พอลิเมอไรเซชันของเมทาคริลิกแอซิดภายในเซลลูโลส โดยอาศัยไมโครอิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ

นายสมบัติ ยงศุภมงคล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-346-370-4

สิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19623422

OIL-IN-WATER MICROEMULSION ASSISTED *IN-SITU* POLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID INSIDE CELLULOSE

Mr. Sombat Yongsupamongkol

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 974-346-370-4

Thesis Title	Oil-in-Water Microemulsion Assisted *in-situ* Polymerization of Methacrylic Acid inside Cellulose
By	Mr. Sombat Yongsupamongkol
Department	Materials Science
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Kawee Srikulkit, Ph.D.

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

.....Dean of Faculty of Science

(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Associate Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Kawee Srikulkit, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Paiparn Santisuk, M. Met.)

.....Member

(Usa Sangwatanaroj, Ph.D.)

.....Member

(Pissamai Likitbanakorn, M. Sc.)

สมบัติ ยงศุภมงคล : พอลิเมอไรเซันของเมทาคริลิกแอซิดภายในเซลลูโลส โดยอาศัยไมโครอิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ (OIL-IN-WATER MICROEMULSION ASSISTED IN-SITU POLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID INSIDE CELLULOSE) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. กาวี ศรีกูลกิจ, 103 หน้า.
ISBN 974-346-370-4.

เทคนิคไมโครอิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ ถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาพอลิเมอไรเซชันของเมทาคริลิก ภายในโครงสร้างของเซลลูโลส โดยภายในไมเซลล์ของไมโครอิมัลชันจะบรรจุตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดละลายในน้ำมัน ซึ่งได้ใช้ 2,2' เอโซบิสไอโซบิวไทโรไนไตล เตรียมโดยการละลายในเบนซินแล้วนำไปปั่นผสมกับสารละลายของ สารลดแรงตึงผิว เอทานอล และน้ำ ด้วยความเร็วรอบสูง ขนาดของไมเซลล์ที่ได้มีขนาดเล็กพอที่จะ เข้าไปภายในโครงสร้างของเซลลูโลส ซึ่งพิสูจน์โดยเทคนิคไลท์-สแคตเตอร์ และเมื่อนำเส้นใยเซลลูโลสที่มีตัวเริ่ม ปฏิกิริยาขังอยู่ภายใน ใส่ในสารละลายเมทาคริลิกแอซิด แล้วให้ความร้อน เมื่ออุณหภูมิถึง 60 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจึงเกิดขึ้น เทคนิคโฟเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี ถูกนำมาใช้ในการหา หมู่ฟังก์ชันของพอลิเมทาคริลิกแอซิดที่กักขังอยู่ภายในโครงสร้างของเซลลูโลส

เมื่อนำผ้าที่ผ่านการดัดแปรมาย้อมด้วยสีเบสิก โดยมิได้ใช้สารช่วยใดๆ พบว่าผ้าที่ผ่านการดัดแปร ย้อมติดสีเบสิกได้เข้มกว่าผ้าที่มิได้ผ่านการดัดแปร ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างประจุบวกของสีเบสิก และประจุลบของพอลิเมทาคริลิกแอซิด ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า เทคนิคไมโครอิมัลชันชนิดน้ำมันในน้ำ สามารถใช้เป็น ทางเลือกหนึ่งสำหรับการดัดแปรเส้นใยเซลลูโลส และให้ผลที่ดีกว่าเทคนิคกราฟท์พอลิเมอไรเซชัน ซึ่งเทคนิคหลังนี้ พบว่าการดัดแปรจะเกิดขึ้นที่ผิวของเส้นใยมากกว่า

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
ปีการศึกษา 2543

ลายมือชื่อนิสิต .....สมบัติ ยงศุภมงคล.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ...-.....

##4172469823 :MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: OIL-IN-WATER MICROEMULSION/ MODIFIED CELLULOSE/ BASIC DYEABILITY/ CTAB/ POLYMETHACRYLIC ACID

SOMBAT YONGSUPAMONGKOL : OIL-IN-WATER MICROEMULSION ASSISTED *IN-SITU* POLYMERIZATION OF METHACRYLIC ACID INSIDE CELLULOSE. THESIS ADVISOR : ASSIT. PROF. DR. KAWEE SRIKULKIT, Ph. D., 103 pp. ISBN 974-346-370-4.

In-situ polymerization of methacrylic acid inside cellulose was investigated using oil-in-water microemulsion. Oil-in-water microemulsion containing oil-soluble initiator preferably AIBN (2,2'- Azobisisobutyronitrile) was prepared by vigorously stirring the mixture of water, surfactant/ethanol and AIBN in benzene. The microemulsion produced was small enough, confirmed by light-scatter technique, hence capable of bringing the initiator into the interior of cellulosic structure. The oil-in-water microemulsion treated cotton fabric was then placed into methacrylic acid solution prior to heating the solution to 60°C to initiate the *in-situ* polymerization. FT-IR spectroscopy confirmed that cotton fabric contained the polymethacrylic acid inside cellulose structure.

Dyeing of modified cotton fabric with basic dyestuff was then carried-out in the absence of any auxiliaries. The results showed that dyed modified fabric exhibited marked increase in color strength when compared to those obtained from unmodified fabric. An improvement in the dyeability of modified cotton with basic dyestuff was attributed to the attractive force between positive charges of the basic dye and negative charges of *in-situ* polymethacrylic acid. The results also revealed that this type of modification occured inside the cellulosic structure. As a result, dyed modified fabric could offer better properties than those obtained from graft polymerization technique which was mostly found on the fiber surface.

Dpartment Materials science — Student's signature.....

Field of study Applied polymer science and textile technology — Advisor's signature.....

Academic year 2000 — Co-advisor's signature....-.....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Acknowledgments

I desire to appreciate for the kindness of Asst. Prof. Dr. Kawee Srikulkit, my advisor, for his worthy guidance and useful recommendations, including encouragement throughout this research.

I am really grateful to Assoc. Prof. Dr. Khemchai Hemachandra, Assoc. Prof. Paipan Santisuk, Ms. Pissamai Likitbanakorn and Dr. Usa Sangwatanaroj for their suggestion and support for this task.

I wish to thank my friends at the Department of Materials Science for their kind assistance.

I am extremely thankful to the staffs of the National Metal and Materials Technology Center (MTEC), and Textile Industry Division, Bureau of Industrial Sectors Development for their devices and assistance on some tests and Dystar Thai Ltd. for supplying the dyes for this work.

Finally, I would like to express my deepest appreciation to my family for their concern, encouragement and significant inspire throughout my study at Chulalongkorn University.

CONTENTS

Page

Abstract (Thai)..... iv

Abstract (English)..... v

Acknowledgements..... vi

Contents..... vii

List of Tables..... x

List of Figures..... xi

List of Schemes..... xiii

Chapter

1 Introduction..... 1

2 Literature Review..... 3

Fundamental of polymerization..... 3

Copolymerization..... 25

Cellulosic Fiber..... 31

Basic Dyes..... 40

Preview Research Works on an Attempt to Modify Cellulose to Improve Its Dyeability with Basic Dyes..... 43

Concepts of an Alternative Method for Modifying Cellulose..... 50

3 Experimental..... 53

Materials..... 53

Equipment..... 54

Preparation of Oil-in-Water Stock Microemulsion Solution..... 55

Polymerization of Methacrylic Acid inside Cellulose on Oil-in-Water Microemulsion System..... 55

Graft Polymerization of Methacrylic Acid onto Cellulose Using $K_2S_2O_8$ as Initiator..... 59

Contents (continued) Page

Dyeing of Polymethacrylic Acid Modified Fabrics with Basic Dyes in the Absence of Auxiliaries Using Exhaustion Dyeing Method..... 59
Measurement of Color Strength..... 60
Determination of Color Fastness to Artificial Light: Xenon Arc Fading Lamp Test..... 61
Determination of Washing Fastness..... 62
Effect of % Add-on of Polymethacrylic Acid on the Dyeability of Treated Fabrics with Basic Dyes..... 63
Optical Microscopic Analysis of a Cross-section of Dyed Fabrics..... 63
4 Results and Discussion..... 64
Characteristic of Oil-in-Water Microemulsion Containing AIBN Initiator..... 64
The Study of In-situ Polymerization of Methacrylic Acid inside Cellulose Using Oil-in-Water Microemulsion..... 64
Identification of Polymethacrylic Acid in Cellulose Using FTIR..... 68
The Effect of Different Types of AIBN Containing Systems on %Add-on.... 70
The Study of Graft Polymerization of Methacrylic Acid Using Potassium Persulfate..... 72
Effect of Polymethacrylic Acid on Moisture Regain of Treated and Untreated Fabrics..... 76
Effect of %Add-on of Polymethacrylic Acid on the Intensity of Dye on Treated Fabrics..... 77
Dyeing Properties of Polymethacrylic Acid Modified Cotton Fabrics with Basic Dyes..... 78
Evaluation of Fastness Properties of Dyed Fabrics..... 80
Optical Microscope Analysis of the Cross Section of Dyed Samples..... 82
5 Conclusion..... 85
6 Recommendations for Future Work..... 86

Contents (continued) Page

References..... 87

Appendices..... 90

Biography..... 103

List of Tables

Tables		Page
2.1	Repeating unit of polymer	4
2.2	Free radical polymerization techniques	13
2.3	Commercially important vinyl polymers prepared by free radical polymerization	13
2.4	Summary of hydrophobic groups of surfactant	21
2.5	Summary of main classes of surfactants	22
2.6	Comparative of step-reaction and chain-reaction polymerization	24
2.7	Important physical data of cellulose	38
2.8	Properties of cotton	39
3.1	List of chemicals used in this work	53
3.2	Dyes for blue wool references 1 to 8	62
4.1	The dependence of %add-on in-situ polymethacrylic acid on cotton fabric on times immersion	65
4.2	Effect of increased concentrations of methacrylic acid and time of polymerization on %add-on	66
4.3	The effect of liquor ratio on %add-on of polymethacrylic acid	68
4.4	Comparison of %add-on obtain from using CTAB-benzene/propanol-water system and SDS-benzene/propanol-water system	71
4.5	%add-on of polymethacrylic acid prepared by graft polymerization	73
4.6	%moisture regain of treated and untreated fabrics	76
4.7	Effect of %add-on (CTAB-benzene/propanol-water system) on dyeability with 2% ASTRAZON BLUE FGLN	77
4.8	Color yield of the treated and untreated fabrics which were dyed with various concentrations of ASTRAZON BLUE FGLN 200%	79
4.9	Light fastness (ISO 105-B02) standard test method of treated fabrics dyed with various concentrations of ASTRAZON BLUE FGLN 200%	80
4.10	Washing fastness assessment of untreated and treated fabrics dyed with various concentration of ASTRAZON BLUE FGLN 200%	81

List of Figures

Figures Page

2.1 Micelle of oil-in-water and water-in-oil emulsion..... 16

2.2 Schematic ternary-phase diagram of an oil-in-water microemulsion system..... 18

2.3 Schematic diagram for oil-in-water and water-in-oil microemulsion structures... 18

2.4 Harkin's micellar model of emulsion polymerization..... 19

2.5 The detailed structure of micelle..... 20

2.6 Schematic representation of block and graft copolymer..... 28

2.7 Post-irradiation grafting of acrylonitrile..... 28

2.8 Molecular structure of cellulose..... 31

2.9 The monosaccharide D-glucose forms..... 32

2.10 Packing of chain molecule..... 33

2.11 Degree of polymerization of cellulose..... 34

2.12 Cross-section of unit cell in the ab plane..... 34

2.13 Unit cell in ac plane..... 34

2.14 Hydrogen bonding in cellulose I..... 35

2.15 Fine structure in cellulose..... 36

2.16 The structure of a cotton fiber..... 37

2.17 Scanning electron micrographs of raw cotton fibers..... 37

2.18 Examples of localized basic dye..... 41

2.19 Example of delocalized basic dye..... 41

2.20 Scheme of photo-oxidation conversion of the cellulosic substrate by the UV irradiation..... 44

2.21 Schematic illustration of novel patterned dyeing method..... 44

2.22 Structure of Cetyltrimethylammonium Bromide..... 50

2.23 Microemulsion micelles consisted of CTAB, AIBN and benzene..... 51

2.24 The diffusion of microemulsion into the amorphous region of cellulose..... 51

4.1 Effects of methacrylic acid concentrations and times of polymerization on %add-on..... 67

Figures (continued) Page

4.2 FT-IR spectrum of untreated cellulose..... 69

4.3 FT-IR spectrum of polymethacrylic acid modified cotton before ethanol extraction..... 69

4.4 FT-IR spectrum of polymethacrylic acid modified cotton after ethanol extraction 70

4.5 Effect of different stock microemulsion solution on %add-on of polymethacrylic acid..... 72

4.6 The comparison of %add-on of polymethacrylic acid prepared by different stock microemulsion solution..... 73

4.7 FT-IR spectrum of polymethacrylic acid modified cotton using anionic surfactant before ethanol extraction..... 74

4.8 FT-IR spectrum of polymethacrylic acid modified cotton using anionic surfactant after ethanol extraction..... 74

4.9 FT-IR spectrum of polymethacrylic acid modified cotton by graft polymerization before ethanol extraction..... 75

4.10 FT-IR spectrum of polymethacrylic acid modified cotton by graft polymerization after ethanol extraction..... 75

4.11 Cross section image of treated fabric obtained from graft copolymerization technique..... 83

4.12 Cross section image of treated fabric obtained from based on SDS-benzene/ propanol-water system..... 83

4.13 Cross section image of treated fabric obtained from based on CTAB-benzene/ propanol-water system..... 83

List of Schemes

Schemes Page

2.1-2.7 Possible grafting/dyeing mechanism..... 45-46

2.8 The mechanism of graft copolymerization of acrylamide on cotton..... 48

2.9 Initiation and propagation of polymerization of methacrylic acid 52