# การสังเคราะห์โพลิแอพซีลอนคาโปรแลคโตน และแป้งกราฟต์ด้วยเมทธิลอะคริเลต สำหรับพลาสติกสลายตัวทางชีวภาพ

นาย เรืองเดช ชงศรี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา ปิโตรเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2536

ISBN 974-583-514-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I18285517

# SYNTHESIS OF POLY(∈-CAPROLACTONE) AND METHYLACRYLATE GRAFTED STARCH FOR BIODEGRADABLE PLASTICS

Mr. Ruangdaj Tongsri

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Petrochemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-583-514-5

| | |
|---|---|
| Thesis Title | Synthesis of Poly(ϵ-caprolactone) and Methylacrylate Grafted Starch for Biodegradable Plastics |
| By | Mr. Ruangdaj Tongsri |
| Department | Petro-Polymer Interprogram |
| Thesis Advisor | Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D. |

---

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

Thavorn Vajrabhaya

.....Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajarabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Pirawan Bhunthumnavin

.....Chairman

(Associate Professor Pirawan Bhunthumnavin, Ph.D.)

Supawan Tantayanon

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

Somchai Pengprecha

.....Member

(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

Chintana Saiwan

.....Member

(Chintana Saiwan, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

เรืองเดช ธงศรี : การสังเคราะห์โพลิแอพซีลอนคาโปรแลคโตน และแป้งกราฟต์ด้วยเมทธิลอะคริเลต สำหรับพลาสติกสลายตัวทางชีวภาพ (SYNTHESIS OF POLY (∈-CAPROLACTONE) AND METHYLACRYLATE GRAFTED STARCH FOR BIODEGRADABLE PLASTICS) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.คุ้ภวรรณ ตันตยานนท์, 119 หน้า. ISBN 974-583-514-5

ได้สังเคราะห์โพลิเมอร์สลายตัวทางชีวภาพสองชนิดคือ โพลิแอพซีลอนคาโปรแลคโตน และแป้งกราฟต์ด้วยเมทธิลอะคริเลต สำหรับปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันของแอพซีลอนคาโปรแลคโตน ได้ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส ในระบบสารละลายภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนโดยมีไตรเอทธิลอะลูมิเนียมเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ได้ศึกษาโดยการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนความเข้มข้นของโมโนเมอร์ต่อตัวเริ่มปฏิกิริยา พบว่าร้อยละผลิตภัณฑ์ของโพลิเมอร์ที่ได้มีค่าสูงถึง 98.76 สำหรับปฏิกิริยากราฟต์โคโพลิ-เมอไรเซชันของเมทธิลอะคริเลตบนแป้งมันสำปะหลังนั้น ใช้ไอออนซีริคประจุบวก 4 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยานี้ได้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อกราฟติงยีลด์และกราฟติงเอฟฟีเชียนซี พบว่าเมื่อให้ปริมาณของของผสมทั้งหมด 140 มิลลิลิตร ซึ่งประกอบด้วยปริมาณของแป้งมันสำปะหลัง 3.5000 กรัม ความเข้มข้นของเมทธิลอะคริเลต 0.7939 โมลาร์ ปริมาณของกรดไนตริก $0.5 \times 10^{-3}$ โมล และปริมาณของไตรเอทธิลอลูมินัม 0.3500 กรัม ซึ่งมีช่วงเวลาสำหรับเติมตัวเริ่มปฏิกิริยา 15 นาที ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เมื่อนำเอาโพลิแอพซีลอนคาโปรแลคโตน แป้งกราฟต์ด้วยเมทธิลอะคริเลตและโพลิเมอร์ผสมของโพลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยนำแต่ละชนิดผสมกับโพลิไวนิลคลอไรด์ และโพลิไวนิลอะซิเตต ตามลำดับ แล้วนำไปทำเป็นแผ่นฟิล์ม นำเอาแผ่นฟิล์มไปทดสอบการย่อยสลายด้วยเชื้อรา 5 ชนิด คือ Penicillium funiculosum, Aspergillus flavus, Aspergillus niger, Gliocladium virens, and Chaetomium globosum เป็นเวลา 50 วัน พบว่าโพลิแอพซีลอนคา-โปรแลคโตน และแป้งกราฟต์ด้วยเมทธิลอะคริเลตถูกย่อยได้ดีที่สุด โพลิเมอร์ผสมของแป้งกราฟต์ด้วยเมทธิลอะคริเลตถูกย่อยได้ดี และดีกว่าโพลิเมอร์ผสมของโพลิแอพซีลอนคาโปรแลคโตน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2536 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

## : MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD: BIODEGRADABLE PLASTICS / POLY (ε-CAPROLACTONE) / METHYLACRYLATE GRAFTED STARCH

RUANGDAJ TONGSRI : SYNTHESIS OF POLY (ε-CAPROLACTONE) AND METHYLACRYLATE GRAFTED STARCH FOR BIODEGRADABLE PLASTICS.
THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D.
119 pp. ISBN 974-583-514-5

Two different biodegradable polymers, poly (ε-caprolactone) (PCL) and methylacrylate grafted starch (Starch-g-PMA), were synthesized. The polymerization of ε-caprolactone was carried cut at 85°C, in the solution system, under nitrogen atmosphere, using triethylaluminum as the initiator. The concentration ratio of monomer and initiator was varied. The percentage yield of PCL was obtained as high as 98.76. The graft copolymerization of methylacrylate onto cassava starch was initiated by Ce(IV) ion. Several factors were examined in order to optimise the grafting yield and grafting efficiency. It was found that the highest grafting yield and grafting efficiency was achieved when the reaction mixture was composed of 3.5000 g of cassava starch, 0.7939 M methylacrylate, nitric acid $0.5 \times 10^{3}$ mole and 0.3500 g of triethylaluminum in 140 ml with 15 min addition time of the initiator at 45°C. The synthesized polymers, PCL, Starch-g-PMA, and their polymer blends with poly (vinyl chloride) and poly (vinyl acetate) were casted into films. The films were exposed to five fungi, Penicillium funiculosum, Aspergillus flavus, Aspergillus niger, Gliocladium virens, and Chaetomium globosum for 50 days. The results on biodegradability were quite promising. PCL and Starch-g-PMA were more easily biodegradable and the polymer blends of Starch-g-PMA seem to be degraded better than that of PCL.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา ปิโตรเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Supawan Tantayanon
ปีการศึกษา 2536 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

## ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his appreciation and gratitude to Asso. Prof. Dr. Supawan Tantayanon, his advisor, for her valuable guidance, supervision, discussion and financial support.

He would like to express his gratitude to Asso. Prof. Kanika Chantarasaard and Ms. Siriporn Klaothodsaporn at Department of Microbiology for their helpfulness on biodegradation study. This sincere gratitude is also extended to his ex-coadvisor, Dr.Prapaipit Chamsuksai, at Department of Chemistry for her supervision.

His sincere thanks are due to all his friends for their helpfulness and encouragement. Finally, he would like to thank his parents for their patience, support and encouragement over the many years he spent on study.

CONTENTS


page

ABSTRACT (IN THAI)..... iv

ABSTRACT (IN ENGLISH)..... v

ACKNOWLEDGEMENT..... vi

LIST OF TABLES..... xi

LIST OF FIGURES..... xiii

LIST OF SCHEMES..... xiv

CHAPTER I : INTRODUCTION..... 1

1.1 Plastic degradations..... 2

1.2 Study on polymer biodegradation..... 8

1.3 Applications of biodegradable plastics..... 12

1.4 The objectives of this research..... 13

CHAPTER II : THEORY..... 14

2.1 Ring-opening polymerization..... 14

2.2 Graft copolymerization..... 21

CHAPTER III : EXPERIMENTS AND RESULTS..... 32

3.1 Chemicals and apparatus..... 32

3.2 Procedure..... 35

CONTENTS (Continued)

Page

3.2.1 Synthesis of ∈ - caprolactone)

3.2.1.1 Synthesis of ethyl magnesium bromide..... 35

3.2.1.2 Synthesis of triethyl aluminum..... 36

3.2.1.3 Polymerization of ∈- caprolactone..... 37

3.2.2 Synthesis of methylacrylate grafted starch..... 40

3.2.2.1 Effect of variation of reaction volume..... 40

3.2.2.2 Effect of time-interval for the addition of initiator..... 46

3.2.2.3 Effect of variation of initiator..... 48

3.2.2.4 Effect of variation of monomer..... 51

3.2.2.5 Effect of amount of nitric acid..... 54

CONTENTS (Continued)

Page

3.2.2.6 Effect of variation of temperature..... 59

3.2.2.7 Comparative study of graft copolymerization of methylacrylate onto different starches..... 59

3.3 Characterization of the synthesized polymers..... 60

3.4 Preparation of cast films as sample specimens..... 66

3.5 Preliminary biodegradation study of polymer films..... 68

CHAPTER IV : DISCUSSIONS..... 77

4.1 Synthesis of poly (∈-caprolactone)..... 77

4.2 Graft copolymerization of methylacrylate onto starch..... 79

4.2.1 Effect of variation of the reaction volumes..... 79

CONTENTS (Continued)

Page

4.2.2 The time-intervals of the addition of the initiator ..... 82

4.2.3 Effect of variation of initiator..... 84

4.2.4 Effect of variation of monomer..... 87

4.2.5 Effect of the amount of nitric acid..... 89

4.2.6 Effect of variation of reaction temperature..... 92

4.2.7 Graft copolymerization of methylacrylate onto different starches..... 94

4.3 Preliminary biodegradation study of polymer films..... 95

CHAPTER V : CONCLUSIONS..... 97

REFERENCES..... 99

APPENDIX..... 109

VITA..... 119

# LIST OF TABLES


| | | page |
|---|---|---|
| 1 | Applications of biodegradable plastics..... | 12 |
| 2.1 | The temperature ranges for starch gelatinization..... | 25 |
| 3.1 | Conditions for synthesis of poly ($\epsilon$-caprolactone)..... | 38 |
| 3.2 | Results of $\epsilon$-caprolactone polymerizations..... | 39 |
| 3.3 | Effect of reaction volume..... | 43 |
| 3.4 | Grafting parameters of polymers in Table 3.3..... | 45 |
| 3.5 | Effect of time-intervals for the addition of initiator. | 47 |
| 3.6 | Grafting parameters of polymers in Table 3.5..... | 48 |
| 3.7 | Effect of variation of initiator..... | 49 |
| 3.8 | Grafting parameters of polymers in Table 3.7..... | 50 |
| 3.9 | Effect of variation of monomer..... | 52 |
| 3.10 | Grafting parameters of polymers in Table 3.9..... | 53 |
| 3.11 | Effect of amount of nitric acid..... | 55 |
| 3.12 | Grafting parameters of polymers in Table 3.11..... | 56 |
| 3.13 | Effect of variation of temperature..... | 57 |
| 3.14 | Grafting parameters of polymers in Table 3.13..... | 58 |
| 3.15 | Grafting parameters of polymethylacrylate graft onto different starches..... | 59 |
| 3.16 | Preparation of polymer films..... | 67 |
| 3.17 | The observed growth of Penicillium funiculosum on specimens..... | 70 |

## LIST OF TABLES( Continued)

page

3.18 The observed growth of Aspergillus flavus on specimens..... 71

3.19 The observed growth of Aspergillus niger on specimens. 72

3.20 The observed growth of Gliocladium virens..... 73

3.21 The observed growth of Chaetomium globosum..... 74

3.22 Percentage molecular weight loss..... 75

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# LIST OF FIGURES


page

3.1 Apparatus for preparing the Grignard reagent..... 36

3.2 A 'dry bag'..... 37

3.3 IR spectrum of poly (∈-caprolactone) ; KBr pellet..... 61

3.4 IR spectra of starch..... 62

3.5 $^{1}$H-NMR spectrum of poly (∈-caprolactone)..... 64

3.6 $^{13}$C-NMR spectrum of poly (∈-caprolactone)..... 64

3.7 A simple mold for casting polymers into films..... 66

4.1 Plot of grafting parameters against the reaction volumes..... 80

4.2 Effect of time-interval on grafting parameters..... 83

4.3 Effect of initiator amount on grafting parameters..... 85

4.4 Grafting parameters as functions of monomer concentrations..... 88

4.5 Effect of amount of nitric acid on grafting parameters. 90

4.6 Effect of temperature on grafting parameters..... 93

# LIST OF SCHEMES

page

2.1 The representation of graft copolymer ; (A) is the repeating unit of the main chain, (B) is of the side chain and (x) is the branch point..... 21

2.2 The structures of amylose and amylopectin..... 23

4.1 The procedure for synthesis of poly (∈-caprolactone).. 77

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย