


การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและสไตรีน

โดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบพรีเรดิคัล



นายวีรเดช กীরติธนวิทย์

ศูนย์วิทยพัทยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-17-0596-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CASSAVA STARCH AND STYRENE  
BY FREE-RADICAL POLYMERIZATION

Mr. Weeradech Kiratitanavit

ศูนย์วิทยทรัพยากร

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 2001

ISBN 974-17-0596-4


Thesis Title                                    Synthesis of Graft Copolymers of Cassava Starch and Styrene by  
Free-radical Polymerization  
By     Mr. Weeradech Kiratitanavit  
Field of Study                                    Applied Polymer Science and Textile Technology  
Thesis Advisor                                    Dr. Duanghathai Pentrakoon  
Thesis Co-advisor                                Dr. Vimolvan Pimpan

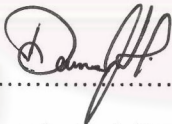

---

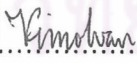

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree



  
..... Deputy Dean for Administrative Affairs  
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.) Acting Dean, Faculty of Science

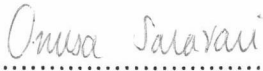
#### THESIS COMMITTEE

  
..... Chairman  
(Associate Professor Saowaroj Chauyuljit)

   
..... Thesis Advisor  
(Duanghathai Pentrakoon, Ph.D.)

   
..... Thesis Co-advisor  
(Vimolvan Pimpan, Ph.D.)

   
..... Member  
(Associate Professor Paiparn Santisuk)

  
..... Member  
(Associate Professor Onusa Saravari)

วีรเดช กীরติธนวิทย์ : การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและสไตรีน โดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล. (SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CASSAVA STARCH AND STYRENE BY FREE-RADICAL POLYMERIZATION) อ.ที่  
 ปรีक्षा : ดร. ดวงหทัย เพ็ญตระกูล, อ.ที่ปรีक्षाร่วม : ดร. วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์ 107  
 หน้า. ISBN 974-17-0596-4.

กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและสไตรีนสามารถเตรียมได้ด้วยปฏิกิริยาฟรีเรดิคัลพอลิเมอไรเซชัน โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่มในตัวกลางที่เป็นน้ำ อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างแป้งกับสไตรีนมอนอเมอร์ ปริมาณและความบริสุทธิ์ของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ วิธีผสม อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้ถูกศึกษา โดยในการทดลองนี้พบว่าเมื่อใช้แป้งและสไตรีนมอนอเมอร์อย่างละ 5 กรัมกับเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.5 กรัม ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ค่า เปอร์เซ็นต์แอดออน 35.84 เปอร์เซ็นต์ การดำเนินไปของปฏิกิริยา 95.64 เปอร์เซ็นต์ การเกิดไฮโมพอลิเมอร์ 46.09 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ 53.91 เปอร์เซ็นต์ สัดส่วนการกราฟต์ 51.26 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณผลิตภัณฑ์ 88.08 เปอร์เซ็นต์ ฟลูออโรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ได้ถูกใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของกราฟต์โคพอลิเมอร์ ในขณะที่ดีฟเฟอเรนเชียลสแกนิงคาลอริมิเตอร์และเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลเซอร์ได้ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบสมบัติทางความร้อน จากการใช้เจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟีพบว่าอัตราในการดำเนินไปของปฏิกิริยาของไฮโมพอลิสไตรีนและกราฟต์พอลิสไตรีนมีค่าที่เหมือนกันเมื่อพิจารณาในเทอมของน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล ในส่วนของการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาพบว่า ในการทดลองนี้มีปีดของไฮโมพอลิสไตรีนเกิดขึ้นจากการพอลิเมอไรเซชันแบบแขนลอย และเม็ดปีดได้ถูกกำจัดออกหลังจากทำการสกัดแบบซอกเล็ก นอกจากนี้กราฟต์โคพอลิเมอร์มีแนวโน้มที่จะละลายในตัวทำละลายที่สามารถละลายแป้งได้ดีกว่าตัวทำละลายที่ละลายพอลิสไตรีน ในขณะที่ความสามารถในการดูดซึมความชื้นของกราฟต์โคพอลิเมอร์จะอยู่ระหว่างความสามารถในการดูดซึมความชื้นของแป้งที่ไม่ได้กราฟต์และพอลิสไตรีน

ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
 สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ฯ  
 ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อนิติ.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรีक्षा.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรีक्षाร่วม.....



# # 4272400523 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORD : cassava starch / styrene / graft copolymer/ free radical / benzoyl peroxide

WEERADECH KIRATITANAVIT : THESIS TITLE. (SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CASSAVA STARCH AND STYRENE BY FREE-RADICAL POLYMERIZATION) THESIS ADVISOR: Dr. DUANGHATHAI PENTRAKOON, THESIS COADVISOR : Dr. VIMOLVAN PIMPAN 107 pp. ISBN 974-17-0596-4.

Graft copolymers of cassava starch and styrene monomer were synthesized by free radical polymerization using benzoyl peroxide as initiator in aqueous medium. The influence of the ratio of starch and styrene monomer, the amount and purity of benzoyl peroxide, the mixing method, the reaction temperature and time were studied. In this experiment, each 5.0 g of starch and styrene monomer with 0.5 g of benzoyl peroxide, mixed and synthesized at 80°C for 2 hours, provided 35.84 percent add-on, 95.64 percent conversion, 46.09 percent homopolystyrene formed, 53.91 percent grafting efficiency, 51.26 percent grafting ratio, and 88.08 percent yield. FT-IR was used to characterize the chemical structure of graft copolymers whereas DSC and TGA were employed to investigate the thermal properties. GPC revealed that the propagation rates of both homopolystyrene and grafted polystyrene were the same in terms of molecular weight and molecular weight distribution. Homopolystyrene beads were formed in this system via suspension polymerization and they were removed after Soxhlet extraction as presented in morphological analysis. This graft copolymer showed higher tendency to be soluble in solvents which can solubilize starch than in solvents which can solubilize polystyrene. Its percent moisture absorption was in between those of ungrafted starch and polystyrene.

Department Materials Science

Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology

Academic year 2001

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Coadvisor's signature.....

*Weeradech Kiratitanavit*

*Duanghathai Pentrakoon*

*Vimolvann Pimpan*

## ACKNOWLEDGEMENT

I wish to express my deep gratitude to my advisor (Dr. Duanghathai Pentrakoon) and co-advisor (Dr. Vimolvan Pimpan) for valuable advice and assistance throughout this study as well as for kindly reviewing this thesis. I would also like to thank the suppliers: Thai Wah Co., Ltd. for providing cassava starch and Dow Chemical Co., Ltd. for providing styrene monomer.

I also wish to thank the thesis committee: Associate Professor Saowaroj Chauyjuljit, Associate Professor Paiparn Santisuk, and Associate Professor Onusa Saravari for their valuable suggestions and serving on thesis committee.

I am deeply indebted to all lecturers and staffs at Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University and at Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, especially Professor Jay-lin Jane, and Associate Professor Dr. Vanna Tulyathan for their valuable suggestions.

Special thanks to staffs at National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and Scientific and Technological Research Equipment Centre (STREC) at Chulalongkorn University.

Finally, I would like to extend my appreciation to my parents who give their unfailing love, understanding, and generous encouragement during my studies and thesis work. Thanks also go to my classmates, every students in Applied Polymer Science and Textile Technology Program at Department of Materials Science and my friends at Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University for their help throughout my thesis.

## CONTENTS

	PAGE
Abstract in Thai.....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgement.....	vi
Table of Content.....	vii
List of Tables.....	xi
List of Figures.....	xiii
<b>CHAPTER</b>	
1. Introduction.....	1
2. Literature Survey	
2.1 Starch .....	3
2.1.1 Chemical Structure of Starch.....	4
2.1.1.1 Amylose .....	4
2.1.1.2 Amylopectin.....	5
2.1.2 Starch Gelatinization.....	6
2.1.3 Cassava Starch.....	8
2.2 Polystyrene.....	9
2.3 Graft Copolymer and Copolymerization .....	11
2.3.1 Method of Grafting Copolymerization .....	12
2.3.1.1 Free Radical Polymerization.....	13
(a) Thermal Decomposition of Initiators.....	13
(b) Redox Initiation.....	18
(c) Irradiation.....	22
(d) Miscellaneous Initiation Systems .....	23



## CONTENTS (continued)

	PAGE
2.3.2 Previous Studies on Graft Copolymerization of Starch and Styrene Monomer .....	26
3. Experimental Section	
3.1 Materials .....	30
3.2 Experimental Procedure .....	33
3.2.1 Preparation of Starch- <i>g</i> -polystyrene Copolymer.....	33
3.2.1.1 Graft Copolymerization Process .....	33
(a) Using the Starch Pre-gel and Adding the Initiator at Room Temperature(Method A).....	35
(b) Using the Starch Pre-gel and Adding the Initiator at the Pre-gel Temperature (Method B).....	37
(c) Mixing All Raw Materials at the Same Time (Method C) .....	37
3.2.1.2 Extraction of Homopolystyrene .....	38
3.2.1.3 Acid Hydrolysis of Graft Copolymer.....	39
3.2.2 Effects of Reaction Parameters .....	40
3.2.2.1 Initiator Concentration .....	40
3.2.2.2 Reaction Time.....	41
3.2.2.3 Reaction Temperature.....	41
3.2.2.4 Ratio of Starch and Styrene Monomer .....	41
3.3 Characterization of Graft Copolymer .....	42
3.3.1 Determination of Percent Add-on or Percent Grafting .....	42
3.3.2 Determination of Percent Conversion of Monomer .....	42
3.3.3 Determination of Homopolymer Formation.....	42
3.3.4 Determination of Grafting Efficiency.....	43
3.3.5 Determination of Grafting Ratio .....	43
3.3.6 Determination of Yield Product.....	43



## CONTENTS (continued)

	PAGE
3.4 Chemical Structure Analysis .....	43
3.5 Determination of Molecular Weight Distribution and Grafting Frequency .....	44
3.6 Thermal Analysis .....	44
3.6.1 Thermogravimetric Analyzer (TGA) .....	44
3.6.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC) .....	45
3.7 Morphological Analysis .....	45
3.8 Solubility Test .....	45
3.9 Determination of Moisture Absorption .....	46
4 Results and Discussion	
4.1 Research Objective .....	47
4.2 Mechanism and Products of Graft Copolymerization .....	47
4.3 Effects of Mixing Methods, BPO Purity and Reaction Parameters on Graft Copolymerization .....	49
4.3.1 Effect of Mixing Methods .....	49
4.3.2 Effect of BPO Purity .....	51
4.3.3 Effect of Reaction Parameters .....	51
4.3.3.1 Effect of Initiator Concentration .....	51
4.3.3.2 Effect of Reaction Time .....	53
4.3.3.3 Effect of Reaction Temperature .....	54
4.3.3.4 Effect of Ratio of Starch and Styrene Monomer .....	56
4.4 Characterization of Graft Copolymer .....	57
4.4.1 Analysis of Chemical Structures .....	58
4.4.2 Determination of Molecular Weight Distribution of Grafted Polystyrene .....	59
4.4.3 Determination of Grafting Frequency .....	60

## CONTENTS (continued)

	PAGE
4.4.4 Thermal Properties Measurements .....	60
4.4.4.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) .....	60
4.4.4.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	66
4.4.5 Morphological Analysis .....	71
4.4.6 Solubility Behavior .....	75
4.4.7 Moisture Absorption.....	81
5 Conclusion.....	83
References.....	85
Appendix.....	92
VITA.....	107


  
 ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

	PAGE
Table 2.1 Effect of water-saturated atmosphere on granule diameter and water sorption of various starches .....	7
Table 2.2 The composition in cassava's root .....	8
Table 2.3 Domestic utilization of starch in Thailand in 1994.....	9
Table 3.1 The ratios of starch and styrene monomer .....	41
Table 4.1 Grafting characteristics of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymers prepared with different mixing methods .....	50
Table 4.2 Grafting characteristics of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymers prepared with unpurified and purified BPO.....	51
Table 4.3 Grafting characteristics of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymers prepared with different amount of BPO .....	52
Table 4.4 Grafting characteristics of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymers prepared with different reaction times.....	54
Table 4.5 Grafting characteristics of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymers prepared with different reaction temperatures .....	55
Table 4.6 Grafting characteristics of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymers prepared with different ratios of starch and styrene monomer.....	56
Table 4.7 GPC characteristics of homopolystyrene and grafted polystyrene formed in starch- <i>g</i> -polystyrene copolymerization .....	59
Table 4.8 Thermogravimetric data of all polymers involving in graft copolymerization of starch and styrene monomer .....	61
Table 4.9 Percent add-on and grafting ratio of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymer .....	65
Table 4.10 $T_g$ of the polymers involving in graft copolymerization of starch and styrene monomer .....	67
Table 4.11 Solubility behavior of polymers in water.....	76
Table 4.12 Solubility behavior of polymers in dimethyl sulfoxide (DMSO).....	77

## LIST OF TABLES (continued)

	PAGE
Table 4.13 Solubility behavior of polymers in chloroform .....	78
Table 4.14 Solubility behavior of polymers in tetrahydrofuran (THF) .....	79
Table 4.15 Solubility behavior of polymers in benzene .....	80



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF FIGURES

	PAGE
Figure 2.1 Structure of starch graft copolymers .....	3
Figure 2.2 Chemical structure of amylose.....	5
Figure 2.3 Chemical structure of amylopectin .....	6
Figure 2.4 Chemical structures of styrene monomer (left) and polystyrene (right).....	10
Figure 2.5 Structure of graft copolymer .....	11
Figure 2.6 Dissociation of benzoyl peroxide.....	14
Figure 2.7 Overall reaction dissociation of benzoyl peroxide.....	15
Figure 2.8 The chain transfer mechanism for grafting of vinyl monomers onto starch .....	17
Figure 2.9 A schematic diagram of numbering system for carbon positions in anhydroglucose units.....	18
Figure 2.10 Initiation of graft polymerization by ceric ion .....	19
Figure 2.11 Molecular changes in starch during reactive extrusion processing of starch for graft polymerization.....	25
Figure 3.1 Preparation process of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymer .....	34
Figure 3.2 Synthesis equipment for Section A .....	35
Figure 3.3 Graft copolymerization process using Method A .....	36
Figure 3.4 Graft copolymerization process using Method B .....	37
Figure 3.5 Graft copolymerization process using Method C .....	38
Figure 3.6 Synthesis equipment for Section B .....	39
Figure 3.7 Synthesis equipment for Section C .....	40
Figure 4.1 Grafting characteristics of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymers prepared with different amount of BPO.....	53
Figure 4.2 Grafting characteristics of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymers prepared with different reaction times.....	54
Figure 4.3 Grafting characteristics of starch- <i>g</i> -polystyrene copolymers prepared	

## LIST OF FIGURES (continued)

	PAGE
with different reaction temperatures .....	55
Figure 4.4 Grafting characteristics of starch-g-polystyrene copolymers prepared with different ratios of starch and styrene monomer .....	57
Figure 4.5 Infrared spectra.....	58
Figure 4.6 TGA thermogram of cassava starch powder.....	62
Figure 4.7 TGA thermogram of cassava starch gel.....	62
Figure 4.8 TGA thermogram of polystyrene reference .....	63
Figure 4.9 TGA thermogram of starch-g-polystyrene copolymer with homopolystyrene .....	63
Figure 4.10 TGA thermogram of starch-g-polystyrene copolymer without homopolystyrene .....	64
Figure 4.11 TGA thermogram of grafted polystyrene .....	64
Figure 4.12 DSC thermogram of cassava starch powder .....	67
Figure 4.13 DSC thermogram of cassava starch gel.....	68
Figure 4.14 DSC thermogram of polystyrene reference .....	68
Figure 4.15 DSC thermogram of starch-g-polystyrene copolymer with homopolystyrene .....	69
Figure 4.16 DSC thermogram of starch-g-polystyrene copolymer without homopolystyrene .....	69
Figure 4.17 DSC thermogram of grafted polystyrene.....	70
Figure 4.18 Scanning electron micrograph of cassava starch powder .....	72
Figure 4.19 Scanning electron micrograph of cassava starch gel.....	72
Figure 4.20 Scanning electron micrograph of polystyrene reference .....	73
Figure 4.21 Scanning electron micrograph of starch-g-polystyrene copolymer with homopolystyrene .....	73
Figure 4.22 Scanning electron micrograph of starch-g-polystyrene copolymer	

## LIST OF FIGURES (continued)

	PAGE
without homopolystyrene.....	74
Figure 4.23 Scanning electron micrograph of grafted polystyrene.....	74
Figure 4.24 Moisture absorption of polymers .....	81



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย