

**DEGUMMING OF THAI SILK BY LOW-PRESSURE PLASMA  
TREATMENT**

Saros Salakhum


A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole  
2014

I28370764

**Thesis Title:** Degumming of Thai Silk by Low-pressure Plasma Treatment  
**By:** Saros Salakhum  
**Program:** Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Chintana Saiwan  
Dr. Rattanaphol Mongkholrattanasit

---

Accepted by, The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

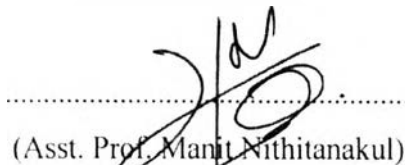
**Thesis Committee:**



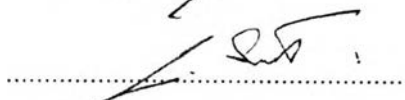
.....  
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)



.....  
(Dr. Rattanaphol Mongkholrattanasit)



.....  
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)



.....  
(Dr. Chanchai Sirikasemlert)

## ABSTRACT

5571025063: Petrochemical Technology Program

Saros Salakhum: Degumming of Thai Silk by Low-pressure Plasma Treatment.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, and Dr. Rattanaphol Mongkholrattanasit 97 pp.

Keywords: Silk degumming/ Plasma treatment/ Thai silk/ Sericin

Degumming of Thai silk was completed by using low pressure plasma with glow discharge. The plasma treatment was operated at discharge powers of 60, 250, 1000, and 2000 W. with exposure time varied at 5, 10, and 15 min, at oxygen flow rates of 250, 500, and 1000 cc/min, and chamber temperatures of 25, 50, and 75 °C. Weight loss and mechanical properties were measured to evaluate the efficiency of the degumming process compared to a conventional degumming, as well as scanning electron microscopy (SEM), staining method with direct dye, and x-ray diffraction (XRD). The optimal plasma treatment for raw Thai silk fiber was at 2000 W, 10 min exposure time, oxygen gas flow rate of 500 cc/min, with the chamber operated at 25 °C. Conventional degumming could remove sericin by  $24.05 \pm 1.06$  % while the optimized condition of the plasma treatment was  $9.17 \pm 0.29$  %. The breaking strength of the conventional degummed silk was  $5.523 \pm 0.197$  and elongation was  $21.90 \pm 1.10$ , while those of the plasma treated silks were  $6.719 \pm 0.309$  and  $23.00 \pm 1.60$ , respectively. Color strength of the raw silk was 2.85, whereas the conventional degummed silk was 0.07 and the plasma treated silk was 1.74. The XRD of the plasma treated silk showed higher crystallinity. Unlike the conventional method, the plasma treatment had the ability to remove only the external surface of raw silk with less penetrating power than the conventional solution. However, the plasma treatment has advantages in terms of being a cleaner, more environmentally friendly technique, and achievement of lower operation time than that of conventional degumming.

## บทคัดย่อ

สรส ศาลาคำ : การลอกกาวยไหมโดยใช้พลาสมาความดันต่ำ (Degumming of Thai Silk by Low-pressure Plasma Treatment) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.จินตนา สายวรรณ, ดร. รัตน์พล มงครัตนสิทธิ์ 97 หน้า

การลอกกาวยไหมไทยในงานวิจัยนี้ทำได้โดยใช้การใช้เครื่องพลาสมาความดันต่ำชนิดโกลด์ชชาร์จ โดยในการทดลองนี้มีการศึกษาตัวแปรทั้งหมด 4 ตัวแปร คือ 1) แรงดันไฟฟ้า ที่ 60, 250, 1000, และ 2000 วัตต์ 2) เวลา ที่ 5, 10, และ 15 นาที 3) อัตราการไหลของก๊าซ ที่ 250, 500, และ 1000 เซนติเมตร/นาที และ 4) อุณหภูมิในการทดลองที่ 25, 50 และ 75 องศาเซลเซียส การประเมินประสิทธิภาพการลอกกาวยไหม พิจารณาก่อนหน้าหน้าที่หายไป, การทดสอบความแข็งแรงเชิงกล, สัมฐานวิทยาของเส้นใย, การคิดสี่ข้อมตรง และ การเปลี่ยนแปลงของผลึก พบว่าสถานะที่ให้ประสิทธิภาพการลอกกาวยไหมที่อยู่ในเกณฑ์ดี คือ ที่แรงดันไฟฟ้า 2000 วัตต์, เวลา 10 นาที, อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนที่ 500 เซนติเมตร/นาที และที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส การลอกกาวยไหมโดยวิธีทั่วไปสามารถลอกกาวยไหมได้ค่าเฉลี่ยน้ำหนักที่สูญหาย  $24.05 \pm 1.06$  % ในขณะที่การใช้พลาสมาสามารถลอกกาวยไหมได้  $9.17 \pm 0.29$  % ค่าความแข็งแรงเฉลี่ยของเส้นไหมที่ผ่านกระบวนการลอกกาวยไหมโดยวิธีทั่วไปมีค่าเท่ากับ  $5.523 \pm 0.197$  นิวตัน และสามารถในการดึงยึดเท่ากับ  $21.90 \pm 1.10$  % ในขณะที่ค่าความแข็งแรงเฉลี่ยและความสามารถในการดึงยึดของเส้นไหมที่ผ่านกระบวนการพลาสมามีค่าเท่ากับ  $6.719 \pm 0.309$  นิวตัน และ  $23.00 \pm 1.60$  % ตามลำดับ ค่าความเข้มสีของเส้นไหมดิบ, เส้นไหมที่ผ่านกระบวนการลอกกาวยไหมโดยวิธีการทั่วไป และ เส้นไหมที่ผ่านการลอกกาวยไหมโดยพลาสมา มีค่าเท่ากับ 2.85, 0.07 และ 1.74 ตามลำดับ ความเป็นผลึกของเส้นไหมที่ผ่านกระบวนการลอกกาวยไหมโดยพลาสมามีค่ามากกว่าเส้นไหมที่ผ่านกระบวนการลอกกาวยไหมโดยวิธีทั่วไป วิธีการลอกกาวยไหมโดยพลาสมาสามารถกัดเซาะได้เพียงผิวด้านบนของเส้นไหมเท่านั้น ซึ่งต่างจากวิธีทั่วไปที่ใช้สารเคมีที่สามารถกัดเซาะและแทรกซึมได้มากกว่า อย่างไรก็ตามพลาสมามีข้อได้เปรียบในแง่ของ เทคโนโลยีสะอาดเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นวิธีการที่ประหยัดเวลา

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been successful without the assistance of the following individuals and organizations

First of all, I would like to thank my advisor, Assoc. Prof. Chintana Saiwan and my co-advisor, Dr. Rattanaphol Mongkhorrattanasit for their support, advice, encouragement, and commitment towards my development as a researcher. They contributed significantly to inspire and maintain my enthusiasm throughout this work.

I would like to thank Asst. Prof. Manit Nithitanakul and Dr. Chanchai Sirikasemlert for kindly serving on my thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing my thesis.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by The Petroleum and Petrochemical College, and by The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology.

I would like to thank Bestrade Precision Limited, Bangkok, Thailand for supplying the low pressure plasma and gases and Nongnut Sasithorn who helps me about SEM results.

I would like to thank faculty members, staffs and my friends of The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for their kindness and help. Finally, I would really like to express my sincere gratitude to my family for their understanding, encouragement, and support throughout my whole life.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
 <b>II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
2.1 Silk	3
2.2 Degumming Process	5
2.2.1 Conventional Degumming Method	6
2.2.2 Various Methods Silk Degumming	7
2.3 Basic Principle of Plasma	11
2.3.1 Types of Non-thermal Plasmas	14
2.4 Plasma-substrate Interaction	20
2.5 Etching	21
2.6 Surface Morphology and Surface Chemical Analysis	23
2.7 Application of Non-thermal Plasma on Silk	24

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>28</b>
3.1 Materials and Chemical	28
3.2 Degumming process	28
3.2.1 Silk Degumming with Soap and Sodium Carbonate	28
3.2.2 Silk Degumming with plasma	28
3.3 Characterizations and Testing	29
3.3.1 Determination of Weight Loss	29
3.3.2 Determination of Tensile Strength	29
3.3.3 Fiber Surface Morphology Analysis	30
3.2.4 Plasma Etching on Raw Silk Fiber	30
3.2.5 Staining Method with Direct	30
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>31</b>
4.1 Raw Silk Compare with Conventional Degumming	31
4.2 Degumming by Plasma	32
4.2.1 Effect of Discharge Power	33
4.2.2 Effect of Exposure Time	37
4.2.3 Effect of Flow Rate	41
4.2.4 Effect of Temperature	45
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>50</b>
5.1 Conclusions	50
5.2 Recommendations	51
<b>REFERENCES</b>	<b>52</b>

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDICES</b>	56
<b>Appendix A</b> Conventional Degumming	56
<b>Appendix B</b> Plasma Treatment: Varying Discharge Power	60
<b>Appendix C</b> Plasma Treatment: Varying Exposure Time	69
<b>Appendix D</b> Plasma Treatment: Varying Flow Rate	79
<b>Appendix E</b> Plasma Treatment: Varying Temperature	84
<b>Appendix F</b> Color Strength	89
<b>Appendix G</b> Plasma and Conventional Treatment	93
<b>CURRICULUM VITAE</b>	97



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Composition of natural raw silk obtained from <i>Bombyx mori</i>	3
2.2	Operating pressure of vacuum and atmospheric plasma	14
4.1	Properties of raw silk and conventional degumming silk	31
4.2	Effect of discharge power on properties of silk fiber. Exposure time at 5 min, oxygen flow rate at 500 cc/min and temperature at 25 °C	35
4.3	Effect of exposure time on properties of silk fiber. Discharge power at 1000 and 2000 Watt, flow rate at 500 cc/min and temperature at 25 °C	39
4.4	Effect of flow rate on properties of silk fiber. Discharge power at 2000 Watt, exposure time at 10 min and oxygen flow rate at 500 cc/min	43
4.5	Effect of chamber temperature on properties of silk fiber. Discharge power at 2000 Watt, exposure time at 10 min and oxygen flow rate at 500 cc/min	47

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Crystalline structure of the peptide chains in silk fibroin from silkworm <i>Bombyx mori</i> .	4
2.2 Composition of natural silk filament.	5
2.3 Cross section of raw silk and longitudinal section of degummed silk filaments.	6
2.4 Phase of matter consists of solid, liquid, gas and the fourth state named "plasma".	12
2.5 Schematic diagram of corona discharge.	16
2.6 Schematic of dielectric barrier discharges.	17
2.7 General structure of a glow discharge.	18
2.8 Schematic diagram of inductively driven sources in (left) cylindrical and (right) planar configuration.	19
2.9 Schematic diagram of parallel plate capacitive plasma reactor.	20
2.10 Mechanisms of plasma and substrate interaction.	20
2.11 (a) Non-polymerizing gas plasma [Etching/cleaning/ablation] (b) Polymerizing gas plasma [grafting/polymerization].	21
4.1 SEM micrographs of (a) raw silk fibers and (b) conventional degummed silk.	32
4.2 X-ray diffraction patterns of raw silk fibers and conventional degummed silk fibers.	33
4.3 Effect of discharge power on silk fiber weight loss. Exposure time at 5 min. oxygen flow rate at 500 cc/min and temperature at 25 °C.	34

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.4 SEM micrographs of silk fibers treated by plasma. Condition: exposure time at 5 min, oxygen flow rate at 500 cc/min and temperature at 25 °C and varying discharge power. (c) 60 W, (d) 250 W, (e) 1000 W and (f) 2000 W.	36
4.5 Effect of discharge power and x-ray diffraction patterns of raw silk fibers, conventional degummed silk fibers and plasma treated silk fibers.	37
4.6 Effect of exposure time on silk fiber weight loss. Discharge power at 1000 and 2000 Watt, oxygen flow rate at 500 cc/min and temperature at 25 °C.	38
4.7 SEM micrographs of silk fibers treated by plasma. Condition: oxygen flow rate at 500 cc/min and temperature at 25 °C. (a) 1000 W at 5 min, (b) 1000 W at 10 min, (c) 1000 W at 15 min (1000X), (d) 1000 W at 15 min (3000 X), (e) 2000 W at 5 min, (f) 2000 W at 10 min, (g) 2000 W at 15 min (1000X) and (h) 2000 W at 15 min (3000X).	40
4.8 Effect of exposure time and x-ray diffraction patterns of raw silk fibers, conventional degummed silk fibers and plasma treated silk fibers.	41
4.9 Effect of oxygen flow rate on silk fiber weight loss. Discharge power at 2000 Watt, exposure time at 10 min and temperature at 25 °C.	42
4.10 SEM micrographs of silk fibers treated by plasma. Condition: discharge power at 2000 Watt, exposure time at 10 min and temperature at 25 °C and varying oxygen flow rate. (a) 250 cc/min, (b) 500 cc/min and (c) 1000 cc/min.	44

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.11 Effect of flow rate and x-ray diffraction patterns of raw silk fibers, conventional degummed silk fibers and plasma treated silk fibers.	45
4.12 Effect of temperature on silk fiber weight loss. Discharge power at 2000 Watt, exposure time at 10 min and oxygen flow rate at 500 cc/min.	46
4.13 SEM micrographs of silk fibers treated by plasma. Condition: discharge power at 2000 Watt, exposure time at 10 min and oxygen flow rate at 500 cc/min. and varying chamber temperature (a) 25 °C, (b) 50 °C and (c) 75 °C.	48
4.14 Effect of temperature and x-ray diffraction patterns of raw silk fibers, conventional degummed silk fibers and plasma treated silk fibers.	45