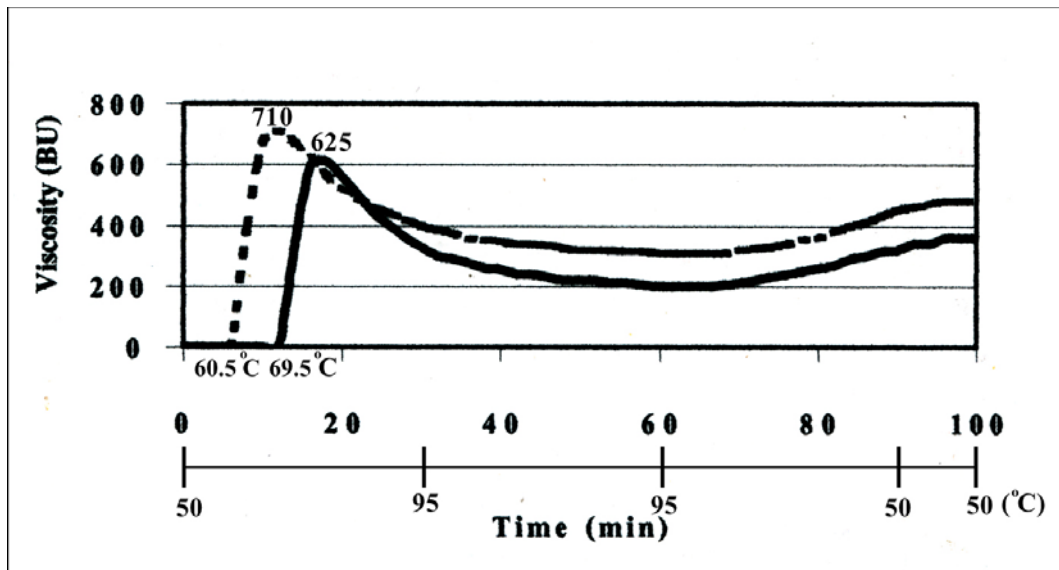


ตารางที่ 4.10 ลักษณะบราเวนเดอร์ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลที่ดีกรีการแทนที่ต่างๆ

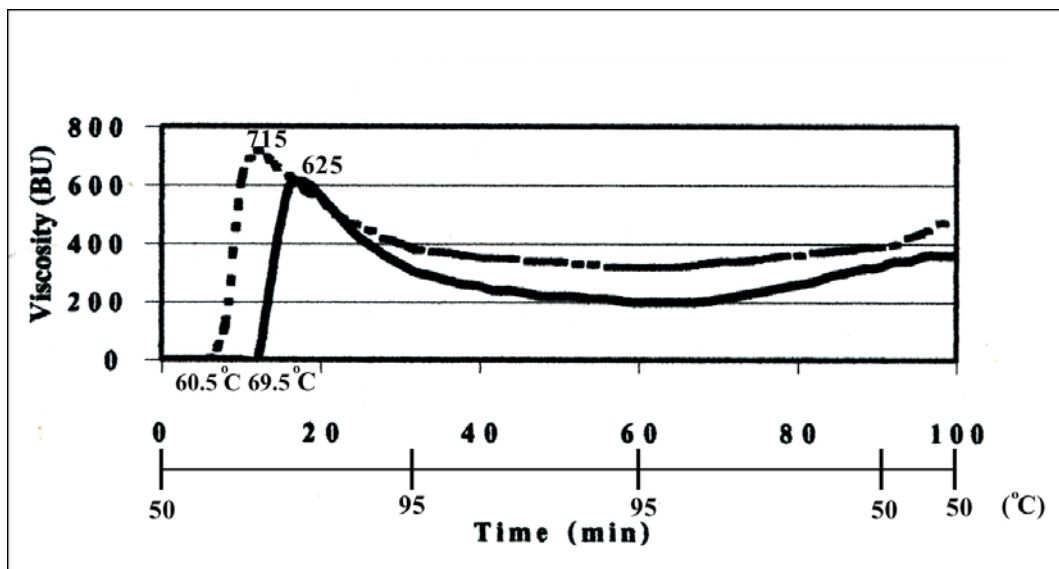
ตัวอย่าง	อุณหภูมิการเกิด เจล (องศาเซลเซียส)	ความหนืด สูงสุด (ปียู)	ความหนืดที่ อุณหภูมิ 95 องศา เซลเซียส (ปียู)	ความหนืดที่ อุณหภูมิ 95 องศา เซลเซียส 30 นาที (ปียู)	ความหนืดที่ อุณหภูมิ 50 องศา เซลเซียส (ปียู)
แป้งมันสำปะหลัง ธรรมชาติ	69.5	625	330	200	320
DS=0.0664	60.5	710	400	310	450
DS=0.0752	60.5	715	400	320	390
DS=0.0927	59.0	720	420	340	490
DS=0.1013	54.5	730	390	320	520
DS=0.2130	54.0	650	315	255	380

จากตารางที่ 4.10 (DS 0.0664, 0.0752, 0.0927 และ 0.1013) และรูป 4.10-4.13 แสดงให้เห็นว่า แป้งไฮดรอกซีโพรพิลมีความหนืดสูงกว่าแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลมีขนาดโมเลกุลใหญ่ เมื่อเข้าไปแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลของแป้งทำให้โครงสร้างโมเลกุลของแป้งสูญเสียไป พันธะไฮโดรเจนที่จับกันภายในโมเลกุลบางส่วนแตกออก ทำให้น้ำเข้าจับกับเม็ดแป้งได้ง่าย มีผลทำให้ความหนืดสูงขึ้น และพบว่าแรงยึดเกาะ (cohesive force) ของโมเลกุลแป้งยังคงมีอยู่ทำให้เม็ดแป้งบวมตัวในลักษณะที่คงความเป็นเม็ดแป้ง (granule) ได้ แต่เมื่อแป้งไฮดรอกซีโพรพิลมีดีกรีการแทนที่สูงขึ้นอีก (DS 0.2130, รูป 4.14) พบว่าความหนืดของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลลดลง เนื่องจากแป้งมีหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลอยู่มากจนโมเลกุลของแป้งมีแรงยึดเกาะน้อยลงจนไม่สามารถคงลักษณะของความเป็นเม็ดแป้งได้ พันธะต่างๆภายในโมเลกุลถูกทำลายหมด มีผลทำให้ความหนืดลดลง ซึ่งรายงานวิจัยลักษณะนี้เคยถูกรายงานไว้โดย Pal (13)



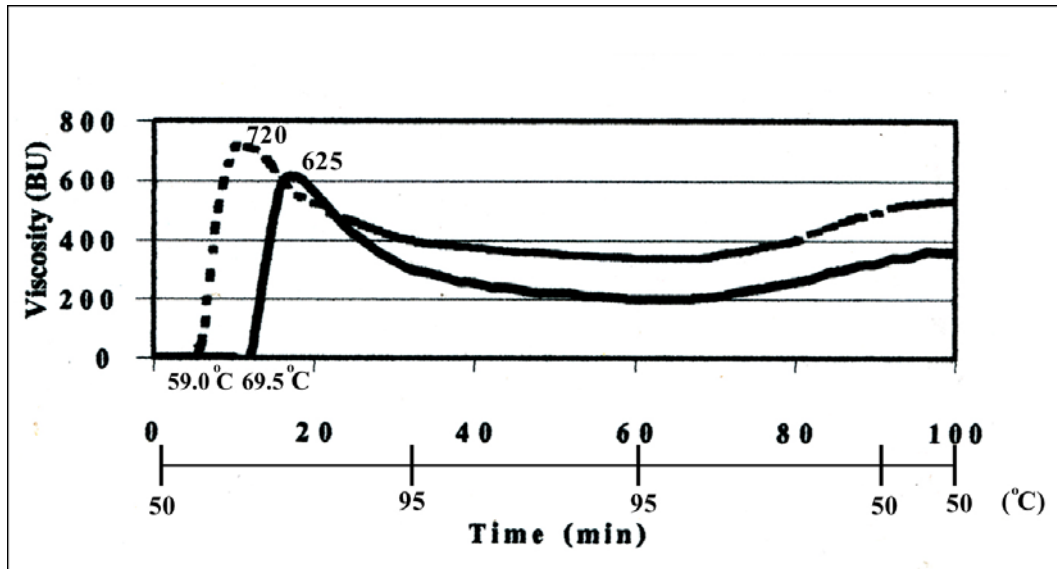
รูปที่ 4.10 บราเมนเดอร์ วิสโคกราฟ ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ (1.5 องศาเซลเซียสต่อนาที)

— แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ แป้งไฮดรอกซีโพรพิล (DS 0.0664)



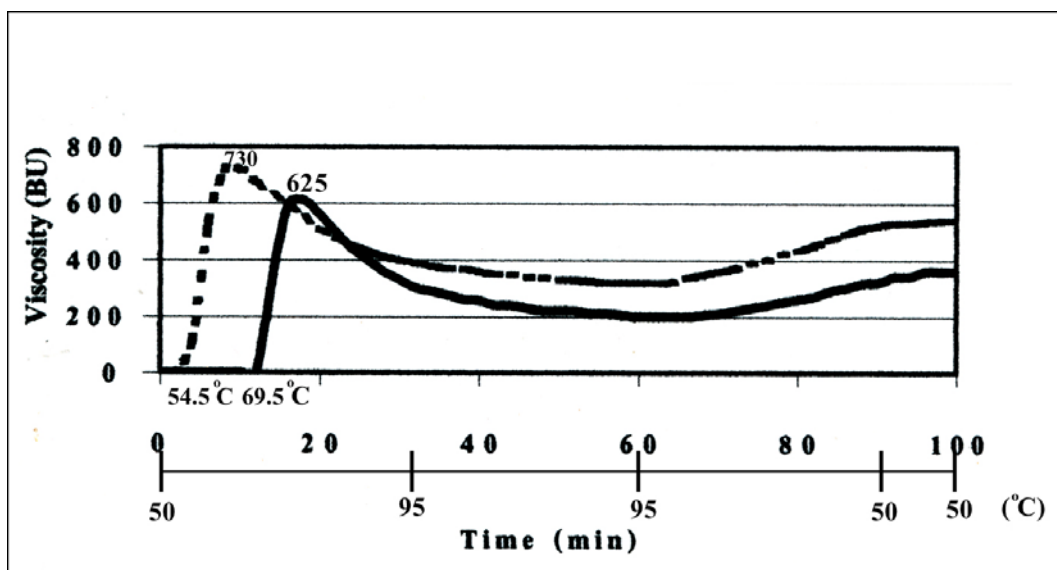
รูปที่ 4.11 บราเมนเดอร์ วิสโคกราฟ ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ (1.5 องศาเซลเซียสต่อนาที)

— แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ แป้งไฮดรอกซีโพรพิล (DS 0.0752)



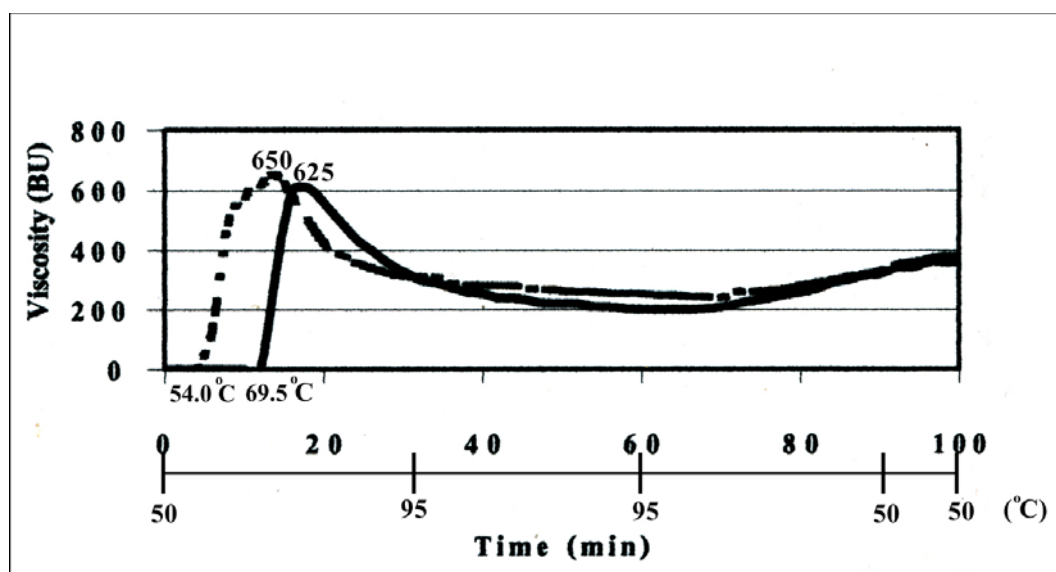
รูปที่ 4.12 บราเวนเดอร์ วิสโคกราฟ ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ (1.5 องศาเซลเซียสต่อนาที)

— แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ แป้งไฮดรอกซีโพรพิล (DS 0.0927)



รูปที่ 4.13 บราเวนเดอร์ วิสโคกราฟ ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ (1.5 องศาเซลเซียสต่อนาที)

— แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ แป้งไฮดรอกซีโพรพิล (DS 0.1013)



รูปที่ 4.14 บราเวนเดอร์ วิสโคกราฟ ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลัง
ธรรมชาติ (1.5 องศาเซลเซียสต่อนาที)
— แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ แป้งไฮดรอกซีโพรพิล (DS 0.2130)

เมื่อให้ความร้อนกับแป้งไฮดรอกซีโพรพิลต่อจนถึงอุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส พบว่าความหนืดลดลงอีก เนื่องจากเม็ดแป้งถูกทำลายและแตกออก ทำให้โมเลกุลเล็กๆของอะไมโลสและอะไมโลเพคตินหลุดออกมา ความหนืดจึงลดลง และเมื่อทำให้แป้งมีอุณหภูมิลดลงจนถึง 50 องศาเซลเซียส ความหนืดของแป้งเพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของอะไมโลสซึ่งเป็นโซ่ตรงมีแนวโน้มที่จะกลับมาจัดเรียงตัวใหม่ทำให้ความหนืดของแป้งเพิ่มขึ้น

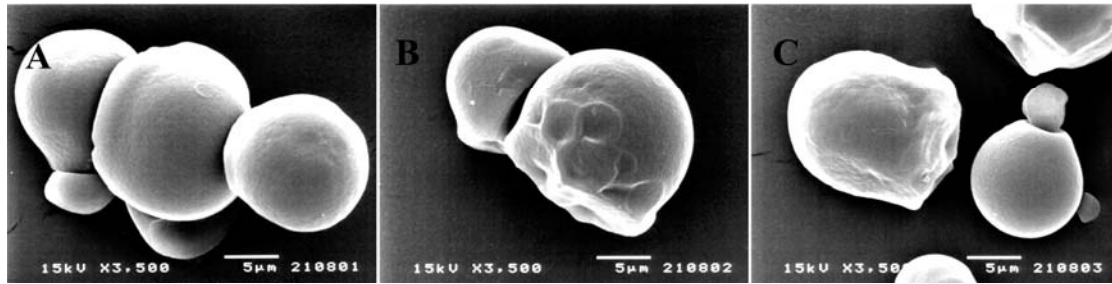
ดังนั้นแป้งมันสำปะหลังเมื่อผ่านการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีโพรพิเลชันจะทำให้อุณหภูมิการเกิดเจลลดลง และความหนืดของแป้งเพิ่มขึ้น เนื่องจากลักษณะที่ขบจับกับน้ำของหมู่ไฮดรอกซีโพรพิล และพบว่าบราเวนเดอร์ วิสโคอะไมโลกราฟเป็นอีกวิธีที่ช่วยยืนยันดัชนีการแทนที่ที่วิเคราะห์ได้จากวิธีอื่นๆ

4.11.2 ความชื้น

แป้งไฮดรอกซีโพรพิลที่ได้จากงานวิจัยในครั้งนี้มีความชื้นอยู่ระหว่างร้อยละ 12-17 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง ซึ่งอาจเนื่องมาจากลักษณะทางกายภาพของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลที่มีอัตราการพอง (swelling power) เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการทำไฮดรอกซีโพรพิเลชัน

4.11.3 ลักษณะเม็ดแป้ง

ตรวจสอบลักษณะของเม็ดแป้งโดยใช้ เอสอีเอ็ม (SEM) ซึ่งลักษณะเม็ดแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติและเม็ดแป้งไฮดรอกซีโพรพิลแสดงไว้ดังรูป 4.15 พบว่าขนาด พื้นผิว และ รูปร่างของเม็ดแป้งยังคงไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติผ่านการดัดแปรโดยวิธีไฮดรอกซีโพรพิลเลชัน ซึ่งสรุปได้ว่าการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีโพรพิลเลชันไม่เป็นการทำลายเม็ดแป้งแต่อย่างใด



รูปที่ 4.15 เอสอีเอ็มของเม็ดแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ (A), เม็ดแป้งไฮดรอกซีโพรพิล : สังกะหรณ์ใน
 ตัวกลางที่เป็นน้ำ (B) และเม็ดแป้งไฮดรอกซีโพรพิล : สังกะหรณ์ใน
 ตัวกลางที่เป็นสารละลายเอทานอล (C)

บทที่ 5

สรุปผล

ปัจจัยหลักที่มีผลต่ออัตราการแทนที่ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิล คือ ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ ส่วนปัจจัยที่สำคัญรองลงมาคือ ปริมาณอุณหภูมิที่เพิ่มและอุณหภูมิ แต่ปัจจัยเหล่านี้มีผลโดยตรงต่อการเกิดเจลของแป้งไฮดรอกซีโพรพิล อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีโพรพิลเลชันเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งแป้งไฮดรอกซีโพรพิลไม่เกิดเจลขึ้นที่อุณหภูมินี้ ปริมาณน้ำที่มีอยู่ในระบบที่ทำปฏิกิริยามีผลต่อการเกิดเจลของแป้งเช่นเดียวกัน ในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์แป้งไฮดรอกซีโพรพิลได้ด้วยการแทนที่เฉลี่ยสูงสุดเท่ากับ 0.2057 เมื่อใช้สารละลายเอทานอลร้อยละ 70 เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา เมื่อนำแป้งไฮดรอกซีโพรพิลที่มีอัตราการแทนที่สูงสุดในงานวิจัยนี้ (0.2130) ไปคำนวณหาอัตราการแทนที่โดยใช้โปรตอน เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโทรสโกปี พบว่าได้ค่าอัตราการแทนที่สูงและให้ผลที่แม่นยำมากกว่าวิธีแคลอรีเมตริก อีกทั้งโปรตอน เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโทรสโกปียังเป็นวิธีที่รวดเร็วและไม่ยุ่งยาก สมบัติทางกายภาพของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลขึ้นอยู่กับอัตราการแทนที่ เมื่ออัตราการแทนที่ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลสูงขึ้น อุณหภูมิการเกิดเจลจะลดลงและความหนืดของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลจะเพิ่มขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาไฮดรอกซีโพรพิลเลชันของแป้งมันสำปะหลังเป็นวิธีการหนึ่งในการดัดแปรทางเคมีของแป้งมันสำปะหลังให้มีสมบัติที่เหมาะสมจะนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมหลายๆประเภทที่ต้องการใช้แป้งมันสำปะหลังที่มีสมบัติพิเศษสำหรับงานแต่ละชนิด

เอกสารอ้างอิง

1. Casava and Starch Technology Research Unit. Cassava and Starch Technology Information[online].(2000). Available from: <http://www.cassava.org/thai/detail.htm> [2002, January14]
2. International Starch Institute. Cassava Starch/Tapioca Starch[online]. (1999). Available from:<http://www.home3.inet.tele.dk/starch/isi/starch/cassava.htm>[2002, January14]
3. Wurzburg, O.B. Modified Starches Properties: Properties and Uses. Florida:CRC Press, Inc., 1987.
4. Whistler, R.L., BeMiller, J.N. and Paschall, E.F. Starch Chemistry and Technology. New York: Academic Press, Inc., 1984.
5. Radley, J.A. Examination and Analysis of Starch and Starch Products. London: Applied Science Publishers Ltd., 1976.
6. Blanshard, J.M.V. and Mitchell, J.R. Polysaccharides in Food. Greenwood: Butterworth & Co (Publishers) Ltd., 1979.
7. Whistler, R. and Daniel, J.R. Food Chemistry. New York: Marcel Dekker, Inc., 1984.
8. Araullo, E.V., Nestel, B. and Campbell, M. Cassava Processing and Storage. Bangkok: Int. Develop. Res. Centre, 1974.
9. Johnson, D.P., “Spectrophotometric determination of the hydroxypropyl group in starch ether” Anal.Chem. 1969:41, 859-860.
10. Pal, J.; Singhal, R.S.; and Kulkarni, P.R., “A comparative account of conditions of synthesis of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch” Carbohydrate Polymers. 2000:43, 155-162.
11. Liu, H.; Ramsden, L.; and Corke, H. “Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated ae, wx and normal maize starch” Carbohydrate Polymers. 1999:40, 175-182.
12. Kavitha, R.; and BeMiller, J.N. “Characterization of hydroxypropylated potato starch” Carbohydrate Polymers. 1998:37, 115-121.

13. Pal, J.; Singhal, R.S.; and Kulkarni, P.R. "Physicochemical properties of hydroxypropylated derivative from corn and amaranth starch" Carbohydrate Polymers. 2002:48, 49-53.
14. Shi, X.; and BeMiller, J.N. "Effect of sulfate and citrate salts on derivatization of amylose and amylopectin during hydroxypropylation of corn starch" Carbohydrate Polymers. 2000:43, 333-336.
15. Richardson, S.; Nilsson, G.S.; Bergquist, K.E.; Gorton, L.; and Mischnick, P. "Characterisation of the substituent distribution in hydroxypropylated potato amylopectin starch. Carbohydrate Research. 2000:328, 365-373.
16. Graaf, R.A.; Lammers, G.; Janssen, L.P.B.M.; and Beenackers, A.A.C.M. "Quantitative analysis of chemically modified starches by ¹H-NMR spectroscopy" Starch/Starke. 1995:47, 469-475.
17. Bae, S.O.; and Lim, S.T. "Physical properties of extruded strands of hydroxypropylated normal and high-amylose corn starch" Starch/Starke. 1998:75, 449-454.
18. Wang, J., "Process and method for hydroxyalkylation of starch and hydroxyalkyl starch prepared accordingly" U.S.Patent 6,051,700, (2000).
19. Eastman, J.E., "Granular starch ethers having reduced pasting temperature" U.S.Patent 4,452,978, (1984).
20. Jarowenko, W., "Method of preparing hydroxypropylated starch derivatives" U.S.Patent 4,112,222, (1978).
21. Hegenbart, S. Understanding Starch Functionality. Illinois: Week Publishing Co., 1996.
22. Bircan, C.; Barringer, S.A. "Salt-starch interactions as evidenced by viscosity and dielectric property measurements" J. of Food Science. 1998:63, 983- 986.
23. Ragheb, A.A.; El-Thalouth, I.A.; Tawfik, S. "Gelatinization of thermally treated starch mixed with sodium hydroxide in the solid state" Starch/Starke. 1996:48, 57-64.

24. Choi, Y.J.; Lim, S.T.; Im, S.S. "Preparation of hydroxypropylated corn starch at high degrees of substitution in aqueous alcohol and pasting properties of the starch" Food and Biotechnology. 1997:6, 118-125.

ภาคผนวก

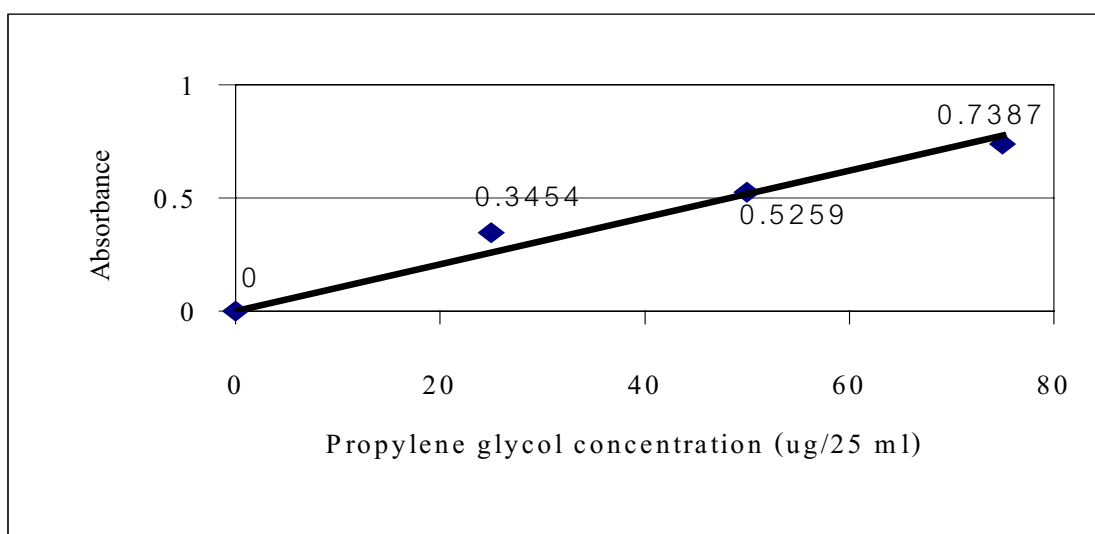
ภาคผนวก ก.

กราฟมาตรฐานสำหรับคำนวณหาค่าดีกรีการแทนที่

ตารางที่ ก. ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตรสำหรับกราฟมาตรฐาน

ความเข้มข้นของโพรพิลีนไกลคอล (ไมโครกรัมต่อ 25 มิลลิลิตร)	ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance)
25	0.3454
50	0.5259
75	0.7387

* การวัดค่าการดูดกลืนแสงทำโดยเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ



รูปที่ ก. กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโพรพิลีนไกลคอลและค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร

จากรูป ก. จะเห็นได้ว่ากราฟมาตรฐานเป็นกราฟเส้นตรง จึงสามารถหาสมการสำหรับคำนวณความเข้มข้นของโพรพิลีนไกลคอลจากค่าการดูดกลืนแสงได้ดังสมการ ก.

$$y = 0.0104x + c \quad (\text{ก.1})$$

ซึ่ง y = ค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 590 นาโนเมตร
 x = ความเข้มข้นของโพรพิลีนไกลคอล (ไมโครกรัมต่อ 25 มิลลิตร)
 $c = 0$

ภาคผนวก ข.

การคำนวณหาดีกรีการแทนที่

จากกราฟมาตรฐานสามารถทราบความเข้มข้นของโพรพิลีนไกลคอลได้ โดย 1 หมู่ของไฮดรอกซีโพรพิลจะให้โพรพิลีนไกลคอล 1 หมู่ ซึ่งจะสามารถนำไปคำนวณหาดีกรีการแทนที่ (DS) ได้จากสมการที่ ข.1

$$DS = \frac{162W}{100M - (M-1)W} \quad (\text{ข.1})$$

ซึ่ง W = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของหมู่แทนที่

M = น้ำหนักโมเลกุลของโมโนเมอร์ที่เป็นหมู่แทนที่

โดยค่า M จะเท่ากับน้ำหนักโมเลกุลของโพรพิลีนออกไซด์ในแง่ไฮดรอกซีโพรพิล ซึ่งเท่ากับ 58 กรัมต่อโมล ดังนั้นสมการสำหรับหาดีกรีการแทนที่ในแง่ไฮดรอกซีโพรพิลจะเปลี่ยนเป็นสมการที่ ข.2

$$DS = \frac{162W}{5800 - 57W} \quad (\text{ข.2})$$

ภาคผนวก ค.

ผลของปริมาณโซเดียมซัลเฟตต่อดัชนีการแทนที่

ตารางที่ ค. ผลของโซเดียมซัลเฟตต่อดัชนีการแทนที่

ครั้งที่	โซเดียมซัลเฟต (ร้อยละโดย น้ำหนักแห้ง)	น้ำหนัก แป้ง (กรัม)	ครั้งที่	ค่าการดูด กลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
1	8	0.1005	1	0.2174	0.0458	0.0475 ± 0.0031
			2	0.2478	0.0524	
			3	0.2056	0.0433	
2	8	0.1003	1	0.2301	0.0486	
			2	0.2078	0.0439	
			3	0.2278	0.0482	
3	8	0.0993	1	0.2357	0.0504	
			2	0.2140	0.0457	
			3	0.2318	0.0495	
1	12	0.0992	1	0.2416	0.0517	0.0549 ± 0.0034
			2	0.2850	0.0612	
			3	0.2428	0.0520	
2	12	0.1004	1	0.2660	0.0563	
			2	0.2550	0.0540	
			3	0.2414	0.0510	
3	12	0.1000	1	0.2531	0.0538	
			2	0.2750	0.0585	
			3	0.2597	0.0552	

ครั้งที่	โซเดียมซัลเฟต (ร้อยละโดย น้ำหนักแห้ง)	น้ำหนัก แป้ง (กรัม)	ครั้งที่	ค่าการดูด กลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
1	15	0.0992	1	0.2807	0.0601	0.0664 $\pm$ 0.0055
			2	0.3297	0.0710	
			3	0.3246	0.0699	
2	15	0.0993	1	0.3143	0.0676	
			2	0.2822	0.0605	
			3	0.3212	0.0691	
3	15	0.0997	1	0.3219	0.0689	
			2	0.3391	0.0727	
			3	0.2701	0.0576	

ภาคผนวก ง.

ผลของปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อประสิทธิภาพแทนที่

ตารางที่ ง. ผลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อประสิทธิภาพแทนที่

ครั้งที่	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนักเบ้งแห้ง)	น้ำหนักเบ้ง (กรัม)	ครั้งที่	ค่าการดูดกลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
1	0.5	0.1046	1	0.1768	0.0357	0.0308 ± 0.0067
			2	0.1832	0.0370	
			3	0.1681	0.0339	
2	0.5	0.1012	1	0.1517	0.0316	
			2	0.1066	0.0221	
			3	0.1957	0.0409	
3	0.5	0.0998	1	0.1345	0.0284	
			2	0.1133	0.0239	
			3	0.1121	0.0236	
1	1.0	0.0992	1	0.2807	0.0602	0.0664 ± 0.0055
			2	0.3297	0.0710	
			3	0.03246	0.0699	
2	1.0	0.0993	1	0.3143	0.0676	
			2	0.2822	0.0605	
			3	0.3212	0.0691	
3	1.0	0.0997	1	0.3219	0.0689	
			2	0.3391	0.0727	
			3	0.2701	0.0576	

ครั้งที่	โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนักเบ้งแห้ง)	น้ำหนักเบ้ง (กรัม)	ครั้งที่	ค่าการดูดกลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
----------	---	--------------------	----------	------------------	----	-----------

	น้ำหนักแป้ง แห้ง)					
1	1.5	0.0999	1	0.3674	0.0788	0.0752 ± 0.0038
			2	0.3480	0.0745	
			3	0.3499	0.0749	
2	1.5	0.0991	1	0.3204	0.0690	
			2	0.3364	0.0726	
			3	0.3723	0.0805	
3	1.5	0.0999	1	0.3480	0.0745	
			2	0.3383	0.0724	
			3	0.3713	0.0797	

ภาคผนวก จ.

ผลของความเข้มข้นของโพรพิลีนออกไซด์ต่อดัชนีการแทนที่

ตารางที่ จ. ผลของความเข้มข้นของโพรพิลีนออกไซด์ต่อดัชนีการแทนที่

ครั้งที่	โพรพิลีน ออกไซด์ (ร้อยละโดย น้ำหนักแห้ง)	น้ำหนัก แป้ง (กรัม)	ครั้งที่	ค่าการดูด กลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
1	5	0.0987	1	0.2974	0.0642	0.0548 ± 0.0049
			2	0.2640	0.0569	
			3	0.2454	0.0548	
2	5	0.0997	1	0.2675	0.0571	
			2	0.2456	0.0523	
			3	0.2370	0.0504	
3	5	0.0990	1	0.2723	0.0585	
			2	0.2290	0.0491	
			3	0.2342	0.0502	
1	7	0.0999	1	0.3674	0.0788	0.0752 ± 0.0038
			2	0.3480	0.0745	
			3	0.3499	0.0749	
2	7	0.0991	1	0.3204	0.0690	
			2	0.3364	0.0726	
			3	0.3723	0.0805	
3	7	0.0999	1	0.3480	0.0745	
			2	0.3383	0.0724	
			3	0.3713	0.0797	

ครั้งที่	โพรพิลีน ออกไซด์	น้ำหนัก แป้ง	ครั้งที่	ค่าการดูด กลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
----------	---------------------	-----------------	----------	----------------------	----	-----------

	(ร้อยละโดย น้ำหนักแป้งแห้ง)	(กรัม)				
1	9	0.1006	1	0.4550	0.0975	0.1013 $\pm$ 0.0044
			2	0.4924	0.1058	
			3	0.4638	0.0995	
2	9	0.1009	1	0.4365	0.0931	
			2	0.4729	0.1012	
			3	0.4705	0.1007	
3	9	0.1004	1	0.4986	0.1075	
			2	0.4810	0.1035	
			3	0.4798	0.1033	

ภาคผนวก ฉ.

ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อดีกรีการแทนที่

ตารางที่ ๑. ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อดีกรีการแทนที่

ครั้งที่	เวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนัก แป้ง (กรัม)	ครั้งที่	ค่าการดูด กลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
1	6	0.1006	1	0.2506	0.0529	0.0493 $\pm$ 0.0048
			2	0.2414	0.0509	
			3	0.2726	0.0576	
2	6	0.0999	1	0.2495	0.0530	
			2	0.2076	0.0440	
			3	0.2314	0.0491	
3	6	0.0998	1	0.2157	0.0457	
			2	0.2008	0.0425	
			3	0.2221	0.0477	
1	12	0.0998	1	0.4271	0.0910	0.0927 $\pm$ 0.0037
			2	0.4421	0.0894	
			3	0.4600	0.0926	
2	12	0.1002	1	0.4598	0.0992	
			2	0.4332	0.0955	
			3	0.4315	0.0929	
3	12	0.0997	1	0.4303	0.0863	
			2	0.4570	0.0938	
			3	0.4559	0.0936	

ครั้งที่	เวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนัก แป้ง	ครั้งที่	ค่าการดูด กลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
----------	-------------------	-----------------	----------	----------------------	----	-----------

		(กรัม)				
1	18	0.1000	1	0.4728	0.1021	0.1023 $\pm$ 0.0037
			2	0.4759	0.1028	
			3	0.5021	0.1087	
2	18	0.1004	1	0.4759	0.1024	
			2	0.4486	0.0963	
			3	0.4791	0.1031	
3	18	0.0997	1	0.4761	0.1000	
			2	0.5047	0.1062	
			3	0.4723	0.0991	
1	20	0.1012	1	0.4610	0.0983	0.1018 $\pm$ 0.0019
			2	0.4723	0.1008	
			3	0.4695	0.1001	
2	20	0.0999	1	0.4781	0.1033	
			2	0.4832	0.1044	
			3	0.4684	0.1011	
3	20	0.1001	1	0.4711	0.1016	
			2	0.4801	0.1036	
			3	0.4765	0.1028	
1	24	0.1006	1	0.4550	0.0975	0.1013 $\pm$ 0.0044
			2	0.4924	0.1058	
			3	0.4638	0.0995	
2	24	0.1009	1	0.4365	0.0931	
			2	0.4729	0.1012	
			3	0.4705	0.1007	
3	24	0.1004	1	0.4986	0.1075	
			2	0.4810	0.1035	
			3	0.4798	0.1033	

ภาคผนวก ข.

ผลของอุณหภูมิต่อดีกรีการแทนที่

ตารางที่ ข. ผลของอุณหภูมิต่อดีกรีการแทนที่

ครั้งที่	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	น้ำหนัก แป้ง (กรัม)	ครั้งที่	ค่าการดูด กลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
1	30	0.0999	1	0.1934	0.0409	0.0408 ± 0.0016
			2	0.1846	0.0391	
			3	0.1900	0.0402	
2	30	0.0998	1	0.1847	0.0391	
			2	0.2051	0.0435	
			3	0.1911	0.0405	
3	30	0.1050	1	0.1991	0.0401	
			2	0.2005	0.0404	
			3	0.2151	0.0434	
1	40	0.0998	1	0.4271	0.0910	0.0927 ± 0.0037
			2	0.4421	0.0894	
			3	0.4600	0.0926	
2	40	0.1002	1	0.4598	0.0992	
			2	0.4332	0.0955	
			3	0.4315	0.0929	
3	40	0.0997	1	0.4303	0.0863	
			2	0.4570	0.0938	
			3	0.4559	0.0936	

ครั้งที่	อุณหภูมิ	น้ำหนัก	ครั้งที่	ค่าการดูด	DS	DS เฉลี่ย
----------	----------	---------	----------	-----------	----	-----------

	(องศา เซลเซียส)	แป้ง (กรัม)	ที่	กลืนแสง		
1	45	0.1000	1	0.4612	0.0949	0.0948 ± 0.0029
			2	0.4468	0.0930	
			3	0.4742	0.0998	
2	45	0.0996	1	0.4130	0.0892	
			2	0.4410	0.0954	
			3	0.4295	0.0928	
3	45	0.1014	1	0.4513	0.0959	
			2	0.4487	0.0954	
			3	0.4554	0.0968	

ภาคผนวก ข.

ผลของความเข้มข้นของเอทานอลต่อดีกรีการแทนที่

ตารางที่ ข. ผลของปริมาณของเอทานอลต่อดีกรีการแทนที่

ครั้งที่	เอทานอลต่อน้ำ	น้ำหนัก แป้ง (กรัม)	ครั้งที่	ค่าการดูดกลืนแสง	DS	DS เฉลี่ย
1	30:70	0.0999	1	0.2451	0.0521	0.0522 $\pm$ 0.0031
			2	0.2725	0.0586	
			3	0.2461	0.0523	
2	30:70	0.1004	1	0.2313	0.0489	
			2	0.2412	0.0509	
			3	0.2550	0.0539	
3	30:70	0.1019	1	0.2432	0.0507	
			2	0.2590	0.0539	
			3	0.2330	0.0485	
1	70:30	0.1000	1	0.4700	0.1015	0.1003 $\pm$ 0.0029
			2	0.4421	0.0953	
			3	0.4583	0.0989	
2	70:30	0.0998	1	0.4702	0.1018	
			2	0.4694	0.1016	
			3	0.4508	0.0974	
3	70:30	0.1001	1	0.4593	0.0991	
			2	0.4777	0.1032	
			3	0.4815	0.1041	

ภาคผนวก ณ.

การคำนวณหาดีกรีการแทนที่จากโปรตอน เอ็นเอ็มอาร์ สเปกตรัม

ดีกรีการแทนที่สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีคของหมู่เมทิลในหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลและพื้นที่ใต้พีคของอีควทอเรียลโปรตอนของหน่วยแอนไฮโดรกลูโคสของแป้ง ซึ่งคำนวณได้จากสมการ ฅ.

$$DS = \frac{I_{HP}}{3I_{AGU}} \quad (ฅ.)$$

โดย I_{HP} = พื้นที่ใต้พีคของหมู่เมทิลจากหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลของแป้ง

I_{AGU} = พื้นที่ใต้พีคของอีควทอเรียลโปรตอนจากหน่วยแอนไฮโดรกลูโคสของแป้ง

ภาคผนวก ฅ.

สมบัติทางกายภาพของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลที่ดัดการแทนที่ต่างๆ

ตารางที่ ๑. สมบัติทางกายภาพของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลที่ดัดการแทนที่ต่างๆ

สภาวะที่ทำปฏิกิริยา	DS	T _{Gel} (องศา เซลเซียส)	ความ หนืด สูงสุด (ปี๊)	ความชื้น	ความขาว
Native Tapioca Starch	-	69.5	625	13.98	93.6
Na ₂ SO ₄ 8%, NaOH 1.0%, PO 7%, t24hrs, T40°C	0.0485	65.0	610	15.73	91.1
Na ₂ SO ₄ 12%, NaOH 1.0%, PO 7%, t24hrs, T40°C	0.0558	60.5	730	17.34	91.4
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.0%, PO 7%, t24hrs, T40°C	0.0670	60.5	710	14.46	93.0
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 0.5%, PO 7%, t24hrs, T40°C	0.0355	64.3	570	14.48	92.1
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.0%, PO 7%, t24hrs, T40°C	0.0670	60.5	710	14.46	93.0
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 7%, t24hrs, T40°C	0.0761	60.5	715	16.25	94.0
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 5%, t24hrs, T40°C	0.0586	62.0	555	13.46	92.1
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 7%, t24hrs, T40°C	0.0761	60.5	715	16.25	94.0
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 9%, t24hrs, T40°C	0.1048	54.5	730	12.87	93.2
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 9%, t6hrs, T40°C	0.0538	65.0	645	14.39	91.1
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 9%, t12hrs, T40°C	0.0959	59.0	720	14.93	90.6
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 9%, t18hrs, T40°C	0.1018	60.5	670	16.29	91.7
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 9%, t24hrs, T40°C	0.1048	54.5	730	12.87	93.2
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 9%, t12hrs, T30°C	0.0413	62.8	750	14.50	91.0
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 9%, t12hrs, T40°C	0.0959	59.0	720	14.93	90.6
Na ₂ SO ₄ 15%, NaOH 1.5%, PO 9%, t12hrs, T45°C	0.0959	59.0	710	15.20	93.2

* Na₂SO₄ = โซเดียมซัลเฟต, NaOH = โซเดียมไฮดรอกไซด์, PO = โพรพิลีนออกไซด์, t = เวลาในการทำปฏิกิริยา, T = อุณหภูมิ และ EtOH = เอทานอล

ผลที่ได้รับตลอดโครงการ

ได้กำหนดการทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีโพรพิเลชันที่สภาวะปฏิกิริยาต่างๆ โดยเปลี่ยนปัจจัยที่สำคัญหลายอย่าง และสามารถตรวจสอบผลิตภัณฑ์ด้วยการหาค่าดัชนีการแทนที่ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิล

ตารางสรุปสภาวะที่เหมาะสมเปรียบเทียบกับสภาวะเริ่มต้นในการทำไฮดรอกซีโพรพิเลชัน

ปัจจัย	สภาวะเริ่มต้น	ตัวกลางเป็นน้ำ	ตัวกลางเป็นเอทานอลในน้ำ	สภาวะที่ให้ดัชนีการแทนที่สูงสุด
ความเข้มข้นของแป้งมันสำปะหลัง	40 %	40%	40%	40%
โซเดียมซัลเฟต	-	15%	-	-
โซเดียมไฮดรอกไซด์	1.0%	1.5%	1.5%	2.0%
โพรพิลีนออกไซด์	7%	9%	9%	15%
อุณหภูมิ	40°C	40°C	40°C	45°C
เวลา	24 ช.ม.	12 ช.ม.	12 ช.ม.	24 ช.ม.
ดัชนีการแทนที่	0.0588	0.0927	0.1003	0.2057
เปอร์เซ็นต์ผลผลิตปฏิกิริยา	30.07%	36.88%	39.90%	49.10%

% = ร้อยละ โดยน้ำหนักแป้งแห้ง

จากสภาวะเบื้องต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยาไฮดรอกซีโพรพิเลชันจนถึงสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์แป้งไฮดรอกซีโพรพิลให้มีดัชนีการแทนที่สูง พบว่าดัชนีการแทนที่เพิ่มขึ้นจาก 0.0588 เป็น 0.2057 และเปอร์เซ็นต์ผลผลิตปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจากสภาวะเบื้องต้นถึง 19.03 เปอร์เซ็นต์ และแป้งไฮดรอกซีโพรพิลที่ได้ยังคงลักษณะความเป็นเม็ดอยู่ ไม่เกิดเจลขึ้น และมีอุณหภูมิการเกิดเจลลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังที่ยังไม่ผ่านการดัดแปร

บทความสำหรับการเผยแพร่

(ในงานประชุมทางวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 27 (วทท. 27))

การตรวจสอบเบื้องต้นการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซีโพรพิลบนหน่วยแอนไฮโดรกลูโคสของแป้งมันสำปะหลัง

PRELIMINARY INVESTIGATION ON THE HYDROXYPROPYL SUBSTITUTION ON ANHYDROGLUCOSE UNIT OF TAPIOCA STARCH

พิมพ์อร บัวจรัส¹, วีรวัฒน์ เลิศวนวัฒนา² และ ศุภวรรณ ตันตยานนท์^{3*}

Pimorn Buachamas¹, Werawat Lertwanawatana², Supawan Tantayanon^{3*}

¹Program of Petrochemistry and Polymer Science, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand; ²Siam Modified Starch Co., Ltd., Patumthani 12140, Thailand; ^{3*}Functional Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand; e-mail address : supawan.t@chula.ac.th

บทคัดย่อ : ไฮดรอกซีโพรพิลเลชันของแป้งมันสำปะหลังทำได้โดยการทำปฏิกิริยากับโพรพิลีนออกไซด์โดยมีโซเดียมซัลเฟตและโซเดียมไฮดรอกไซด์อยู่ในปฏิกิริยา ปริมาณโซเดียมซัลเฟต โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ถูกเปลี่ยนแปลง ดัชนีการแทนที่ได้ถูกตรวจสอบด้วยวิธีคอลอริเมทรี จากนั้นจึงตรวจสอบโดยใช้ โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีโดยดูสัญญาณของโปรตอนของหมู่เมทิลในหมู่ไฮดรอกซีโพรพิล พบว่าวิธีการทั้ง 2 วิธีให้ดัชนีการแทนที่ที่สอดคล้องกัน

Abstract: Hydroxypropylation of tapioca starch was carried out by reacting with propylene oxide in the presence of sodium sulfate and sodium hydroxide. The quantity of sodium sulfate, sodium hydroxide and propylene oxide were varied. The degree of substitution (DS) was firstly determined by colourimetric method. Then the determination was performed by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy monitoring at the signal of the methyl protons in the hydroxypropyl groups. It was found that both methods gave the degree of substitution in correlation with each others.

Methodology: Native tapioca starch (100 g.) was suspended in 132 ml. of distilled water at 40°C with vigorous agitation. Sodium sulfate 8 or 12% by weight of dry starch was added. After the salt was completely dissolved, aqueous sodium hydroxide 0.5 or 1.5% by weight of dry starch was added dropwise. Then propylene oxide 5 or 9% by weight of dry starch was slowly added. The reaction mixture was stirred at 40°C for 24 hrs. After that, the reaction mixture was neutralized with 1:1 hydrochloric acid and filtered. The modified starch was thoroughly washed with water and then dried at 50°C for 6 hrs. The degree of substitution of hydroxypropylated starches was analysed by colourimetry [1] and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy [2].

Results, Discussion, and Conclusion: The results indicated that when the quantity of sodium sulfate, sodium hydroxide and propylene oxide increased, the degree of substitution would increase. The formation as well as the evaluation of the degree of substitution of the hydroxypropylated starch is obviously revealed by the doublet of methyl protons of hydroxypropyl groups at δ 9.75 as shown in Figure 1.

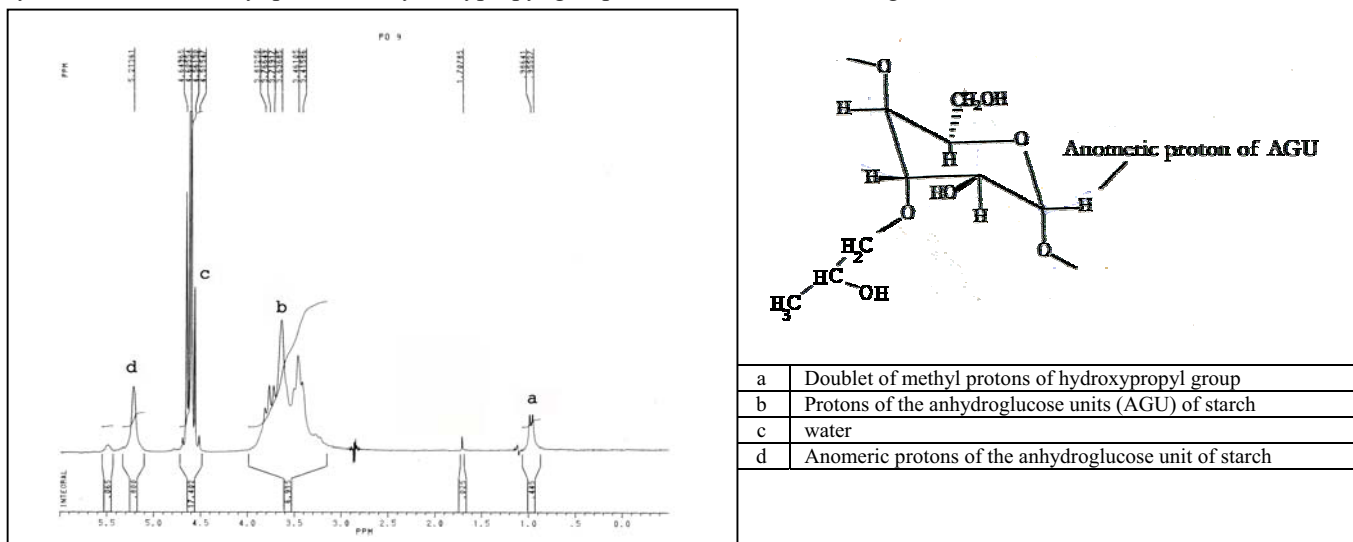


Figure 1 ¹H-NMR spectrum of hydroxypropylated starch in D₂O

Acknowledgement: The financial support of this research was granted by Industrial Research Associate Support Program of The Thailand Research Fund and Siam Modified starch was acknowledged.

References: (1) Johnson, D.P. (1969) *Anal. Chem.* **29**, 859-860.
(2) Richardson, S., Nilsson, G.S., Bergquist, K., Gorton, L. and Mischnick, P. (2000) *Carbohydrate Research* **328**, 365-373.

Keywords : hydroxypropylation, tapioca starch, degree of substitution