# โพลิเมอร์ที่ดูดซึมน้ำได้มากจากแป้งมันสำปะหลัง เพื่อประยุกต์ใช้ในทางเกษตรกรรม

นางสาว นฤมล รังษีวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2532

ISBN 974-569-860-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CASSAVA STARCH-BASED HIGH WATER-ABSORBING POLYMER FOR AGRICULTURAL APPLICATIONS

Miss Narumol Rungsriwong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
1989

ISBN 974-569-860-1

| | |
|---|---|
| Thesis Title | Cassava Starch-based High Water-absorbing Polymer for Agricultural Applications. |
| By | Miss Narumol Rungsriwong |
| Department | Multidisciplinary Petrochemicals-Polymers Program |
| Thesis Advisor | Jean Faullimmel, Ph.D. |
| Thesis Co-advisor | Asst. Prof. Suda Kiatkamjornwong, Ph.D. |

---

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

.....Dean of Graduate School
(Prof. Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman
(Asst. Prof. Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Jean Faullimmel, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor
(Asst. Prof. Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Member
(Amnard Sittattrakul, Ph.D.)

.....Member
(Nopporn Pramojaney, Ph.D.)

**พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว**

นฤมล รังษีวงศ์ : โพลิเมอร์ที่ดูดซึมน้ำได้มากจากแป้งมันสำปะหลังเพื่อประยุกต์ใช้ในทางการเกษตรกรรม (CASSAVA STARCH-BASED HIGH WATER-ABSORBING POLYMER FOR AGRICULTURAL APPLICATIONS) อ.ที่ปรึกษา : ดร.ผอง ฟอลีเมล, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 100 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึง การดัดแปลงแป้งมันสำปะหลังไปเป็นสตาร์ช-กร๊าฟท์-โพลิอะคริโลไนไตรล์โดยปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์สหพันธุ์แบบต่อของอะคริโลไนไตรล์เข้ากับโซ่โพลิเมอร์ของโพลิแซ็คคาไรด์โดยผ่านกลไกอิ่นเริ่มต้นแบบรีดอกซ์ ใช้แมงกานีส(III) เป็นตัวเริ่มต้น แป้งก่อนใช้ในปฏิกิริยาจะผ่านกระบวนการเจลาติไนเซชันโดยใช้อุณหภูมิในการเจลาติไนเซชัน 2 อุณหภูมิ คือ ที่ 65°C และ 80°C

หลังปฏิกิริยาการเกิดโพลิเมอร์สหพันธุ์แล้วจะกำจัดโฮโมโพลิอะคริโลไนไตรล์ ซึ่งเกิดเป็นผลิตผลร่วมโดยการสกัดด้วยไดเมทิลฟอร์มาไมด์(DMF) สตาร์ช-กร๊าฟท์-โพลิอะคริโลไนไตรล์หลังสกัดด้วย DMF แล้ว จะนำมาแช่ผลิตภัณฑ์ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 8.5 ซึ่งผลิตผลที่ได้จะมีคุณสมบัติในการดูดซึมน้ำได้มาก

สตาร์ช กร๊าฟท์-โพลิอะคริโลไนไตรล์จะนำมาหาคุณลักษณะในรูป ประสิทธิภาพในการต่อ, ความถี่ในการต่อ, %add-on, และ viscosity average molecular weight ($\overline{M}_v$) ส่วนสตาร์ช-กร๊าฟท์-โพลิอะคริโลไนไตรล์หลังแช่ผลิตภัณฑ์แล้วจะนำมาวิเคราะห์หาการดูดซึมน้ำในน้ำดีออนไนซ์ และในสารละลายเกลือของ NaCl, $CaCl_2$, and $MgCl_2$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ซึ่งพบว่าการดูดซึมน้ำจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม %add-on และ $\overline{M}_v$ แต่จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเกลือเพิ่มขึ้น นอกจากนี้จะวิเคราะห์หาการดูดซึมน้ำของทรายเมื่อผสมกับโพลิเมอร์ที่ได้ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความสามารถในการดูดซึมน้ำของทรายเป็นสัดส่วนกับปริมาณโพลิเมอร์ที่ใช้

ภาควิชา สหศาสตร์ปิโตรเคมี - โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต นฤมล รังษีวงศ์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์

ปีการศึกษา 2551 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

NARUMOL RUNGSRIWONG : CASSAVA STARCH-BASED HIGH WATER-ABSORBING POLYMER FOR AGRICULTURAL APPLICATIONS. THESIS ADVISOR : JEAN FAULLIMMEL, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : ASST. PROF.SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., 100 pp.

Cassava starch was modified into starch-g-PAN by a graft copolymerization of acrylonitrile onto the polysaccharide backbone via a redox initiation mechanism with Mn(III) as the initiator. Two types of high water absorbing polymers were obtained by using two gelatinization temperatures of 65°C and 80°C.

Following the copolymerization the amount of homopolymer, obtained as a by-product, was removed from the grafted starch by N,N-dimethyl formamide(DMF) extraction. The purified product was then saponified with an 8.5% KOH solution to obtain the newly absorption properties.

Starch-g-PAN was characterized in terms of the grafting efficiency and freqiency, the %add-on, and the viscosity average molecular weight, $\overline{M}_v$. Finally, the water absorption as a function of the amount of acrylonitrile grafted onto starch, was determined with deionized water and salt solutions at different concentrations of NaCl, $CaCl_2$, and $MgCl_2$. The results indicated that water absorption increased with increasing %add-on and $\overline{M}_v$, but decreased as the concentration of salt increased. It was also found by determination of water retention in sand, that the increase in the water holding capacity of sand was proportional with the amount of absorbent used.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี - โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ .....

ปีการศึกษา 2531 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

# ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my deepest gratitude to my advisor, Dr. Jean Faullimmel, and Assistant Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, my co-advisor, for their supervision, guidance and encouragement throughout this study. Without their virtues, this study would not have been accomplished.

I am very grateful to Assistant Professor Dr. Supawan Tantayanon, Dr. Ammard Sittattrakul, and Dr. Nopporn Pramojaney for their valuable suggestions and serving as the supervisory committee.

Special thanks are given to Mr. Sompong Chutikulsawat and Department of Materials Science, Chulalongkorn University for their helps and providing labaratory facilities.

My great appreciations are extended to Miss Sireerattana Charuchinda, Miss Suree Pisitkul, all members of Multidisciplinary Petrochemicals-Polymers Program, all members of Standards Editoring Unit of Thai Industrial Standards Institute and all my lovely friends for helps, sincerity, friendliness and kindness.

In addition, I am most greateful to my parents, brothers and Mr.Aram Vanitchareon for their unlimited loves, encouragement, and enjoyments.

Finally sincere appreciation is expressed to Graduate School, Chulalongkorn University for the financial support for this research work. And special thanks are given to Thai Wah Co. LTD. for providing cassava starch and Siam Resin & Chemical Co.LTD. for donating some chemical reagents for this research.

Narumol Rungsriwong.

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT IN THAI..... iv

ABSTRACT IN ENGLISH..... v

ACKNOWLEDGEMENT..... vi

LIST OF FIGURES..... xii

LIST OF TABLES..... xiv

LIST OF ABBREVIATIONS..... xvi

CHAPTER

1. INTRODUCTION..... 1

1.1 Starch..... 1

1.2 Gelatinization phenomena..... 5

1.3 High water-absorbing polymer..... 5

1.4 Research objective..... 12

2. EXPERIMENTALS..... 13

2.1 Chemicals..... 13

2.2 Procedure..... 14

2.2.1 Graft copolymerization..... 16

2.2.1.1 Preparation of initiator solution..... 16

(a) Preparation of $MnSO_4$ solution... 16

(b) Preparation of $KMnO_4$ solution... 16

(c) Preparation of $Na_4P_2O_7$ solution..16

(d) Preparation of initiator solution..... 16

PAGE

2.2.1.2 Preparation of acidified water..... 16
2.2.1.3 Gelatinization..... 17
2.2.1.4 Grafting reaction..... 17
2.2.2 Homopolymer extraction by N, N-dimethylformamide (DMF)..... 17
2.2.3 Copolymer characterization..... 18
2.2.3.1 Determination of %add-on..... 18
2.2.3.2 Determination of the viscosity average molecular weight ($\bar{M}_v$).. 18
2.2.4 Saponification..... 19
2.2.5 Infrared analysis..... 19
2.2.6 Determination of water absorption in deionized water..... 20
2.2.7 Determination of water absorption in NaCl, $CaCl_2$ and $MgCl_2$ solutions..... 20
2.2.8 Determination of water retention in sand with saponified starch-g-PAN..... 21
3. RESULTS AND DISCUSSION..... 22
3.1 Definitions..... 22
3.1.1 Percent add-on..... 23
3.1.2 Grafting frequency..... 23
3.1.3 Grafting efficiency..... 23

3.2 Grafting of acrylonitrile onto starch gelatinized at 65 °C..... 24
3.2.1 IR analysis..... 25
3.2.2 Effect of the concentration of acrylonitrile on:..... 32
(a) Amount of homopolymer..... 32
(b) Grafting efficiency..... 32
(c) Percent add-on..... 35
(d) $\overline{M_v}$ and grafting frequency... 35
3.2.3 Saponification of starch-g-PAN.. 39
3.2.4 Water absorption in deionized water..... 43
3.2.5 Water absorption in aqueous salt solutions..... 48
3.3 Grafting of acrylonitrile onto starch gelatinized at 80 °C..... 58
3.3.1 Effect of the concentration of acrylonitrile on:..... 58
(a) Amount of homopolymer..... 58
(b) Grafting efficiency..... 58
(c) Percent add-on..... 59
(d) $\overline{M_v}$ and grafting frequency... 62
3.3.2 Water absorption in deionized water..... 66
3.4 Comparative study of $\overline{M_v}$ and water absorption between 65 °C and 80 °C gelatinization..... 69
3.5 Water retention in sand by mixing it with saponified starch-g-PAN..... 76

PAGE

4. CONCLUSIONS..... 78

REFERENCES..... 80

VITA..... 87

# LIST OF FIGURES


| FIGURE | | PAGE |
|---|---|---|
| 1.1 | Chemical structure of amylose..... | 3 |
| 1.2 | Chemical structure of amylopectin..... | 4 |
| 1.3 | Reaction scheme to synthesize starch-g-PAN by Ce(IV) | 9 |
| 1.4 | Glycol cleavage mechanism with $Mn^{3+}$ ion leading to initiation of graft copolymerization..... | 10 |
| 2.1 | Preparation of saponified starch-g-PAN absorbent polymer..... | 15 |
| 3.1 | Schematic representation of a starch graft copolymer..... | 22 |
| 3.2 | IR spectrum of cassava starch..... | 26 |
| 3.3 | IR spectrum of starch-g-PAN..... | 27 |
| 3.4 | IR spectrum of starch-g-PAN after DMF extraction.. | 28 |
| 3.5 | IR spectrum of saponified starch-g-PAN..... | 29 |
| 3.6 | The CN peak of starch-g-PAN with different starch(g)/AN(ml) ratios..... | 31 |
| 3.7 | Effect of the concentration of acrylonitrile on grafting efficiency..... | 34 |
| 3.8 | Effect of the concentration of acrylonitrile on % add-on..... | 36 |
| 3.9 | Effect of the concentration of acrylonitrile on $\overline{M}_v$ and grafting frequency..... | 38 |
| 3.10 | IR spectrum of starch-g-PAN saponified with 0.85% KOH..... | 40 |
| 3.11 | IR spectrum of starch-g-PAN saponified with 8.5% KOH..... | 41 |
| 3.12 | Water absorption of saponified starch-g-PAN as a function of acrylonitrile..... | 44 |

FIGURE PAGE

3.13 Water absorption as a function of % add-on..... 47

3.14 Water absorption in NaCl solutions 0.5%, 1.0% and 2.0% w/v concentrations..... 51

3.15 Water absorption in $CaCl_2$ solutions of 0.5%, 1.0% and 2.0% w/v concentrations..... 53

3.16 Water absorption in $MgCl_2$ solutions of 0.5%, 1.0% and 2.0% w/v concentrations..... 55

3.17 A comparison of water absorption between dionized water and 0.5% w/v salt solutions of NaCl, $CaCl_2$ and $MgCl_2$..... 57

3.18 Effect of the concentration of acrylonitrile on grafting efficiency..... 61

3.19 Effect of the concentration of acrylonitrile on % add-on (gelatinization at 80°C)..... 63

3.20 Effect of the concentration of acrylonitrile on $\overline{M}_v$ and grafting frequency (gelatinization at 80°C).. 65

3.21 Water absorption of saponified starch-g-PAN as a function of acrylonitrile (gelatinization at 80°C)..... 67

3.22 Water absorption as a function of % add-on..... 68

3.23 Comparison between $\overline{M}_v$ of the two types of starch-g-PAN (gelatinization temperatures 65°C and 80°C)..... 71

3.24 Comparison of deionized water absorptions between 65°C and 80°C gelatinization..... 74

3.25 Water retention of sand by mixing with saponified starch-g-PAN..... 76

# LIST OF TABLES


| TABLE | | PAGE |
|---|---|---|
| 2.1 | Specification of cassava starch..... | 13 |
| 2.2 | Chemicals..... | 14 |
| 3.1 | Experimental data of graft copolymerizations carried out with 10 g of cassava starch (8.72 g dry weight)..... | 33 |
| 3.2 | Viscosity average molecular weight ($\overline{M}_v$) and grafting frequency data of starch-g-PAN..... | 37 |
| 3.3 | Different KOH concentrations used during saponification and their effect on water absorption..... | 42 |
| 3.4 | Water absorption as a function of acrylonitrile concentration (gelatinization temperature 65°C)... | 43 |
| 3.5 | Effect of different sodium chloride solutions on water absorption..... | 50 |
| 3.6 | Effect of different calcium chloride solutions on water absorption..... | 52 |
| 3.7 | Effect of different magnesium chloride solutions on water absorption..... | 54 |
| 3.8 | Grafting of acrylonitrile onto starch gelatinized at 80°C..... | 60 |
| 3.9 | Viscosity average molecular weight ($\overline{M}_v$) and grafting frequency data of starch-g-PAN..... | 64 |
| 3.10 | Water absorption as a function of the concentration of acrylonitrile..... | 66 |
| 3.11 | Comparison of $\overline{M}_v$ of starch-g-PAN resulting from 65°C and 80°C gelatinization temperatures..... | 70 |

TABLE PAGE

3.12 Comparison of water absorption data between 65 °C and 80 °C gelatinization temperatures..... 73

3.13 Water retention by mixing sand with saponified starch-g-PAN (gelatinization at 65 °C)..... 76

# LIST OF ABBREVIATIONS

| | |
|---|---|
| °C | degree Celsius |
| % | percent |
| $cm^{-1}$ | unit of wave number |
| [η] | intrinsic viscosity |
| α | alpha |
| ppm | part per million |
| g | gram |
| kg | kilogram |
| L | litre |
| ml | millilitre |
| hr | hour |
| M | molar |
| μm | micrometre |
| mmole/L | millimole per litre |
| w/v | weight per volume |
| w/w | weight per weight |
| $\overline{M}_v$ | viscosity average molecular weight |
| AN | acrylonitrile |
| AGU | anhydroglucose unit |
| DMF | N,N-dimethylformamide |
| HSPAN | hydrolyzed starch-g-polyacrylonitrile |
| HWAP | high water-absorbing polymer |
| MW | molecular weight |
| PAN | polyacrylonitrile |