical non-aqueous cellulose solvents.....17
2.3	Condition and results of the acylation of cellulose.....30
2.4	Examples of subsequent reactions on cellulose intermediates isolated under aprotic conditions with different degree of substitution (DS)..... 33
2.5	Long-chain cellulose esters synthesized by titanium (IV) isopropoxide-catalyzed reaction in N, N-dimethylacetamide.....35
4.1	% yield of esterification at various reaction times and microwave powers (0.5 equiv. of DMAP, 10 equiv/OH of lauroyl chloride)..... 67
4.2	% yield of esterification and % esterification at different equivalent weight of DMAP (10 equiv. weight of lauroyl chloride and 2 min 90 Watt)..... 69
4.3	% yield of esterification and % esterification at different equivalent weight of lauroyl chloride..... 74
4.4	Infrared vibrations and band assignments for cellulose and cellulose laurate.....79
4.5	Gloss values of paper mulberry laurate film at different % esterification.....85
4.6	Contact angles of paper mulberry laurate film at different % esterification.....86
4.7	Water absorption at different % esterification of paper mulberry laurate films..... 87
4.8	The effect of % esterification of cellulose laurate on the mechanical properties of the films.....88
4.9	Weight loss of samples with different % esterification during soil burial test..... 91
4.10	Weight loss of samples with different % esterification..... 97

## List of Tables (Cont.)

Table		page
A1	Effect of time and power output of cellulose laurate.....	110
A2	Effect of equivalent weight of DMAP and lauroyl chloride of cellulose laurate at 2 min and 90 watt.....	111
B1	Gloss of a different % ester content of cellulose laurate films.....	112
B2	Contact angle of different % ester content of cellulose laurate films.....	113
B3	Water absorption of different % ester content of cellulose laurate films.....	114
B4	Xenotest Beta Lamp of different % ester content of cellulose laurate films.	115
B5	Soil burial test of different % ester content of cellulose laurate films.....	116
B6	Tensile stress at maximum load (Mpa) of different of cellulose laurate films.....	117
B7	Percent elongation a break of different of cellulose laurate films.....	118

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Figures

Figure	Page
2.1 Structure of cellulose.....	5
2.2 Structure of hemicellulose.....	7
2.3 Lignin precursors for plants. Softwoods have coniferyl alcohol, while hardwoods have coniferyl and sinapyl alcohols.....	8
2.4 Formation of free radicals from coniferyl alcohol. Positions where the free radical occurs in resonance structures.....	8
2.5 Example linkages between lignin.....	9
2.6 A hypothetical depiction of a portion of a softwood lignin molecule.....	9
2.7 Paper mulberry.....	11
2.8 Classification of cellulose solvents suitable as medium for chemical functionalization reactions.....	14
2.9 Structure of typical single component solvents of cellulose.....	19
2.10 <sup>13</sup> C-NMR spectrum of cellulose (3%, w/v) dissolved in DMSO-d <sub>6</sub> /tetrabutylammonium fluoride trihydrate.....	20
2.11 Representative examples of aprotic derivatizing solvents of cellulose and intermediates formed.....	21
2.12 <sup>13</sup> C-NMR spectrum of cellulose formate with a degree of substitution of 2.2.....	23
2.13 <sup>13</sup> C-NMR spectrum of adamantyl cellulose with a degree of substitution of 0.65.....	26
2.14 Reaction scheme illustrating the acylation of cellulose with diketene yielding cellulose acetoacetate in one-step under homogeneous condition.....	27
2.15 Acylation of cellulose dissolved in DMAc/LiCl using in situ activation of the carbonic acid by forming the mixed carbonic/p-toluenesulfonic acid anhydride.....	28
2.16 Degradation by Acid Hydrolysis.....	40
2.17 Degradation in Alkaline Media.....	41
2.18 Degradation in Alkaline Media of the glucosidic bond.....	41
2.19 Oxidation Reactions.....	42

## List of Figures (Cont.)

Figure	page
3.1 Glass mold.....	53
3.2 LG Intellowave.....	53
3.3 Micrometer.....	54
3.4 BYK-Gardner Micro-gloss 60°.....	54
3.5 Tantec CAM-PLUS MICRO contact angle meter.....	55
3.6 FTIR: Nicolet Impact 400D.....	55
3.7 SEM: JEOL: JSM-6400.....	56
3.8 DSC: DSC822-e/400w model.....	56
3.9 TGA: TGA/SDTA851e/LS/1600.....	57
3.10 Universal Testing Machine LLOYD LR 100K.....	57
3.11 Xeno Test: HERDEUS BETA L M.....	58
3.12 The experiment procedure for preparation of paper mulberry film.....	61
4.1 The relationship between % yield and microwave power (W) at different reaction times.....	67
4.2 The effect of equivalent weight of DMAP on the % yield of esterification and % esterification.....	69
4.3 Infrared spectra of samples at different equivalent weights of DMAP.....	71
4.4 Acetylation of cellulose.....	71
4.5 Mechanism of acetylation of cellulose.....	72
4.6 Mechanism of acetylation of wheat straw hemicellulose.....	73
4.7 The effect of equivalent weight of lauroyl chloride on the % yield of esterification and % esterification of paper mulberry under 90 W microwave energy for 2 min.....	74
4.8 Infrared spectra of samples with different equivalent weight of lauroyl chloride.....	75
4.9 Acetylation reactions of cellulose.....	76
4.10 Acetylation reaction of sawdust.....	76
4.11 Esterification of maize bran by fatty acid chlorides.....	77

## List of Figures (Cont.)

Figure	page
4.12 Infrared spectra of paper mulberry before (a) and after (b) esterification with lauroyl chloride.....	80
4.13 Differential scanning calorimetry (DSC) analysis of paper mulberry (a) before and (b) after esterification with lauroyl chloride.....	81
4.14 Thermo gravimetric analysis of (a) untreated paper mulberry sample, (b) paper mulberry sample esterified with lauroyl chloride.....	83
4.15 SEM micrographs of paper mulberry: (a) non-esterified. (b) esterified with lauroyl chloride at 38 % esterification.....	84
4.16 Effect of % esterification on contact angle and water absorption of the paper mulberry laurate film.....	86
4.17 Tensile strength of cellulose laurate films at various % esterifications.....	89
4.18 Elongations at break of cellulose laurate films at various % esterifications.....	89
4.19 Effect of % esterification on weight loss of the films during soil burial test.	91
4.20 (a) Fungi and (b) bacteria.....	92
4.21 Schematic illustration of the stepwise enzymatic hydrolysis of cellulose....	93
4.22 The physical appearance of the esterified-paper mulberry film after soil burial test for 60 days: (a) 38 % esterification, (b) 36.3 % esterification, (c) 23.24 % esterification, and (d) sum of different % esterification.....	94
4.23 SEM micrograph of (a) cellulose laurate film before soil burial test and after 45 days of soil burial exposure for (b) 23.24 %, (c) 36.3 %, and (d) 38 % esterification.....	96
4.24 The relationship between weight loss and % esterification of esterified-paper mulberry.....	98
4.25 The mechanism of UV light and oxygen degradation of cellulose.....	99

## List of Figures (Cont.)

Figure	page
B1	Stress-time of (a) 38, (b) 36.3, and (c) 23.24 % ester content..... 119
B2	Thermogravimetric analysis of paper mulberry (a) and (b) derivative of paper mulberry.....120
B3	Paper mulberry sample esterified with lauroyl chloride (a) and (b) derivative of modify paper mulberry.....121
B4	Soil burial method of different % ester content in 60 days; (a) 38 %, (b) 36.3 %, and (c) 23.24 % ester content..... 121
C1	IR spectra of cellulose..... 125
C2	10 equivalent weight of lauroyl chloride and 0.9 equivalent weight of DMAP..... 125
C3	0.9 equivalent weight of DMAP and 5 (a), 8 (b), 14 (c) equivalent weight of lauroyl chloride..... 126
C4	0.1 (a), 0.5 (b), 1.2 (c) equivalent weight of DMAP and 10 equivalent weight of lauroyl chloride..... 127
C5	0.075 equivalent weight of DMAP and 8 (a), 14 (b) equivalent weight of lauroyl chloride..... 127
C6	0.5 equivalent weight of DMAP and 5 (a), 8 (b), and 14 (c) equivalent weight of lauroyl chloride..... 128
C7	1.2 equivalent weight of DMAP and 5 (a), 8 (b), and 14 (c) equivalent weight of lauroyl chloride..... 129