การเกิดโพลิเมอร์แบบต่อของกรดอะคริลิกบนแป้งมันสำปะหลังโดยการเริ่มปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดแอสคอร์บิก

นายชัยรัตน์ วิวัฒน์วรพันธ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2535

ISBN 974-581-560-8

Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Cassava Starch By Hydrogen Peroxide-Ascorbic Acid Initiation

MR. CHAIRAT WIWATWARRAPAN

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Polymer Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1992

ISBN 974-581-560-8

Thesis Title	Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Cassava Starch By Hydrogen Peroxide-Ascorbic Initiation.
By	Mr. Chairat Wiwatwarrapan
Department	Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, 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 Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Pattarapan Prasassarakich
..... Chairman
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

Suda Kiatkamjornwong
..... Thesis Advisor
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

Jariya Boonjawat
..... Member
(Associate Professor Jariya Boonjawat, Ph.D.)

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

C005013 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORDS : ACRYLIC ACID/ASCORBIC ACID/CASSAVA STARCH / HSPAA/HYDROGEN PEROXIDE
CHAIRAT WIWATWARRAPAN: GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID ONTO CASSAVA STARCH BY HYDROGEN PEROXIDE-ASCORBIC ACID INITIATION. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., 197 pp., ISBN 974-581-560-8

Native cassava starch was chemically modified into starch-g-PAAs under a grafting copolymerization of AA onto the polysaccharide backbone via H_2O_2-ascorbic acid initiation method. Prior to the grafting reaction, starch was gelatinized at 80°C. The parameters studied were [AA]=1.47-4.42 M, $[H_2O_2]$=0.0553-0.3322 M, and the reaction temperatures in range of 35-65°C. The starch-g-PAA copolymer was subsequently saponified with a 25% aqueous solution of KOH at room temperature to convert the carboxylic groups into carboxylate groups. Infrared spectrophotometer was used as a tool to follow up the extent of grafting and saponification. The saponified starch-g-PAA copolymer was then characterized in terms of weight average molecular weight of grafted PAA by GPC.

Water absorption of the newly synthesized saponified starch-g-PAA copolymer was carried out in deionized distilled water, and the solutions of NaCl, $MgCl_2$, KCl, $K_3PO_4.3H_2O$, NH_4Cl, and $(NH_4)_2HPO_4$ at various ionic strength. The water absorption capacity in deionized distilled water ranged from 19 to 234 times their original dried weight. The hydrolyzed starch-g-PAA perpared with 2.95 M AA, 0.2217 M H_2O_2, and 35°C gave the maximum water absorption. Water absorption capacity in saline solutions decreased dramatically with increasing the salt concentrations (or ionic strength). Water retention in sand by mixing it with the grafted copolymer at concentrations of 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0% showed a linear relationship in which water retention increased with increasing the amount of absorbent added.

ภาควิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ชัยรัตน์ วิวัฒน์วรรพงษ์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สุดา เกียรติ์กมลวงศ์
ปีการศึกษา 2534 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม —

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ชัยรัตน์ วิวัฒน์วรพันธ์: การเกิดโพลิเมอร์แบบต่อของกรดอะคริลิกบนแป้งมันสำปะหลังโดยการเริ่มปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดแอสคอร์บิก (GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACID ONTO CASSAVA STARCH BY HYDROGEN PEROXIDE-ASCORBIC ACID INITIATION) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 197 หน้า. ISBN 974-581-560-8

แป้งมันสำปะหลังได้รับการดัดแปลงทางเคมีให้เป็นแป้งที่กราฟต์ด้วยโพลิอะคริลิกโดยทำปฏิกิริยากราฟต์โคโพลิเมอไรเซชันของกรดอะคริลิกในโครงสร้างหลักของโพลิแซคคาไรด์ โดยผ่านกลไกการเริ่มปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดแอสคอร์บิก โดยทำให้แป้งมีสภาพคล้ายแป้งเปียกที่ 80 ° ซ. ก่อนที่จะทำปฏิกิริยากราฟทิง ตัวแปรที่ศึกษาคือความเข้มข้นกรดอะคริลิก, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ระหว่าง 1.47-4.42, 0.0553-0.3322 โมลต่อลิตรตามลำดับ และอุณหภูมิในการกราฟทิง 35-65 ° ซ. นำผลิตภัณฑ์โคโพลิเมอร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาสะพอนิไฟด้วยสารละลายที่มีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์อยู่ร้อยละ 25 ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นผลให้หมู่คาร์บอกซิลิกเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอซิเลต ปริมาณการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคโพลิเมอร์ และสะพอนิไฟติดตามโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโคโพลิเมอร์ได้กระทำในรูปของการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนักโดยเครื่อง GPC.

ได้ทำการทดสอบการดูดน้ำของสารนี้ในน้ำกลั่น สารละลายของ NaCl, $MgCl_2$, $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$, KCl, NH_4Cl และ $(NH_4)_2HPO_4$ พบว่าการดูดน้ำในน้ำบริสุทธิ์มีค่าอยู่ในช่วง 19 ถึง 234 กรัมต่อกรัมของน้ำหนักแห้งสารนี้ สารดูดน้ำที่เตรียมจากกรดอะคริลิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 2.95 และ 0.2217 โมลต่อลิตรตามลำดับ และอุณหภูมิในการกราฟทิงที่ 35 ° ซ. มีการดูดน้ำมากที่สุด ความสามารถในการดูดน้ำลดลงอย่างมากในสารละลายเกลือ ความสามารถในการอมน้ำของสารนี้ในทรายทำได้โดยผสมสารนี้ความเข้มข้นร้อยละ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 โดยน้ำหนักกับทราย ความสามารถในการอมน้ำมีความสัมพันธ์เชิงเส้นและเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของสารดูดน้ำมากขึ้น

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี - โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ชัยรัตน์ วิวัฒน์วรพันธ์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา สุดา เกียรติกำจรวงศ์

ปีการศึกษา 2534 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express his deep gratitude and appreciation to his advisor, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, for her kindly assistance, guidance, and encouragements to the author throughout the course of this research.

He also wishes to thank his thesis committee: Associate Professor Dr. Pattarapan Prasasarakich, Associate Professor Dr. Jariya Boonjawat and Dr. Amnard Sittattrakul for their comments and suggestions.

Appreciations are also expressed to the Department of Materials Science for providing the facility in laboratory, equipment, and some chemicals, Department of Marine Science for distilled water used in the experiment, and to also the Graduate School of Chulalonkorn University and the Petroluem and Petrochemical College for the partial financial aids.

Last but certainly not least, he would like to extend his appreciations to his parents, brothers and sisters, who have given their encouragement and love throughout his study for the Masters degree.

CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

Table PAGE

Table PAGE

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

FIGURE PAGE

FIGURE PAGE

FIGURE PAGE

FIGURE PAGE

FIGURE PAGE

ABBREVIATIONS

AA	acrylic acid
AGU	anhydroglucose unit
AN	acrylonitrile
BU	bushel unit
CAN	ceric ammonium nitrate
Ce^{+4}	cerium (IV) ion
Ce(IV)	cerium ion
Cl^{-}	chloride ion
cm^{3}	centimetre cubic
cm^{-1}	unit of wavenumber
Co-60	cobalt-60
Cs-137	cesium-137
Cu^{+2}	copper (II) ion
C=N	nitrile group
C=O	corbonyl group
DHA	dehydroascorbic acid
DMF	N,N-dimethylformamide
dm^{3}	decimetre cubic
D.P.	degree of polymerization
eV	electrovolt
f	initiator efficiency
Fe^{+3}	iron (III) ion
Fe^{+2}	iron (II) ion
FT-IR	Fourier Transform Infrared

g	gram
-g-	-graft-
GPC	gel permeation chromatography
G.E.	grafting efficiency
hrs	hours
HPLC	high performance liquid chromatography
HSPAN	hydrolyzed starch-g-polyacrylonitrile
HWAP	high water absorbing polymer
[I]	initiator concentration
I	ionic strength
J	joule
K	degree kelvin
K^+	potassium ion
k_d	initiator dissociation rate constant
k_p	propagation rate constant
k_t	termination rate constant
kcal	kilocalorie
l	liquid
M	molarity
m	metre
MEHQ	monomethyl ether of hydroquinone
microns	micrometres
min	minute
MA	methyl acrylate

Mn^{+3}	manganese (III) ion
M.W.	molecular weight
M_v	viscosity average molecular weight
PAA	poly(acrylic acid)
PAN	polyacrylonitrile
ppm	parts per million
PS	polysaccharide
$PS^{\cdot}$	polysaccharide radical
RH	relative humidity
$R^{\cdot}$	radical
R_p	rate of propagation
s	second
S-PAN	starch-polyacrylonitrile
t_R	retention time
THF	tetrahydrofuran
V^{+5}	vanadium (V) ion
V_e	elution volume
WRV	water retention value
w/v	weight by volume
w/w	weight by weight
°ซ.	องศาเซลเซียส
°C	degrees Celsius
%	per cent
<	less than
>	more than
α	alpha
γ	gamma

μm	micrometre
ν	kinetic chain length
Chem. Tech.	Chemical Technology
Eur. Polym. J	European Polymers Journal
Makromol. Chem.	Makromolekulare Chemie
J. Dent. Res.	Journal of Dental Research
J. Natl. Res. Council Thailand	Journal of the National Research Council of Thailand
J. Polym. Sci. A	Jounal of Polymer Science, part A
J. Polym. Sci. C	Jounal of Polymer Science, Part C
J. Appl. Polym. Sci.	Jounal Applied Polymer Science
J. Macromol. Sci. Chem.	Jounal of Macromolecular Science and Chemistry
J. Sci. Res. Chula. Univ.	Journal of Science Research, chulalongkorn University
Polym.	Polymer
Polym. Bull.	Polymer Bullatin
Polym. lett.	Polymer letter