# ผลของการเปลี่ยนอัญรูปเซลลูโลสต่อสมบัติของเส้นใยเซลลูโลส

นางสาว วิไลพร โสตถิธรรมรักษ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2543 ISBN 974-13-0510-9 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

THE AL OF CALLULA A	Dali isa sasis	Tanadamastinas	an Callulasia	Cile on Dropportion
Effect of Cellulose	POIVINOIDII	Transformations	on Cellulosic	ribei Properties

Miss Wilaiporn Sottithumaruk

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 2000

ISBN 974-13-0510-9

Thesis Title	Effect of Cellulose Polymorph Transformations on Cellulosic Fiber
	Properties
Ву	Miss Wilaiporn Sottithumaruk
Field of Study	Applied Polymer Science and Textile Technology
Thesis Advisor	Usa Sangwatanaroj, Ph.D.
Accep	ted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requ	uirements for the Master 's Degree
	Wand: Puf Dean of Faculty of Science
	(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)
THESIS COMMITTEE	
	3 Chury July 1 Chairman
	(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)
	the first Advisor
	(Usa Sangwatanaroj, Ph.D.)
	Paipan Santh Member
	(Associate Professor Paiparn Santisuk)
	K. Snkulhit Member
	(Assistant Professor Kawee Srikulkit, Ph.D.)

นางสาว วิไลพร โสตถิธรรมรักษ์ : ผลของการเปลี่ยนอัญรูปเซลลูโลสต่อสมบัติของเส้นใยเซลลูโลส (EFFECT OF CELLULOSE POLYMORPH TRANSFORMATIONS ON CELLULOSIC FIBER PROPERTIES) อ. ที่ปรึกษา : ดร. อุษา แสงวัฒนาโรจน์, 95 หน้า. ISBN 974-13-0510-9.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงกระบวนการเปลี่ยนอัญรูปของเซลลูโลสในผ้าฝ้ายถักและผ้าฝ้ายทอ โดยอาศัยสารเคมีพื้นฐานและกระบวนการเปลี่ยนอัญรูปที่ไม่ซับซ้อน ตลอดจนตรวจสอบสมบัติบาง ประการอันได้แก่ ระดับของการพอลิเมอไรเซซัน ความแข็งแรงของผ้า และความสามารถในการดูดซึม สีย้อมของผ้าฝ้าย ณ อัญรูปต่างๆ ของเซลลูโลส

จากผลการทดลองพบว่าสามารถเปลี่ยนอัญรูปเซลลูโลสไปมาระหว่าง cellulose I, cellulose II และ cellulose III ได้โดยการซุบมันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือการทรีทเมนท์ด้วย แอมโมเนียเหลว ซึ่งอัญรูปเซลลูโลสที่ได้รับจากการเปลี่ยนจะค่อนข้างสมบูรณ์เมื่อเซลลูโลสนั้นได้ผ่าน การเปลี่ยนอัญรูปมาแล้วหลายครั้งโดยการซุบมันด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สลับกับการ ทรีทเมนท์ด้วยแอมโมเนียเหลว และทั้งสองกระบวนการนี้สามารถเปลี่ยนอัญรูปเซลลูโลสไปมาได้หลาย ครั้งโดยไม่ทำลายเส้นใย ตรงกันข้ามกลับส่งผลให้ผ้าฝ้ายที่ได้มีความแข็งแรงมากขึ้น มีความยืดหยุ่น และความสามารถในการดูดซึมสีย้อมที่ดีขึ้น สำหรับผ้าฝ้ายที่ถูกเปลี่ยนอัญรูปเป็น cellulose II หรือ เคยผ่านการเป็น cellulose II มาก่อนจะมีความสามารถในการดูดซึมสีย้อมที่ใกล้เคียงกันแต่สามารถ ดูดซึมสีย้อมได้ดีกว่าผ้าฝ้ายในอัญรูปเซลลูโลสอื่นๆ และเมื่อพิจารณาถึงความสะดวกในการใช้งาน พบว่ากระบวนการเปลี่ยนอัญรูปเซลลูโลสจาก cellulose I เป็น cellulose II นั้นเป็นกระบวนการที่ เหมาะสมที่สุดที่จะช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความแข็งแรง และความสามารถในการดูดซึมสีย้อมของ ผ้าฝ้าย

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ ฯ ปีการศึกษา 2543 ลายมือชื่อนิสิต ฏิโลพร โชทกิธญนร้าน ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ## 4172444023: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORD: cellulose polymorph / transformations / cotton fabric / X-ray / properties

WILAIPORN SOTTITHUMARUK: EFFECT OF CELLULOSE POLYMORPH

TRANSFORMATIONS ON CELLULOSIC FIBER PROPERTIES. THESIS ADVISOR:

DR. USA SANGWATANAROJ. 95 pp. ISBN 974-13-0510-9.

This research are focusing on studying the transformations among cellulose

polymorphs of cotton woven and knitted fabrics using basic chemicals and the simplest

treatments, and to determine some properties of the fabrics at each stage of cellulose

polymorphs. All untreated and treated fabric samples were tested for the stage of cellulose

polymorphs, degree of polymerization, the fabric strength and the dye absorption.

Results showed that the transformations among cellulose polymorphs I, II and III

were possible by caustic soda mercerization or liquid ammonia treatment. To obtain a

completion of cellulose polymorph transformation, cellulose must pass several

transformations by the uses of caustic soda mercerization altering with the liquid ammonia

treatment. With these two treatments, cellulose was able to transform its polymorph to other

polymorphs as many times as possible without damaging cellulosic fiber. In addition, these

transformations improved the strength, flexibility and dyeability of the cellulosic fabrics.

Samples of cellulose II or samples that have passed the transformation to cellulose II

obtained the same dyeability but they were capable of absorbing more dyes than other

samples. For application and economical reasons, the process of transformation of

cellulose I to cellulose II is the most appropriate process to improve dyeability and strength

of cotton fabrics.

Department Materials Science

Field of study Applied polymer science

Academic year 2000



#### **ACKNOWLEDGEMENT**

I wish to express my deep gratitude to Dr. Usa Sangwatanaroj, my advisor, for her valuable guidance, advice and encouragement throughout this work.

I am grateful to, Asso. Prof. Paipam Santisuk, Asso. Prof. Saowaroj Chuayjuljit, Assist. Prof. Dr. Kawee Srikulkit and Dr.Vimonvan Pimpan for their comment and assistance and the Department of Materials Science, Chulalongkorn University for the graduate course.

I would like to thank the Metallurgy and Materials Science Research Institute, Rajamangala Institute of Technology Chumphon/Khetudomsak Campus, Textile Industry Division and the Department of Geology for supporting some testing equipment.

My Thanks are also extended to the staffs of Metallurgy and Materials Science Research Institute, especially to Mrs. Sarintorn Limpanath, Mrs. Krisana Siraleartmukul, Mr. Mongkol Uma and Mr. Srichalai Khunthon for their advice and kindly assistance for this work.

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

1.0

## CONTENTS

				Page
Abstr	act (T	nai)		IV
Abstr	act (E	nglish)		V
Ackno	owled	gement.		VI
List o	f Cont	ents		VII
List o	f Table	es		X
List of	f Figur	es		ΧI
List of	f Diag	rams		XIV
Abbre	eviatio	ns		XV
Chap	ter			
ı	Intr	oductio	n	1
H	Lite	erature F	Review	2
	2.1	Cellulo	Vol.       VI         VII       XI         XIII       XIIV         XV       XV         Sources of Cellulose I	
		2.1.1	Sources of Cellulose I	4
		2.1.2	Molecular Structure of Cellulose I	5
		2.1.3	Reactivity of Cellulose I	7
	2.2	Cellulo	ose II	9
		2.2.1	Source of Cellulose II	9
		2.2.2	Molecular Structure of Cellulose II	9
		2.2.3	Mercerization	12
		2.2.4	Effect of Mercerization on Cellulose Properties	14
	2.3	Cellulo	ose III	17
		2.3.1	Sources of cellulose III	17
		2.3.2	Molecular Structure of Cellulose III	18

	Contents (Continued)					
		2.3.3	Liquid Ammonia Treatment	19		
		2.3.4	Cellulose Properties after Liquid Ammonia Treatment	21		
		2.3.5	Advantage of Liquid Ammonia Treatment	22		
	2.4	Cellulos	se IV	<b>2</b> 2		
		2.4.1	Source of Cellulose IV	22		
		2.4.2	Molecular Structure of Cellulose IV	22		
	2.5	Previou	s Research Work on Cellulose Polymorphs	25		
Ш	Expe	kperiments				
	3.1 Materials					
	3.2 Equipment					
	3.3	Prepara	ations of Cellulose Samples	28		
		3.3.1	Preparations of Cellulose I Samples	29		
		3.3.2	Preparations of Cellulose II Samples	29		
		3.3.3	Preparations of Cellulose III Samples	29		
		3.3.4	Preparations of Cellulose IV Samples	30		
	3.4	Test Pro	ocedures	30		
		3.4.1	Determination of Stage of Cellulose Polymorph	30		
		3.4.2	Degree of Polymerization Measurement	31		
		3.4.3	Fabric Strength Measurement	34		
			3.4.3.1 Tensile Strength Measurement	34		
			3.4.3.2 Bursting Strength measurement	35		
		3.4.4	Dye Absorption Measurement	36		
IV	Resu	ilts and [	Discussions	39		
	4.1	Stage o	of celluiose polymorph	39		
		4.1.1	Cellulose I	39		

Content (Continued)		Page	
	4.1.2	Cellulose II	43
	4.1.3	Cellulose III	46
	4.1.4	Cellulose IV	49
4.2	Degree o	of Polymerization Measurement	49
4.3	Fabric St	rength Measurement	51
	4.3.1	Tensile Strength Measurement	51
	4.3.2	Bursting Strength Measurement	58
4.4	Dye Abso	orption Measurement	61
V Conc	lusions		66
VI Reco	mmendati	ons	67
Reference	es		68
Appendix	<b></b>		72
Biograph	V		95

## LIST OF TABLES

Tab	les	Page
2.1	Unit cell parameter for various cellulose II	9
3.1	Chemicals use in this experiment	27
3.2	Classification of damage factor (S)	34
4.1	Degree of polymerization (DP) and damage factor (S) of cotton	
	knitted and woven fabrics at various stages of cellulose polymorphs	49
4.2	Breaking load and elongation at break of cotton woven fabric with	
	plain structure at various stages of cellulose polymorphs	51
4.3	Breaking load and elongation at break of cotton woven fabric with	
	satin structure at various stages of cellulose polymorphs	54
4.4	Bursting strength of cotton knitted fabric with single jersey structure	
	and yarn count 20/1	58
4.5	Bursting strength of cotton knitted fabric with single jersey structure	
	and yarn count 50/1	59
4.6	Color strength of dyed cotton fabrics (knitted and woven) at various	
	stages of cellulose polymorphs	61

### LIST OF FIGURES

Figu	res	Page
2.1	Chemical structure of cellulose	2
2.2	Cellulose polymorphs and their transition possibilities	3
2.3	Equatorial X-ray diffractograms of four cellulose polymorphs, together	
	with projection to the ac plane along the fiber axis of each unit cell	3
2.4	X-ray diffractogram of cellulose I	4
2.5	Unit cell of cellulose I	5
2.6	Hydrogen bond in cellulose I	6
2.7	Projection of cellulose II (Fortisan) unit cell: ab plane; (b) bc plane.	
	Hydrogen bonds are indicated by dashed line, and rersidues are number	10
2.8	X-ray diffractogram of cellulose II	13
2.9	Seven successive stage of changes in the cross-sectional shape	
	of cotton fiber as produced during mercerization	15
2.10	X-ray diffractograms and CP/MAS <sup>13</sup> CP-NMR spectra (right) of	
	celluloseIII <sub>I</sub> (down) and III <sub>II</sub> (up)	18
2.11	Projection of cellulose $IV_{II}$ and cellulose $IV_{II}$ unit cell. Hydrogen bonds	
	are shown by dashed line	23
2.12	X-ray diffractograms (left) and CP/MAS <sup>13</sup> C-NMR spectra (right) of	
	cellulose IV <sub>I</sub> (down) and IV <sub>II</sub> (up)	24
3.1	X-ray diffractometer (Phillips PW 3710)	31
3.2	Tensile strength tester (Machine Type 5566 Instron)	35
3.3	Hydraulic diaphragm bursting strength tester	
	(SDL Co.,Ltd. Model P-1000)	36
3.4	Laboratory dyeing machine (Fong's®)	37
3.5	I.C.I Mecbeth spectrophotometer (Color-Eye 7000)	38

Figu	ures (Continued)	Page
4.1	X-ray diffractograms of cellulose I samples	
	(cotton knitted fabric, single jersey structure, yarn count 20/1)	40
4.2	X-ray diffractograms of cellulose I samples	
	(cotton knitted fabrics, single jersey structure, yarn count 50/1)	40
4.3	X-ray diffractograms of cellulose I samples	
	(cotton woven fabric, plain structure)	41
4.4	X-ray diffractograms of cellulose I samples	
	(cotton woven fabric, satin structure)	41
4.5	X-ray diffractograms of cellulose II samples	
	(cotton knitted fabric, single jersey structure, yarn count 20/1)	43
4.6	X-ray diffractograms of cellulose II samples	
	(cotton knitted fabric, single jersey structure, yarn count 50/1)	44
4.7	X-ray diffractograms of cellulose II samples	
	(cotton woven fabric, plain structure)	44
4.8	X-ray diffractograms of cellulose II samples	
	(cotton woven fabric, satin structure).	45
4.9	X-ray diffractograms of cellulose III samples	
	(cotton knitted fabric, single jersey structure, yarn count 20/1)	46
4.10	X-ray diffractograms of cellulose III samples	
	(cotton knitted fabric, single jersey structure, yarn count 50/1)	47
4.11	X-ray diffractograms of cellulose III samples	
	(cotton woven fabric, plain structure)	47
4.12	X-ray diffractograms of cellulose III samples	
	(cotton woven fabric, satin structure)	48
4.13	Breaking load along warp direction of cotton woven fabric with plain	
	structure at various stages of cellulose polymorphs	52
4.14	Breaking load along weft direction of cotton woven fabric with plain	
	structure at various stages of cellulose polymorphs	52

Figu	res (Continued)	Page
4.15	Elongation at break along warp direction of cotton woven fabric with	
	plain structure at various stages of cellulose polymorphs	53
4.16	Elongation at break along weft direction of cotton woven fabric	
	with plain structure at various stages of cellulose polymorphs	53
4.17	Breaking load along warp direction of cotton woven fabric with	
	satin structure at various stages of cellulose polymorphs	54
4.18	Breaking load along weft direction of cotton woven fabric with	
	satin structure at various stages of cellulose polymorphs	55
4.19	Elongation at break along warp direction of cotton woven fabric	
	with satin structure at various stages of cellulose polymorphs	55
4.20	Elongation at break along weft direction of cotton woven fabric	
	with satin structure at various stages of cellulose polymorphs	56
4.21	Bursting strength of cotton knitted fabric with single jersey structure	
	and yarn count 20/1 at various stages of cellulose polymorphs	59
4.22	Bursting strength of cotton knitted fabric with single jersey structure	
	and yarn count 50/1 at various stages of cellulose polymorphs	60
4.23	Color strength of dyed cotton knitted fabric with single jersey structure	
	and yarn count 20/1 at various stages of cellulose polymorphs	62
4.24	Color strength of dyed cotton knitted fabric with single jersey structure	
	and yarn count 50/1 at various stages of cellulose polymorphs	62
4.25	Color strength of dyed cotton woven fabric with plain structure at	
	various stages of cellulose polymorphs	63
4.26	Color strength of dyed cotton woven fabric with satin structure at	
	various stages of cellulose polymorphs	63

#### LIST OF DIAGRAMS

Diagrams	Page
3.1 Dyeing process	36



#### **ABBREVIATIONS**

Cellulose I Original native cellulose.

Cellulose I was mercerized with caustic soda to

form cellulose II.

Cellulose III, Cellulose I was treated with liquid ammonia

followed by an air evaporation to from cellulose III.

Cellulose I was mercerized with caustic soda to

form cellulose II, then was treated with liquid

ammonia followed by an air evaporation to form

cellulose III.

Cellulose I from cellulose III, Cellulose I was treated with liquid ammonia

followed by an ammonia removal in water to form

cellulose I

Cellulose I from cellulose III, Cellulose I was mercerized with caustic soda to

form cellulose II, then was treated with liquid

ammonia followed by an ammonia removal in water

to form cellulose I.

Cellulose II from cellulose III, Cellulose I was mercerized with caustic soda to form

cellulose II, then was treated with liquid ammonia

followed by an air evaporation to form cellulose III

and finally was mercerized with caustic soda to form

cellulose II.

 $\eta_{rel}$  Relative viscosity

 $[\eta]$  Intrinsic viscosity

c Celluiose solution concentration

DP Degree of polymerization