

การคัดแปรเส้นใยเซลลูโลสโดยวิธีทางเคมีเพื่อปรับปรุงการยืดตัวของสรีร์แอคทีฟ

นางสาวปภาพิดา พรสุริยะศักดิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-271-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHEMICAL MODIFICATION OF CELLULOSIC FIBERS TO IMPROVE
FIXATION OF REACTIVE DYES

Miss Papapida Pornsuriyasak

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

Graduate School

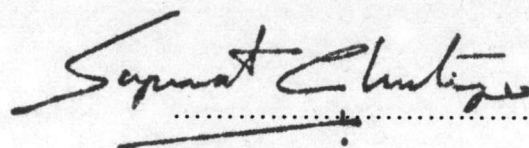
Chulalongkorn University

Academic Year 1997

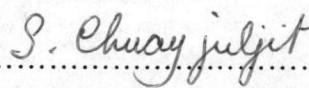
ISBN 974-638-271-3

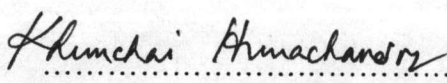
Thesis Title Chemical Modification of Cellulosic Fibers to Improve
 Fixation of Reactive Dyes
By Miss Papapida Pornsuriyasak
Department Materials Science
Thesis Advisor Asst. Prof. Khemchai Hemachandra, Ph.D.
Thesis Co-advisor Mr. Kawee Srikulkit, Ph.D.

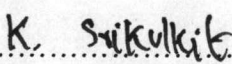
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

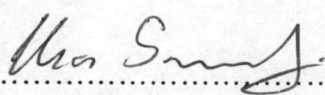

.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


..... Chairman
(Associate Professor Soawaroj Chuayjuljit)


..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)


..... Thesis Co-advisor
(Mr. Kawee Srikulkit, Ph.D.)


..... Member
(Ms. Usa Sangwatanaroj, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ปกาศิตา พรสุริยะศักดิ์ : การดัดแปรเส้นใยเซลลูโลสโดยวิธีทางเคมีเพื่อปรับปรุงการยึดติดของสีรีแอคทีฟ (CHEMICAL MODIFICATION OF CELLULOSIC FIBERS TO IMPROVE FIXATION OF REACTIVE DYES) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. เข็มชัย เหมะจันทร์, อ.ที่ปรึกษา-ร่วม : ดร. กาวี ศรีกุลกิจ, 99 หน้า, ISBN 974-638-271-3

ผ้าฝ้ายถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาเกี่ยวกับการดัดแปรเส้นใยเซลลูโลสด้วยวิธีทางเคมี เพื่อทำการย้อมเส้นใยด้วยสีรีแอคทีฟ ในภาวะไร้ต่าง โดยการเติมหมู่อะมิโนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เข้าไปในโมเลกุลของเซลลูโลส DCPT ที่ใช้เป็นสารดัดแปร เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างไซยานูริกคลอไรด์และพีรีดีน ซึ่งสามารถตรวจลักษณะจำเพาะของสารที่เตรียมได้ โดยเทคนิคทางสเปกโตรสโคปี และโครมาโตกราฟี หลังการดัดแปรเส้นใยด้วย DCPT โดยวิธี exhaustion และ pad-batch นำผ้าฝ้ายที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอมีน เพื่อเปลี่ยนให้เป็นเส้นใยรีแอคทีฟ ซึ่งพร้อมจะนำไปย้อมด้วยวิธี exhaust dyeing และ thermofix dyeing โดยไม่ต้องใช้ด่าง

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การย้อมแบบ exhaust dyeing ทำให้ผ้าฝ้ายที่ผ่านการดัดแปรด้วยวิธี exhaustion มีการติดสีสูงกว่าการย้อมแบบดั้งเดิม แต่การย้อมแบบ thermofix dyeing ทั้งที่ผ่านการดัดแปรด้วยวิธี exhaustiion และ pad-batch ยังให้ผลไม่ดีพอ เพราะโมเลกุลของสีย้อมไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ว่องไวของเส้นใยเซลลูโลสได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
ปีการศึกษา 2540

ลายมือชื่อนิสิต ปกาศิตา พรสุริยะศักดิ์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา อ.เข็มชัย เหมะจันทร์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. กาวี ศรีกุลกิจ

Acknowledgements

I wish to express my deep gratitude to Asst. Prof. Dr. Khemchai Hemachandra, my advisor, and Dr. Kawee Srikulkit, my co-advisor, for their valuable guidance, advice and encouragement throughout this task.

I am grateful to Assoc. Prof Saowaroj Chauyjuljit, Dr.Usa Sangwatanaroj and Assoc. Prof. Pipan Santisuk for their comments and assistance for my study and the Department of Materials Science, Chulalongkorn University for the graduate course.

I wish to thanks my lecturers and friends at the Department of Chemistry, especially to Miss Nantaya Chanma, Miss Nongnuch Suthivisedsak for their kindly assistance.

My thanks is also extended to the staff of the Scientific and Technological Research Equipment Center for their advice and assistance on some tests and the Ciba Specialty Chemicals Co., Ltd. for supplying the reactive dye for this study.

Finally, I would like to express my deepest appreciation to my family for their love, encouragement and worthy moral support throughout my study at Chulalongkorn University.

CONTENTS

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgements.....	vi
List of Tables.....	x
List of Figures.....	xii
List of Schemes.....	xv
 Chapter	
I Introduction.....	1
II Literature Survey.....	4
Cotton Fiber.....	4
Fiber Composition.....	5
Cotton Properties.....	11
Dyeing of Cotton Fiber with Reactive Dyes.....	15
Reactive Systems of Dyes Reacted by Nucleophilic Substitution.....	17
Reactive Systems of Dyes Reacted by Nucleophilic Addition.....	23
Previous Research Works on Chemical Modification of Cotton Fabrics.....	24
Concept of Chemical Modification of Cotton Fabrics.....	29
III Experimental Procedures.....	32
Materials.....	32
Chemicals.....	32
Equipment.....	33

Contents (continued)	Page
Synthesis of the Modifying Agent, 2,4-Dichloro-6-pyridino-s-triazine...	34
FT-IR Analysis.....	35
HPLC Analysis.....	36
TLC Analysis.....	38
NMR Analysis.....	39
Treatment of Cotton with the Modifying Agent	
Exhaustion Method.....	41
Pad-batch Method.....	42
General Dyeing Procedures	
Exhaustion Method.....	44
Thermofixation Method.....	46
Measurement of Dye Exhaustion.....	47
Measurement of Dye Fixation (for Exhaust Dyeing Method).....	48
Measurement of Dye Fixation (for Thermofix Dyeing Method).....	50
Total Nitrogen Content Determination.....	51
IV Results and Discussions.....	52
Results of FT-IR Analysis of the Modifying Agent.....	52
Results of HPLC Analysis of the Modifying Agent.....	54
Results of NMR Analysis of the Modifying Agent.....	58
Total Nitrogen Determination of Modified Cotton Fabrics.....	58
An Application of a Commercial Reactive Dye to the Modified Cotton	
Fabric Obtained from Exhaustion Method.....	59
- Exhaust Dyeing Method.....	59
Effect of DCPT Concentration on Dye Fixation.....	59
Effect of Dye Concentration on Dye Fixation.....	62
Effect of Electrolyte Concentration on Dye Fixation.....	64
- Thermofix Dyeing Method.....	65

Applications of a Commercial Reactive Dye to the Modified Cotton	
Fabric Obtained from a Pad-Batch Method.....	67
- Exhaust Dyeing Method.....	68
- Thermofix Dyeing Method.....	70
A Study on Conventional Dyeing Procedures.....	71
An Attempt to Improve the Dyeability of DCPT Treated Cotton	
Fabric.....	74
A Study on Stability of a Reactive Dye in the Dye bath.....	76
V Conclusions	80
VI Recommendations.....	82
References.....	84
Appendices.....	88
Biography.....	99

List of Tables

Tables	Page
1.1 Examples of amino acid with various reactive groups.....	2
2.1 Composition of cotton fiber.....	7
2.2 Properties of cotton.....	11
2.3 Rate constant of alcoholysis and hydrolysis reactions of monochlorotriazinyl, di- and Trichloropyrimidinyl dyes.....	21
3.1 Chemicals used in this project.....	32
4.1 FT-IR absorption bands of DCPT.....	53
4.2 Liquid state ¹³ C-NMR chemical shift of DCPT.....	58
4.3 Total nitrogen content of modified cotton at various concentrations of DCPT.....	59
4.4 Color yield, % dye exhaustion and % fixation of exhaust dyeing of modified cotton at various concentrations of DCPT in one-step treatment process.....	60
4.5 Color yield, % dye exhaustion and % fixation of exhaust dyeing of modified cotton at various concentrations of DCPT in two-step treatment process.....	61
4.6 Color yield, % dye exhaustion and % fixation of exhaust dyeing of modified cotton at various dye concentrations.....	62
4.7 Color yield, % dye exhaustion and % fixation of exhaust dyeing of modified cotton at various NaCl concentrations.....	64
4.8 % Dye fixation of thermofix dyeing of modified cotton at various dye concentrations.....	66
4.9 Color yield, % dye exhaustion and % fixation of exhaust dyeing of cotton modified by a pad-batch method.....	68

Tables (continued)	Page
4.10 % Dye fixation of thermofix dyeing of cotton modified by a pad-batch method.....	70
4.11 Color yield, % dye exhaustion and % fixation of exhaust dyeing of unmodified cotton.....	71
4.12 % Dye fixation of thermofix dyeing of unmodified cotton.....	72
4.13 Color yield, % dye exhaustion and % fixation of dyeings of tris-(2-aminoethyl)amine treated DCPT cotton at various concentrations of DCPT.....	75

List of Figures

Figures	Page
1.1 An ester bond between a dye molecule and cellulose.....	1
2.1 Optical micrographs of raw cotton fibers.....	4
2.2 Scanning electron micrographs of raw cotton fibers.....	5
2.3 Bilateral structure of mature cotton.....	5
2.4 Idealised diagram of cotton morphology.....	6
2.5 Anhydroglucose repeating units.....	8
2.6 Chemical structure of cellulose.....	8
2.7 Unit cell projection of cellulose.....	9
2.8 Hydrogen bonding in cellulose.....	10
2.9 Fine structure in cellulose (fringed micelles).....	10
2.10 Characteristic structures of reactive dyes.....	15
2.11 Dichloro-s-triazinyl systems.....	17
2.12 Structure of Zeneca H dye range.....	18
2.13 Structure of Cibacron F dye.....	19
2.14 Examples of diazine ring system.....	19
3.1 Method for synthesis of modifying agent.....	34
3.2 FT-IR spectrophotometer.....	35
3.3 HPLC instrument.....	37
3.4 Thin layer chromatograph.....	38
3.5 NMR spectrometer.....	39
3.6 A two-step exhaust treatment of cotton fabric.....	41
3.7 Laboratory dyeing machine.....	42
3.8 A pad-batch treatment followed by steaming at 100°C of cotton fabric.....	43

Figures (continued)	Page
3.9 Padding mangle.....	43
3.10 Exhaust dyeing of modified cotton fabric.....	44
3.11 Exhaust dyeing of unmodified cotton fabric.....	46
3.12 Thermofix dyeing of modified cotton fabric.....	47
3.13 UV-visible spectrophotometer.....	48
3.14 I.C.S. micromatch spectrophotometer.....	49
3.15 Calibration curve of standard dye solution.....	50
4.1 FT-IR spectrum of DCPT.....	53
4.2 HPLC chromatogram of cyanuric chloride.....	54
4.3 HPLC chromatogram of pyridine.....	55
4.4 HPLC chromatogram of DCPT solution.....	55
4.5 HPLC chromatogram of DCPT solution (kept at room temperature for 1 hour).....	57
4.6 Chart of the exhaust dyeing of modified cotton obtained from one-step treatment process.....	60
4.7 Chart of the exhaust dyeing of modified cotton obtained from two-step treatment process.....	61
4.8 Chart of the exhaust dyeing of modified cotton at various dye concentrations.....	63
4.9 Chart of the exhaust dyeing of modified cotton at various electrolyte concentrations.....	65
4.10 Chart of thermofix dyeing of modified cotton at various dye concentrations.....	66
4.11 Chemical structure of the reactive fiber.....	68
4.12 Chart of the exhaust dyeing of cotton modified by a pad-batch method.....	69

Figures (continued)	Page
4.13 Chart of thermofix dyeing of cotton modified by a pad-batch method.....	70
4.14 Chart of the exhaust dyeing of unmodified cotton.....	72
4.15 Chart of thermofix dyeing of unmodified cotton.....	72
4.16 HPLC chromatogram of dye bath sampling.....	77
4.17 TLC chromatogram of dye sample taken from the dye bath at the beginning and the end of dyeing process.....	78
4.18 Examples of dyed cotton from studying on stability of reactive dye.....	79
6.1 Chemical structure of 5-(4-aminophenyl)-1,3-dichloro-s-triazine derivative.....	82

List of Schemes

Schemes	Page
2.1 Characteristics of alcohol and aldehyde of a cyclic hemiacetal of the reducing end group in cellulose chain.....	8
2.2 The nucleophilic substitution reaction between dichlorotriazinyl dye and ionised cellulose.....	16
2.3 The nucleophilic addition reaction between vinylsulphone dye and ionised cellulose	16
2.4 Nucleophilic attack in the dichloro-s-triazinyl systems.....	17
2.5 Nucleophilic addition mechanism of vinylsulphone dye.....	23
2.6 The reaction between 2,4-dichloro-6-pyridino-s-triazine, cellulose and ethylenediamine to produce aminised cellulose.....	29
2.7 The reaction between cyanuric chloride and pyridine.....	30
2.8 The reaction of commercial reactive dye with reactive cotton cellulose in the neutral dye bath.....	31
4.1 Hydrolysis reaction of the 2,4-dichloro-6-pyridino-s-triazine derivative.....	56