การเกิดโพลิเมอร์สหพันธ์แบบต่อของเอ็น, เอ็น-เมทิลีนบิส-อะคริลามีดบนเส้นใยไหมด้วยแมงกานีส (III) อะซิทิลอะซิโทเนต

นางสาวสิรีรัตน์ จารุจินดา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2534

ISBN 974-579-353-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

017897
1173396462

GRAFT COPOLYMERIZATION OF N,N'- METHYLENEBISACRYLAMIDE ONTO SILK FIBRES BY MANGANESE (III) ACETYLACETONATE

Miss Sireratana Charruchinda

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Polymer Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1991

ISBN 974-579-353-1

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Graft Copolymerization of N,N'-Methylenebis-acrylamide onto Silk Fibres by Manganese (III) Acetylacetonate
By	Miss Sireratana Charruchinda
Department	Petro-Polymer (Inter Program)
Thesis Advisor	Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Werasak Udomkichdecha, 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 Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Werasak Udomkichdecha, Ph.D.)

..... Member
(Nantaya Yanumet, Ph.D.)

..... Member
(Assistant Professor Onusa Saravari, M.S.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

SIRERATANA CHARRUCHINDA : GRAFT COPOLYMERIZATION OF N,N'-MBA ONTO SILK FIBRES BY MANGANESE(III) ACETYLACETONATE. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF.SUDA KIATKAMJORNWONG,Ph.D., ASST. PROF.WERASAK UDOMKICHDECHA,Ph.D., 131 pp., ISBN 974-579-353-1

The present research concerns the synthesis of graft copolymer of N,N'-MBA onto silk fibres by using manganese (III) acetylacetonate as initiator. Percentage grafting was investigated by varying $Mn(acac)_3$ concentrations within the range of 0.5×10^{-3} to 2.5×10^{-3} mole-l^{-1} and by varying the N,N'-MBA concentrations within the range of 2.5×10^{-3} to 15.0×10^{-3} mole-l^{-1} while the concentrations of NaLS and $HClO_4$ were kept constant at 2.0×10^{-3} mole-l^{-1} and at 7.5×10^{-3} mole-l^{-1}, respectively. The reaction required 2 hrs with temperature at $50^{o}C$.

Interestingly, percentage grafting increases with an increase in $Mn(acac)_3$ concentrations, whereas it is insignificantly related to an increase in N,N'-MBA concentrations. This is due to the bulky structure of N,N'-MBA by which the approach of N,N'-MBA to form charge transfer complex with $Mn(acac)_3$ is sterically hindered.

The structure of N,N'-MBA-grafted silk fibres was analyzed by an infrared spectroscopic method, and the physical properties were examined in relation to the percentage grafting on the basis of the result of tentile strength, thermal analysis, dyeability with acid dyes and surface characteristics.

It is found that an increase in percentage grafting and percentage of homopolymer causes the reduction of tensile strength. In addition, the dyeability of the N,N'-MBA-grafted silk fibres was lower than that the ungrafted silk fibres. The surface characteristics of N,N'-MBA-grafted silk fibres are uneven and rough, and the fibrils are separated from the silk fibres. However, when considering thermal decomposition temperature, the N,N'-MBA-grafted silk fibres show the inclination to the higher temperature.

ภาควิชา Petro - Polymer ลายมือชื่อนิสิต Sireratana Charruchinda

สาขาวิชา Polymer Science ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suda Kiatkamjornwong

ปีการศึกษา 2533 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

หอสมุดกลาง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สิรีรัตน์ จารุจินดา : การเกิดโพลิเมอร์สหพันธ์แบบต่อของ เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลามีด บนเส้นใยไหมด้วยแมงกานีส(III) อะซิทิลอะซิโทเนต (GRAFT COPOLYMERIZATION OF N,N'-METHYLENEBISACRYLAMIDE ONTO SILK FIBRES BY MANGANESE(III) ACETYLACETONATE) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, ผศ. ดร.วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา, 131 หน้า. ISBN 974-579-353-1

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์โพลิเมอร์สหพันธ์แบบต่อของ เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลามีดบนเส้นใยไหมด้วยแมงกานีส(III) อะซิทิลอะซิโทเนตเป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยา ได้ทำการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละของการกราฟต์ โดยการศึกษาความเข้มข้นของเอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลามีด ที่ความเข้มข้น 2.5×10^{-3} - 15.0×10^{-3} โมล-ลิตร$^{-1}$ ศึกษาความเข้มข้นของแมงกานีส(III) อะซิทิลอะซิโทเนตที่ความเข้มข้น 0.5×10^{-3} - 2.5×10^{-3} โมล-ลิตร$^{-1}$ โดยทำการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นของกรดเปอร์คลอริก 7.5×10^{-3} โมล-ลิตร$^{-1}$ ความเข้มข้นของโซเดียมลอริลซัลเฟต 2.0×10^{-3} โมล-ลิตร$^{-1}$ อุณหภูมิ 50°ซ. เป็นเวลา 2 ชม.

การศึกษาพบว่า ร้อยละของการกราฟต์เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารเริ่มต้นปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเพิ่มความเข้มข้นของเอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลามีดไม่ค่อยมีความสำคัญต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละของการกราฟต์ ทั้งนี้เนื่องมาจากโครงสร้างของเอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลามีดขนาดใหญ่ ทำให้การเข้าไปทำปฏิกิริยาเกิด charge transfer complex ทำได้ยาก กราฟต์โคโพลิเมอร์ที่ได้ ถูกนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์ ด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี จากนั้นนำมาทดสอบสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ ที่มีความสัมพันธ์กับการเกิดกราฟต์ อันได้แก่ ความคงทนต่อแรงดึง สมบัติในการย้อมติดสี ลักษณะพื้นผิว และความคงทนต่อความร้อน

จากการศึกษาพบว่า การเพิ่มร้อยละของการกราฟต์ และร้อยละของโพลิเมอร์เอกพันธ์ทำให้ค่าความคงทนต่อแรงดึงต่ำลง นอกจากนี้สมบัติในการย้อมติดสีแอซิดบนเส้นไหมที่ผ่านการกราฟต์แล้ว ยังต่ำกว่าเส้นไหมที่ไม่ได้ผ่านการกราฟต์ ลักษณะพื้นผิวที่ได้ไม่สม่ำเสมอ และมีขนของเส้นใยแยกออกมาจากเส้นใยไหมด้วย อย่างไรก็ตาม ความคงทนต่อความร้อนของเส้นใยไหมที่ผ่านการกราฟต์มีค่าสูงกว่าเส้นใยไหมที่ไม่ได้ผ่านการกราฟต์

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตร-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2533 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deeply sincere gratitude and appreciation to her advisor, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong for her worthy advise on this thesis and also to her co-advisor, Assistant Professor Dr. Werasak Udomkichdecha.

She also wishes to thank the thesis committee: Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Dr. Nuntaya Yanumet and Assistant Professor Onusa Saravari. Especially, she wishes to thank Dr. Nuntaya Yanumet, Mrs. Ngarmchit Thawalyavichachit and her colleagues at the Textile Industry Division, and also her friends, for their assistance and encouragement.

In addition, the financial grant and support for the thesis work, provided by The Graduate School, Chulalongkorn University as well as the provision of instruments, chemicals and research facilities by the Department of Materials Science are gratefully acknowledged.

Last but not least, the author greatly appreciates her dear mother, father, brothers and sister for their love, inspiration and encouragement throughout her study.

CONTENTS

		PAGE
ABSTRACT (IN ENGLISH)	.....	i
ABSTRACT (IN THAI)	.....	ii
ACKNOWLEDGEMENTS	.....	iii
CONTENTS	.....	iv
LIST OF TABLES	.....	xiii
LIST OF FIGURES	.....	x
ABBREVIATION	.....	xii
CHAPTER		
I INTRODUCTION	.....	1
1.1 THE PURPOSE OF THE INVESTIGATION	....	1
1.2 OBJECTIVE	.....	6
1.3 SCOPES OF INVESTIGATION	.....	6
II THEORY AND LITERATURE SURVEY	.....	8
2.1 SILK	.....	8
2.2 N,N'-METHYLENEBISACRYLAMIDE	.....	11
2.3 GRAFT COPOLYMERIZATION	.....	12
2.3.1 Free-radical Graft Copolymerization	.....	13
2.4 INITIATION	.....	15
2.4.1 Redox Initiation	.....	15
2.4.2 Thermal Decomposition and Mechanical Degradation	.....	17

2.4.2 Ionizing Radiation 17

2.4.4 Ultraviolet Radiation 18

2.4.5 Chain Transfer and Copolymerization 18

2.5 METAL CHELATES 19

2.5.1 Manganese(III) Acetylacetonate 21

2.6 FACTORS INFLUENCING THE PERCENTAGE GRAFT COPOLYMERIZATION 24

2.6.1 Initiator 24

2.6.2 Monomer 26

2.6.3 Acidity 28

2.6.4 Temperature 28

2.6.5 Time 29

2.6.6 Additives 29

2.7 CHARACTERIZATION OF GRAFT COPOLYMER . 32

2.8 LITERATURE SURVEY 32

III EXPERIMENTAL 39

3.1 CHEMICALS AND INSTRUMENTS 39

3.2 PREPARATION OF RAW MATERIALS FOR GRAFTING REACTION 42

3.2.1 Purification of Raw Silk Fibres 42

3.2.2 Purification and Recrystallization of N,N'-MBA 42

3.3 GRAFT COPOLYMERIZATION OF N,N'-MBA ONTO SILK FIBRES BY MANGANESE(III) ACETYLACETONATE 43

3.4 CHARACTERIZATION OF N,N'-MBA GRAFTED SILK FIBRES 46

3.4.1 Infrared Spectroscopy 46

3.5 DETERMINATION OF PHYSICAL PROPERTIES SIGNIFICANTLY RELEVANT TO GRAFT COPOLYMERIZATION OF N,N'-MBA ONTO SILK FIBRES 47

3.5.1 Tensile Strength and Elongation 47

3.5.2 Thermal Properties 47

3.5.3 Surface Characteristics 48

3.5.4 Dyeability Properties of the Grafted Silk Fibres 48

IV RESULTS AND DISCUSSION 55

4.1 CHARACTERISTICS OF THE GRAFTED SILK FIBRES BY INFRARED SPECTROMETRY 55

4.2 EFFECT OF CONCENTRATION OF MANGANESE (III) ACETYLACETONATE ($Mn(acac)_3$) ON GRAFT YIELD 60

4.3 EFFECT OF N,N'-MBA CONCENTRATION ON GRAFT YIELD 71

4.4 EFFECT OF CONCENTRATION OF MANGANESE (III) ACETYLACETONATE ($Mn(acac)_3$) ON PERCENTAGE OF HOMOPOLYMER 73

4.5 EFFECT OF N,N'-MBA CONCENTRATION ON PERCENTAGE OF HOMOPOLYMER 76

4.6 TENSILE STRENGTH AND PERCENTAGE ELONGATION 82

4.7 THERMAL PROPERTY 88

4.8 DYEABILITY PROPERTY OF N,N'-MBA GRAFTED SILK FIBRES 91

4.8.1 Dyeability Property of N,N'-MBA Grafted Silk Fibres . 91

4.9 SURFACE CHARACTERSTICS 96

V CONCLUSION AND SUGGESTION 99

REFERENCES 103

APPENDIX A 108

APPENDIX B 110

APPENDIX C 112

APPENDIX D 116

APPENDIX E 119

VITA 131

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Export of silk fabrics and silk products	3
1.2	Domestic consumption of silk fabrics and silk products	4
2.1	Amino acid compositions of fibroin	9
2.2	Structural formulae of the main amino acid contained in fibroin	10
2.3	Results of bulk polymerization of MMA initiated by $Me(acac)_x$	23
3.1	Detail of materials used	39
3.2	Detail of chemicals used	40
3.3	Detail of instruments and equipment used	41
3.4	Formula used in the grafting reaction of N,N'-MBA onto silk fibres	44
4.1	Effect of concentration of $Mn(acac)_3$ and N,N'-MBA on grafting of N,N'-MBA onto silk fibres	61
4.2a	The correlation coefficient (r) between variables and properties	63
4.2b	Multiple regression between variables and properties	64
4.3	Effect of concentration of $Mn(acac)_3$ and N,N'-MBA on tensile strength and elongation of grafted silk fibres	83

4.4 The thermal properties of ungrafted and N,N'-MBA grafted silk fibres 90

4.5a Dyeability property of N,N'-MBA-grafted silk fibres on Supranol Fast Orange GSN 140% 93

4.5b Dyeability property of N,N'-MBA-grafted silk fibres on Kayacyl Sky Blue R 94

E.1 The concentration of stock solution of dyestuff and their λ max in 50% pyridine 121

E.2a Calibration curve of Supranol Fast Orange GSN 140% 122

E.2b Calibration curve of Kayacyl Sky Blue R 123

E.3 The percentage purity of dyestuffs 129

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Polymerization of styrene using metal acetyl-acetonates as initiators	22
3.1	Schematic diagram of the dyeing and washing process	51
4.1a	IR-spectrum of N,N'-MBA	56
4.1b	IR-spectrum of ungrafted silk fibres	57
4.1c	IR-spectrum of N,N'-MBA grafted silk fibres	57
4.2	Effect of $Mn(acac)_3$ concentration on variation of % grafting	62
4.3	Effect of N,N'-MBA concentration on variation of % grafting	72
4.4	Effect of $Mn(acac)_3$ concentration on variation of % homopolymer	74
4.5	Effect of N,N'-MBA concentration on variation of % homopolymer	77
4.6a	Tensile strength of N,N'-MBA-grafted silk fibres in relation to % grafting [N,N'-MBA] = 2.5×10^{-3} mole-l^{-1}	85
4.6b	Tensile strength of N,N'-MBA-grafted silk fibres in relation to % grafting [N,N'-MBA] = 5.0×10^{-3} mole-l^{-1}	86

4.6c Tensile strength of N,N'-MBA-grafted silk fibres in relation to % grafting [N,N'-MBA] = 7.5 x 10^{-3} mole-l^{-1} 86

4.6d Tensile strength of N,N'-MBA-grafted silk fibres in relation to % grafting [N,N'-MBA] = 10.0 x 10^{-3} mole-l^{-1} 87

4.6e Tensile strength of N,N'-MBA-grafted silk fibres in relation to % grafting [N,N'-MBA] = 15.0 x 10^{-3} mole-l^{-1} 87

4.7 Thermal properties of ungrafted and N,N'-MBA - grafted silk fibres 89

4.8a Scanning electron micrograph of ungrafted silk fibres 97

4.8b Scanning electron micrograph of N,N'-MBA-grafted silk fibres (4% grafting) 97

4.8c Scanning electron micrograph of N,N'-MBA-grafted silk fibres (6% grafting) 98

4.8d Scanning electron micrograph of N,N'-MBA-grafted silk fibres (7.5% grafting) 98

E.1a Absorption spectrum of Supranol Fast Orange GSN 140% in 50% pyridine 120

E.1b Absorption spectrum of Kayacyl Sky Blue R 120

E.2a Calibration curve of Supranol Fast Orange GSN 140% in 50% pyridine at λ max = 505 nm 124

E.2b Calibration curve of Kayacyl Sky Blue R in 50% pyridine at λ max = 640 nm 124

ABBREVIATION

N,N'-MBA	N,N'-methylenebisacrylamide
$Mn(acac)_3$	Manganese(III) acetylacetonate
M-O	Metal-oxygen
MMA	Methyl methacrylate
I	Initiator
$R^{\cdot}$	Radical
~~SH	Silk fibre
k_d	rate constant for initiator dissociation
k_i	rate constant for initiation
k_p	rate constant for propagation
k_t	rate constant for termination
$Mn(facac)_3$	Manganese 1,1,1-trifluoroacetylacetonate
AN	Acrylonitrile
AA	Acrylic acid
MA	Methyl acrylate
BA	Butyl acrylate
PMMA	Polymethyl methacrylate
Me-OH	Methanol
EtOH	Ethanol
n-Pr-OH	n-propanol
n-butyl-OH	n-butanol
$CHCl_3$	Chloroform
CCl_4	Carbon tetrachloride

EtSH	mercaptan
HEMA	Hydroxy ethylmethacrylate
MAA	Methacrylamide
MAN	Methacrylonotrile
$HClO_4$	Perchloric acid
owf	on weight of fibres
λ	wavelength
r	correlation coefficient
A	Absorbance
ν	stretching vibration
δ	bending vibration