การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่ม

นางสาวประนอม โททอง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-4784-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CASSAVA STARCH AND METHYL METHACRYLATE USING BENZOYL PEROXIDE AS AN INITIATOR

Miss Pranorm Thothong

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 2003

ISBN 974-17-4784-5

Thesis Title	Synthesis of Graft Copolymers of Cassava Starch and Methyl Methacrylate Using Benzoyl Peroxide as an Initiator
By	Miss Pranorm Thothong
Field of Study	Applied Polymer Science and Textile Technology
Thesis Advisor	Assistant Professor Vimolvan Pimpan, Ph.D.

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

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chauyjuljit)

.....Thesis Advisor
(Assistant Professor Vimolvan Pimpan, Ph.D.)

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

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประนอม โททอง : การสังเคราะห์กราฟโคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและเมทิลเมทาคริเลตโดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่ม. (SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CASSAVA STARCH AND METHYL METHACRYLATE USING BENZOYL PEROXIDE AS AN INITIATOR) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์, 89 หน้า. ISBN 974-17-4784-5.

กราฟโคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและเมทิลเมทาคริเลต สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบฟรีแรดิคอล โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่มในตัวกลางที่เป็นน้ำ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส การเกิดกราฟต์โคพอลิเมอร์สามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี และการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากการศึกษาถึงผลของปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อคุณลักษณะการกราฟต์พบว่า ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกราฟต์คือ เมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังและเมทิลเมทาคริเลตอย่างละ 5 กรัม เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.1 กรัม และเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 3 ชั่วโมง โดยภาวะนี้ให้กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีค่าเปอร์เซ็นต์แอดออน 25.00 เปอร์เซ็นต์ การดำเนินไปของปฏิกิริยา 81.40 เปอร์เซ็นต์ การเกิดโฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต 54.30 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ 45.70 เปอร์เซ็นต์ สัดส่วนการกราฟต์ 37.20 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณผลิตผล 95.54 เปอร์เซ็นต์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต ประนอม โททอง

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2546

4472318023 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD : cassava starch/ graft copolymer/ poly(methyl methacrylate)/ benzoyl peroxide

PRANORM THOTHONG : SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF CASSAVA STARCH AND METHYL METHACRYLATE USING BENZOYL PEROXIDE AS AN INITIATOR. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. VIMOLVAN PIMPAN, Ph.D. 89 pp. ISBN 974-17-4784-5.

Graft copolymers of cassava starch and methyl methacrylate were synthesized by free radical polymerization using benzoyl peroxide as an initiator in aqueous medium at 80°C. The formation of graft copolymers was confirmed by analyzing the obtained products with Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), gel permeation chromatography (GPC), and scanning electron microscopy (SEM). The effects of the amount of cassava starch, the amount of MMA monomer, the amount of benzoyl peroxide, and the reaction time on grafting characteristics were studied. It was found that the optimum condition for grafting was obtained when 5 g of cassava starch, 5 g of methyl methacrylate, 0.1 g of benzoyl peroxide, and the reaction time of 3 hours were used. This condition provided a graft copolymer having 25.00 percent add-on, 81.40 percent monomer conversion, 54.30 percent homopoly(methyl methacrylate) formed, 45.70 percent grafting efficiency, 37.20 percent grafting ratio, and 95.54 percent yield.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department Materials Science — Student's signature PRANORM THOTHONG
Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology — Advisor's signature Vimolvan Pimpan
Academic year 2003

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her deep gratitude to her thesis advisor, Assistant Professor Dr.Vimolvan Pimpan for her valuable attention, suggestions, assistance, and encouragement throughout this research as well as for her kindly reviewing this manuscript, moreover, for her motivation, understanding, and chances giving to the author. Without her, this research could not be complete.

The author also would like to extend her respectfully gratitude to Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit, Associate Professor Paiparn Santisuk, and Associate Professor Onusa Saravari for their kindly participation as thesis committee and for their valuable comments, suggestions, and time to read this thesis.

The author sincerely thanks to Thai Wah Co., Ltd. for providing cassava starch and Sumipex (Thailand) Co., Ltd. for providing methyl methacrylate monomer.

Thanks go towards staffs at National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC) for their assistance in SEM and GPC analysis.

The author wishes to extend her heartfelt gratefulness and appreciation to all lecturers and staffs at the Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University. Their kindness will be impressed so far.

Special thanks to all her friends and everyone whose names are not mentioned here for their friendship, love, assistance, motivation, and also inspiration. These are much valuable and meant a lot to her.

Finally, and the most of all, the author would like to express her appreciation to her family for their unconditionally love, moral support, and understanding in the author self. Her family impresses in her mind always and forever.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (THAI) iv

ABSTRACT (ENGLISH) v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xi

CHAPTER I INTRODUCTION 1

CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW 3

2.1 Starch **3**

2.1.1 Chemical Structure of Starch 3

2.1.1.1 Amylose 4

2.1.1.2 Amylopectin 5

2.1.2 Cassava starch 6

2.2 Poly(methyl methacrylate) **9**

2.3 Graft Copolymerization **11**

2.3.1 Principles of Graft Copolymerization 11

2.3.2 Synthesis of Starch Graft Copolymer 12

2.3.2.1 Irradiation Initiation 14

2.3.2.2 Chemical Initiation 18

2.3.3 Grafting of PMMA onto Various Polymers 30

CHAPTER III EXPERIMENT 32

3.1 Materials **32**

3.1.1 Cassava Starch 32

3.1.2 Chemicals 32

3.2 Synthesis of PMMA reference **33**

CONTENTS (cont.)

Page

3.3 Preparation of Graft Copolymers **34**

3.3.1 Graft Copolymerization 35

3.3.2 Solvent Extraction of HomoPMMA 36

3.3.3 Acid Hydrolysis of Graft Copolymer 37

3.4 Investigation of the Effects of Reaction Parameters **38**

3.4.1 Amount of Initiator 38

3.4.2 Amounts of Reactants 38

3.4.3 Reaction Time 38

3.5 Determination of Grafting Characteristics **39**

3.5.1 Percent Yield 39

3.5.2 Percent Monomer Conversion 39

3.5.3 Percent Homopolymer Formation 39

3.5.4 Percent Grafting Efficiency 40

3.5.5 Percent Grafting Ratio 40

3.5.6 Percent Add-on 40

3.6 Characterizations of the Graft Copolymers and Their Components **41**

3.6.1 Chemical Structural Analysis 41

3.6.2 Molecular Weight Determination 41

3.6.3 Morphological Study 43

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION **44**

4.1 Mechanism and Products of Graft Copolymerization **44**

4.2 Chemical Structural Analysis **48**

4.3 Morphological Study **49**

4.4 Effects of Reaction Parameters on Grafting Characteristics **53**

4.4.1 Effects of Reaction Parameters on Percent Yield 53

4.4.2 Effects of Reaction Parameters on Percent Monomer Conversion 54

CONTENTS (cont.)

Page

4.4.3 Effects of Reaction Parameters on Percent Homopolymer Formation 56

4.4.4 Effects of Reaction Parameters on Percent Grafting Efficiency 57

4.4.5 Effects of Reaction Parameters on Percent Grafting Ratio 58

4.4.6 Effects of Reaction Parameters on Percent Add-on 59

4.5 Molecular Weight Determination 60

4.6 Determination of Grafting Frequency 62

CHAPTER V CONCLUSIONS 63

REFERENCES 64

APPENDICES 68

Appendix A 69

Appendix B 79

BIOGRAPHY 89

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table		Page
2.1	Chemical compositions and general properties of cassava starch	8
2.2	Typical applications of poly(methyl methacrylate)	10
4.1	$\bar{M}w$, $\bar{M}n$, and PDI of GPC samples	61
4.2	Grafting frequencies of grafted PMMA	62

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure **Page**

2.1 Linear structure of amylose 4
2.2 Branched structure of amylopectin 5
2.3 Schematic structure of graft copolymer 11
2.4 Schematic representation of starch graft copolymer 12
2.5 Initiation of graft copolymerization by ceric ion 20
2.6 Dissociation of benzoyl peroxide 27
2.7 Overall dissociation reactions of benzoyl peroxide 28
3.1 Preparation process of cassava starch-*g*-PMMA 34
3.2 Graft copolymerization apparatus 35
3.3 Soxhlet extraction apparatus 36
3.4 Acid hydrolysis apparatus 37
3.5 Fourier transform infrared spectrophotometer 41
3.6 Gel permeation chromatograph 42
3.7 Scanning electron microscope 43
4.1 Product obtained from graft copolymerization 46
4.2 Starch-*g*-PMMA after Soxhlet extraction 46
4.3 HomoPMMA removed by Soxhlet extraction 47
4.4 Grafted PMMA obtained from acid hydrolysis 47
4.5 FT-IR spectra of cassava starch (a), PMMA reference (b), starch-*g*-PMMA copolymer before and after Soxhlet extraction (c and d), homoPMMA (e), and grafted PMMA (f) 49
4.6 SEM photomicrograph of cassava starch granules 50
4.7 SEM photomicrograph of starch-*g*-PMMA copolymer before Soxhlet extraction 50
4.8 SEM photomicrograph of starch-*g*-PMMA copolymer after Soxhlet extraction 51
4.9 SEM photomicrograph of homoPMMA 51
4.10 SEM photomicrograph of grafted PMMA 52

LIST OF FIGURES (cont.)

Figure **Page**

4.11 Effects of reaction parameters on percent yield 54
4.12 Effects of reaction parameters on percent monomer conversion 55
4.13 Effects of reaction parameters on percent homopolymer formation 56
4.14 Effects of reaction parameters on percent grafting efficiency 57
4.15 Effects of reaction parameters on percent grafting ratio 58
4.16 Effects of reaction parameters on percent add-on 59

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย