



**การใช้ Diglycerol, Pentaerythritol และอนุพันธ์ในการเป็นสาร Plasticizer ของเทอร์โมพลาสติกที่
เตรียมจากแป้ง**

โดย

นายพงศ์พล เอกบุตร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

**การใช้ Diglycerol, Pentaerythritol และอนุพันธ์ในการเป็นสาร Plasticizer ของเทอร์โมพลาสติกที่
เตรียมจากแป้ง**

**โดย
นายพงศ์พล เอกบุตร**

**วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2552
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร**

**THE USE OF DIGLYCEROL, PENTAERYTHRITOL, AND THEIR DERIVATIVES AS A
PLASTICIZER FOR THERMOPLASTIC STARCH**

By

Pongpol Ekabutr

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF ENGINEERING

Department of Materials Science and Engineering

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2009

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “ การใช้ Diglycerol, Pentaerythritol และอนุพันธ์ในการเป็นสาร Plasticizer ของเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากแป้ง ” เสนอ โดย นายพงศ์พล เอกบุตร เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ชินะดังกูร)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

อาจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ศศิประภา รัตนคติถ ญ ภูเก็ต)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)

...../...../.....

50402216 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : เทอร์โมพลาสติกสตาarch/พลาสติกไฮเซอร/พอลิโออล/กรดปาล์มมติก

พงศ์พล เอกบุตร : การใช้ Diglycerol, Pentaerythritol และอนุพันธ์ในการเป็นสาร Plasticizer ของเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากแป้ง. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส. 99 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพลาสติกไฮเซอรผสมระหว่าง glycerol และอนุพันธ์ของ pentaerythritol (PTT0), α - α -diglycerol(AADG0) ถูกนำมาใช้ในการเตรียม thermoplastic starch ในการสังเคราะห์พลาสติกไฮเซอรที่ประกอบไปด้วยหมู่ hydroxyl และสายโซ่อะลิฟาติกยาว ทำได้ โดยการนำ pentaerythritol และ α - α -diglycerol มาทำปฏิกิริยา esterification กับ palmitoyl chloride ในอัตราส่วนโดยโมลของ pentaerythritol : palmitoyl chloride เท่ากับ 1 : 1 (PTT1) และ 1 : 2 (PTT2) และ α - α -diglycerol : palmitoyl chloride เท่ากับ 1 : 1 (AADG1) และ 1 : 2 (AADG2) จากนั้นพลาสติกไฮเซอรที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ ester linkage ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค FTIR และ C^{13} NMR ตามลำดับ ในกระบวนการ plasticization จะนำแป้งและพลาสติกไฮเซอรผสมมา ผสมรวมกันด้วยเครื่องบดผสมแบบภายใน สมบัติเชิงกลและพฤติกรรมการเกิด retrogradation ของชิ้นงาน thermoplastic starch จะศึกษาโดยใช้เครื่อง dynamic mechanical analyzer, tensile testing machine, impact testing machine และ X-ray diffractometer ตามลำดับ จากผลการทดลอง พบว่าค่า Young's modulus และ tensile strength จะมีค่าสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการใช้พลาสติกไฮเซอรที่สามารถเกิด Hydrogen bond กับโมเลกุลของแป้งได้มากและผลของการเกิด antiplasticization effect ในชิ้นงานอีกด้วย ปริมาณการใช้พลาสติกไฮเซอรที่เหมาะสม คือ ที่ 20% ของพลาสติกไฮเซอรผสม แต่ถ้าหากใช้มากเกินไปจะทำให้เกิดการแยกเฟสในชิ้นงาน นอกจากนี้ TPS ที่ใช้ อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ในสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ความสามารถในการดูดความชื้น ของชิ้นงานลดลง เนื่องจากมีโครงสร้างที่เป็น hydrophobic ในโมเลกุลและส่วนที่เป็น aliphatic chain จะป้องกันไม่ให้โมเลกุลของแป้งกลับมาสร้างพันธะไฮโดรเจนจนเกิด recrystalline (retrogradation) ได้อีกด้วย

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2552
ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

50402216 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORDS : THERMOPLASTIC STARCH/ PLASTICIZER/ PENTAERYTHRITOL/
DIGLYCEROL/PALMITIC ACID

PONGPOL EKABUTR : THE USE OF DIGLYCEROL, PENTAERYTHRITOL, AND
THEIR DERIVATIVES AS A PLASTICIZER FOR THERMOPLASTIC STARCH. THESIS ADVISOR
: WANCHAI LERDWIJITJARUD, Ph.D. 99 pp.

In present work, a mixture of glycerol and derivatives of pentaerythritol (PTT0) and α - α -diglycerol(AADG0) are used as a plasticizer for preparing a thermoplastic starch (TPS). A plasticizer containing both hydroxyl groups and long aliphatic chain was synthesized by esterification reaction between pentaerythritol and α - α -diglycerol with palmitoyl chloride in different mole ratios, i.e. 1:1 mol (PTT1 or AADG1) and 1:2 mol (PTT2 or AADG2). The esterification reaction was investigated by using Fourier Transform Infrared (FTIR) and C^{13} Nuclear Magnetic Resonance (C^{13} NMR) spectroscopy. The starch and a mixed plasticizer were blended in an internal mixer. The mechanical properties and retrogradation behavior of thermoplastic starch were studied by dynamic mechanical analyzer, tensile testing machine, impact testing machine, and X-ray diffractometer (XRD). The factors of the improvement of tensile strength and Young's modulus are hydrogen bonding between plasticizer and starch molecule and antiplasticization effect. Using PTT0/AADG0 20% of mixed plasticizer shows the highest Young's modulus and tensile strength. However using in the higher content tends to phase separation occur. TPS using higher content of PTT0 and AADG0 derivatives in a mixed plasticizer showed lower moisture adsorption due to a long aliphatic chain (hydrophobic part) of PTT0 and AADG0 derivatives that also can prevent starch molecule to form hydrogen bond and recrystalline again (retrogradation).

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณทุนการศึกษาและทุนสนับสนุนจากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากรและศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภายใต้โครงการพัฒนานักศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

ความสำเร็จในการทำงานวิจัยนี้ได้รับความช่วยเหลือและคำแนะนำชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหางานวิจัย จากอาจารย์ทั้งสองท่าน คือ อาจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัสและอาจารย์ ดร. อำนาจ สิทธิตระกูล ทำให้ผู้วิจัยสามารถแก้ปัญหาผ่านไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่ได้ให้คำแนะนำอบรมสั่งสอนข้าพเจ้าตั้งแต่เด็กจนปัจจุบัน

ขอขอบพระคุณพี่พินิจ เจียนระลึกและพี่ ๆ ทุกคนที่ทำงานใน ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ที่ให้ความสะดวกในการทำงานวิจัยและขอขอบคุณบริษัทเมทเธอร์-โทเลโด (ประเทศไทย) ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือในการทดสอบ DMA และ DSC ที่อุณหภูมิต่ำ ขอขอบคุณเพื่อนๆ ที่คอยให้คำปรึกษา คอยให้ความสนุกสนานในห้องพักวิจัยและคอยให้กำลังใจข้าพเจ้าตลอดระยะเวลาที่ผ่านมา

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณพ่อและแม่ ที่คอยให้กำลังใจข้าพเจ้าตลอดทั้งชีวิต คอยดูแลข้าพเจ้าอย่างดีที่สุดและพี่น้องในครอบครัวที่คอยเป็นกำลังใจให้เสมอมา

สารบัญ

บทที่		หน้า
	บทคัดย่อภาษาไทย	ง
	บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
	กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
	สารบัญตาราง	ฎ
	สารบัญภาพ	ฏ
บทที่		
1	บทนำ.....	1
	ความเป็นมาของปัญหา.....	1
	วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
	แนวคิดของงานวิจัย	2
	ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย	3
	ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย	4
	ผลที่คาดว่าจะได้รับ	4
2	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
	เคมีและสมบัติของแป้ง.....	5
	อะไมโลส	6
	อะไมโลเพคติน	6
	โครงสร้างของเม็ดแป้ง	7
	การเกิดเจลาติโนเซชัน	8
	การคืนตัวของแป้ง (retrogradation).....	9
	การใช้แป้งในอุตสาหกรรมอื่นๆ.....	9
	การเตรียมเทอร์โมพลาสติกจากแป้ง.....	10
	สมบัติทั่วไปของเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากแป้ง.....	11
	การปรับปรุงสมบัติเชิงกล	12
	การปรับปรุงสมบัติความว่องไวต่อความชื้น.....	13
	งานวิจัยเกี่ยวกับการใช้พลาสติกไฮเซออร์ชนิดต่างๆในการเตรียมแป้ง.....	13
	การใช้พลาสติกไฮเซออร์เพียงชนิดเดียว	13

บทที่	หน้า
การใช้พลาสติกไฮเซอร้ประเภทสาร polyol.....	14
การใช้พลาสติกไฮเซอร้ร่วมกันมากกว่าสองชนิดขึ้นไป.....	14
การสังเคราะห์สารจากการทำปฏิกิริยา esterification ของสาร polyol และ fatty acid	15
3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	16
เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ	16
เครื่องมือใช้ในการวิเคราะห์	16
สารเคมี	17
ดัชนีอักษรย่อ	17
ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย	18
การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0.....	18
การเตรียมสารเคมี	18
การทำปฏิกิริยา esterification ระหว่าง polyol และ palmitoyl chloride	18
การสังเคราะห์ PTT1	19
การสังเคราะห์ PTT2	19
การสังเคราะห์ AADG1	19
การสังเคราะห์ AADG2	19
การหาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์	20
กระบวนการผสมและการขึ้นรูปชิ้นงาน	21
การเตรียมส่วนผสม	21
การคำนวณปริมาณของส่วนผสมในสูตร	21
การผสมส่วนผสมด้วยเครื่อง internal mixer	22
การขึ้นรูปชิ้นงานเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล	23
การพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบสมบัติต่างๆ	24
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารอนุพันธ์ ของ PTT0/AADG0	24
การทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน	25

บทที่	หน้า
การทดสอบ dynamic mechanical analyzing	26
การศึกษาปริมาณการดูดความชื้นของชิ้นงาน	26
การศึกษาความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง พลาสติกไซเซอรกับโมเลกุลแป้ง.....	27
การวิเคราะห์หาปริมาณผลึกและรูปแบบของผลึกในชิ้นงาน	27
การวิเคราะห์ค่าเฉลี่ยจากผลการทดลองด้วยสถิติ One way ANOVA test	29
การวิเคราะห์สมบัติทางสัณฐานวิทยา.....	29
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	30
การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ pentaerythritol และ alpha-alpha-diglycerol กับ palmitoyl chloride ผ่านปฏิกิริยา esterification โดยใช้ 5% NBS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	30
การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier transform Infrared spectroscopy (FTIR)	32
PTT0, PTT1 และ PTT2	32
AADG0, AADG1 และ AADG2	33
การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค C ¹³ Nuclear magnetic resonance spectroscopy (C ¹³ NMR).....	36
PTT0 และ AADG0	36
PTT1 และ PTT2.....	38
AADG1	39
AADG2	40
การหาจุดหลอมเหลวของสารอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0.....	43
การศึกษาการผสมแป้งกับพลาสติกไซเซอร	46
ลักษณะของชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูป.....	54
การศึกษาความเสถียรทางความร้อนและความแข็งแรงของ พันธะไฮโดรเจน ระหว่าง พลาสติกไซเซอร กับโมเลกุลของแป้ง	56

บทที่	หน้า
การศึกษาสมบัติพฤติกรรมการดูดความชื้นของชิ้นงาน	61
การศึกษาสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน	65
การศึกษาสมบัติความต้านทานต่อการดึงยืด (tensile properties) ของชิ้นงานแต่ละสูตรก่อนและหลังเก็บไว้ใน	
ความชื้นสัมพัทธ์ 53% เป็นเวลา 15 วัน	66
สมบัติความต้านทานต่อการดึงยืด (tensile properties) ของชิ้นงานก่อนสัมผัสความชื้น	67
สมบัติความต้านทานต่อการดึงยืด (tensile properties) ของชิ้นงานหลังสัมผัสความชื้น	
สัมพัทธ์ 53% เป็นเวลา 15 วัน	68
การศึกษาสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงาน (impact properties)	69
สมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของชิ้นงานก่อนสัมผัสความชื้น	69
สมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของชิ้นงานหลังสัมผัสความชื้น	
สัมพัทธ์ 53% เป็นเวลา 15 วัน	70
การยืนยันผลการทดลองสมบัติเชิงกลด้วย One way ANOVA	70
การศึกษาสมบัติการเกิด retrogradation ของชิ้นงาน	72
การศึกษาปริมาณผลึกที่เปลี่ยนแปลงที่ระยะเวลาต่างๆ	
ในสภาวะความชื้นสัมพัทธ์ 53%	73
การศึกษาสัณฐานวิทยาของพื้นผิวชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM	80
การทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงานด้วยเทคนิค DMA	86
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	94
สรุปผลการทดลอง	94
ข้อเสนอแนะ	95

บทที่	หน้า
บรรณานุกรม	96
ประวัติผู้วิจัย	99

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ข้อแตกต่างระหว่างโครงสร้างอะไมโลสและอะไมโลเพกติน ในโมเลกุลแป้ง.....	5
2	แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้แทนสูตรผสม	18
3	แสดงการคำนวณปริมาณของสารที่ใช้ในสูตรผสม	22
4	อัตราส่วนระหว่างค่าของพีคที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา esterification	35
5	อัตราส่วนระหว่างค่า intensity ของ chemical shifts ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา esterification อนุพันธ์ของ pentaerythritol.....	41
6	อัตราส่วนระหว่างค่า intensity ของ chemical shifts ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา esterification อนุพันธ์ของ α - α -diglycerol	41
7	ร้อยละผลผลิตของการเกิด esterification ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	42
8	การหาจุดหลอมเหลวของอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 ด้วยเทคนิค DSC	45
9	ค่า torque คงที่และค่าพลังงานในการผสมของแต่ละสูตร.....	47
10	การศึกษาความเสถียรของความร้อนของชิ้นงานด้วยเทคนิค TGA.....	60
11	แสดงค่าเฉลี่ยสมบัติเชิงกลของชิ้นงานก่อนสัมผัสความร้อน และหลังสัมผัสความร้อน.....	71
12	การศึกษาปริมาณผลึกที่เปลี่ยนแปลงที่ระยะเวลาต่างๆ ที่สถานะความร้อนสัมพัทธ์ 53%	72
13	ผลการทดสอบ dynamic mechanical analysis ของชิ้นงานในแต่ละสูตร	92

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล amylose	6
2	โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล amylopectin	6
3	ลักษณะโครงสร้างของเม็ดแป้ง.....	7
4	การจัดเรียงตัวเป็นผลึกของโมเลกุลแป้ง	8
5	ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ในขั้นตอนการล้างด้วยน้ำกลั่น	20
6	แสดงลักษณะของแป้งหลังจากที่ผสมเสร็จแล้ว.....	23
7	แป้งที่ผ่านการผสมมาแล้วถูกนำมาบดให้เป็นผง	24
8	ลักษณะการเทแป้งที่บดลงในแม่พิมพ์รูป micro-tensile	24
9	ชิ้นงานจะถูกเขียนหมายเลขก่อนนำเก็บใน chamber	27
10	การวางชิ้นงานในตะแกรงลวดใน chamber ที่ควบคุมความ ชื้นสัมพัทธ์ 53%RH	27
11	ชิ้นงานสำหรับทดสอบด้วยเครื่อง XRD และการวางชิ้นงาน บน sample holder	28
12	การเตรียม sample ที่เป็นผงลงบนกระจก slide สำหรับทดสอบ ด้วยเครื่อง XRD.....	28
13	การเกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่าง PTT0 และ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมล 1 : 1	30
14	การเกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่าง PTT0 และ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมล 1 : 2	30
15	การเกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่าง AADG0 และ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมล 1 : 1	31
16	การเกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่าง AADG0 และ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมล 1 : 2	31
17	FT-IR spectrum ของ pentaerythritol , PTT1 และ PTT2	32
18	FT-IR spectrum ของ α - α -diglycerol , AADG1 และ AADG2	33
19	C^{13} NMR spectrum ของ pentaerythritol.....	36
20	C^{13} NMR spectrum ของ α - α -diglycerol	37

ภาพที่		หน้า
21	C ¹³ NMR spectrum ของ PTT1	38
22	C ¹³ NMR spectrum ของ PTT2	38
23	C ¹³ NMR spectrum ของ AADG1.....	39
24	C ¹³ NMR spectrum ของ AADG2.....	40
25	แสดงตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ	42
26	DSC thermogram ของ palmitic acid	43
27	DSC thermogram ของ PTT1	43
28	DSC thermogram ของ PTT2	44
29	DSC thermogram ของ AADG1	44
30	DSC thermogram ของ AADG2	45
31	กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้สัดส่วนอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 ที่ 40% ของ mixed plasticizer	48
32	กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ PTT1 เป็น mixed plasticizer	50
33	กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ PTT2 เป็น mixed plasticizer	50
34	กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ AADG0 เป็น mixed plasticizer.....	51
35	กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ AADG1 เป็น mixed plasticizer.....	51
36	กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ AADG2 เป็น mixed plasticizer.....	52
37	แสดงลักษณะของ mixed starch ใน mixing chamber	53
38	แสดงลักษณะของชิ้นงานในสูตร Glycerol และอนุพันธ์ของ PTT	54
39	แสดงลักษณะของชิ้นงานในสูตร AADG0.....	54
40	แสดงลักษณะของชิ้นงานในสูตร AADG1.....	55
41	แสดงลักษณะของชิ้นงานในสูตร AADG2.....	55
42	TGA thermogram เปรียบเทียบความแข็งแรงของพันธะ hydrogen ระหว่าง plasticizer กับ โมเลกุลแข็งของสูตรต่างๆ	56
43	TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ PTT1 เป็น mixed plasticizer	57
44	TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ PTT2 เป็น mixed plasticizer	58
45	TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ AADG0 เป็น mixed plasticizer	58
46	TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ AADG1 เป็น mixed plasticizer	59

ภาพที่		หน้า
47	TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ AADG2 เป็น mixed plasticizer	59
48	แสดงพฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน tensile ของสูตรที่อนุพันธ์ ของ PTT0 และ AADG0 40% ของ mixed plasticizer	61
49	แสดงพฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน tensile ของสูตรที่ใช้ PTT1 และ PTT2 เป็น mixed plasticizer	63
50	แสดงพฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน impact ของสูตรที่ใช้ PTT1 และ PTT2 เป็น mixed plasticizer	63
51	แสดงพฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน tensile สูตรที่ใช้ AADG0, AADG1 และ AADG2 เป็น mixed plasticizer	64
52	แสดงพฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน impact สูตรที่ใช้ AADG0, AADG1 และ AADG2 เป็น mixed plasticizer	64
53	แสดงค่า Young's modulus ของชิ้นงานทุกสูตรก่อนและหลังเก็บ ไว้ในความชื้นสัมพัทธ์ 53% 15 วัน	66
54	แสดงค่า tensile strength ของชิ้นงานทุกสูตรก่อนและหลังเก็บ ไว้ในความชื้นสัมพัทธ์ 53% 15 วัน	66
55	แสดงค่า percent strain at break ของชิ้นงานทุกสูตรก่อนและหลังเก็บ ไว้ในความชื้นสัมพัทธ์ 53% 15 วัน	67
56	แสดงค่า impact strength ของชิ้นงานทุกสูตรก่อนและหลังเก็บไว้ ในความชื้นสัมพัทธ์ 53% 15 วัน	69
57	แสดง XRD diffractogram ของ native starch ที่ระยะเวลา 0 วัน	73
58	XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึกที่เปลี่ยนแปลง ในระยะเวลาที่แตกต่างกันของ glycerol	74
59	XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึกที่เปลี่ยนแปลง ในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร PTT1-40-60	75
60	XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึกที่เปลี่ยนแปลง ในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร PTT2-40-60	76
61	XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึกที่เปลี่ยนแปลง ในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร AADG0-40-60	77

ภาพที่		หน้า
62	XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึกที่เปลี่ยนแปลง ในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร AADG1-40-60.....	78
63	XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึกที่เปลี่ยนแปลง ในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร AADG2-40-60.....	79
64	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของเม็ดแป้งมันสำปะหลังและชิ้นงานสูตร glycerol ที่กำลังขยาย 500 เท่า	80
65	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานสูตร PTT1 ที่กำลังขยาย 500 เท่า	81
66	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานสูตร PTT2 ที่กำลังขยาย 500 เท่า	82
67	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานสูตร AADG0 ที่กำลังขยาย 500 เท่า	83
68	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานสูตร AADG1 ที่กำลังขยาย 500 เท่า	84
69	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานสูตร AADG2 ที่กำลังขยาย 500 เท่า	85
70	ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ PTT1 เป็น mixed plasticizer	87
71	ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ PTT2 เป็น mixed plasticizer	88
72	ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ AADG0 เป็น mixed plasticizer	89
73	ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ AADG1 เป็น mixed plasticizer	90
74	ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ AADG2 เป็น mixed plasticizer	91

บทที่ 1

บทนำ

1.ความเป็นมาของปัญหา

ปัจจุบันทรัพยากรทางด้านปิโตรเลียมได้เหลือน้อยลงไปทุกที ส่งผลให้วัตถุดิบในการผลิตพลาสติกจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมมีราคาสูง ซึ่งประเทศไทยจะต้องนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศทุกปี นอกจากนี้พลาสติกจากอุตสาหกรรมดังกล่าวย่อยสลายได้ยาก ทำให้เกิดขยะจากพลาสติกจำนวนมาก ส่งผลกระทบทำให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม [1]

จากปัญหาดังกล่าวนักวิจัยจึงได้คิดค้นพลาสติกที่ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ (biodegradable plastic) ซึ่งปัจจุบันมีอยู่หลายชนิด โดย thermoplastic starch (TPS) เป็นหนึ่งในพลาสติกที่ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติที่มีความน่าสนใจชนิดหนึ่ง [2] เนื่องจากวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต คือ แป้ง (starch) ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่หาได้ง่ายและมีราคาถูก ผลิตทดแทนใหม่ได้อย่างมหาศาลในประเทศไทย อีกทั้งยังเป็นการสนับสนุนภาคเกษตรและภาคอุตสาหกรรมของประเทศอีกด้วย

เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์องค์ประกอบของแป้งแล้ว แป้งน่าจะมีสมบัติเป็นพอลิเมอร์แบบเทอร์โมพลาสติก แต่เนื่องด้วยในแต่ละ anhydroglucose ซึ่งเป็นหน่วยซ้ำของโมเลกุล amylose และ amylopectin นั้นประกอบด้วยหมู่ hydroxyl (-OH) ถึงสามหมู่ โดยหมู่ hydroxyl ดังกล่าวสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ของพอลิเมอร์ที่อยู่ข้างเคียงได้ ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมีค่าสูง ทำให้พลังงานที่จะใช้ทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมีค่าสูงกว่าพลังงานที่จะใช้ทำลายพันธะในสายโซ่หลักของโมเลกุลพอลิเมอร์ เมื่อให้ความร้อนกับแป้งเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ แทนที่จะทำให้โมเลกุลพอลิเมอร์องค์ประกอบในแป้งสามารถเคลื่อนที่ผ่านซึ่งกันและกันได้ แต่กลับทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์ในแป้งเกิดการสลายตัวแทน (degradation) ซึ่งเป็นการแสดงสมบัติของพอลิเมอร์แบบเทอร์โมเซต (thermoset polymer) [3]

การแก้ปัญหาในการขึ้นรูปแป้งจะมีการเติมสาร plasticizer ซึ่ง plasticizer ที่นิยมในการเตรียม TPS มากที่สุด คือ glycerol เนื่องจากมีราคาไม่สูงมากนักและยังมีความปลอดภัยเมื่อเทียบกับ plasticizer ชนิดอื่นๆ แต่การใช้ glycerol เป็น plasticizer ก็มีข้อด้อยอยู่บ้าง เช่น เมื่อนำ glycerol plasticized thermoplastic starch (GTPS) มาเก็บรักษาหรือนำมาใช้งานในสภาวะที่มีความชื้น

สัมพัทธ์สูงเป็นระยะเวลานาน (RH50%, 37 °C) [4] โมเลกุลของแป้งสามารถเคลื่อนที่มาสร้างพันธะไฮโดรเจนกันได้อีกแล้วเกิดเป็นผลึก (retrogradation) [5] ซึ่งทำให้ชิ้นงาน GPTPS มีความเปราะมากขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะว่า glycerol มีความสามารถในการสร้างพันธะกับโมเลกุลของแป้งได้ต่ำ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะสังเคราะห์สารพลาสติกไซเซอร์ที่มีส่วนประกอบของโครงสร้างโมเลกุลที่สำคัญ 2 ส่วนคือ ส่วนที่มีขั้ว โดยจะไปสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของแป้งและส่วนที่ไม่มีขั้วจะไปแทรกตัวอยู่ระหว่างโมเลกุลแป้ง ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างโมเลกุลมากขึ้น โดยสารสังเคราะห์สารดังกล่าวจะสังเคราะห์ผ่าน ปฏิกิริยา esterification ระหว่าง diglycerol, pentaerythritol กับ palmitoyl chloride ในระบบของสารละลาย LiCl/DMF โดยใช้ NBS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี [6]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์ plasticizer ชนิดใหม่จาก renewable resources โดยผ่านปฏิกิริยา esterification ของ α - α -diglycerol, pentaerythritol กับ palmitoyl chloride ในระบบของสารละลาย LiCl/DMF โดยใช้ 5% NBS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิต่างๆ

1.2.2 ศึกษากระบวนการและพฤติกรรมการณ์การผสมของแป้งและ plasticizer โดยใช้เครื่อง internal mixer

1.2.3 ศึกษาความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนของโมเลกุล plasticizer กับ โมเลกุลแป้ง โดยใช้เทคนิค TGA

1.2.4 ศึกษาสมบัติ tensile properties และ impact strength ของชิ้นงานก่อนสัมผัสความชื้นและหลังสัมผัสความชื้น

1.2.5 ศึกษาความเข้ากันได้ของ phase แป้งและ phase plasticizer โดยใช้เทคนิค TEM และ DSC

1.2.6 ศึกษาสมบัติพฤติกรรมการณ์การดูดความชื้นของชิ้นงานที่สภาวะ 53%RH ระยะเวลา 15 วัน

1.2.7 ศึกษาพฤติกรรมการณ์การเกิด retrogradation ของชิ้นงานโดยใช้เทคนิค XRD

1.3 แนวคิดงานวิจัย

สารเคมีที่มีหมู่ hydroxyl คือ diglycerol และ pentaerythritol ซึ่งมีหมู่ -OH จำนวน 4 หมู่ เท่ากัน จะถูกดัดแปลงโมเลกุลให้มีโครงสร้างที่เป็นสายโซ่ยาว aliphatic ของกรด palmitic acid โดยจะนำ polyol มาทำปฏิกิริยา esterification กับ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมลที่แตกต่างกัน

คือ polyol ต่อ palmitoyl chloride (1 : 1) และ (1 : 2) ซึ่งโครงสร้างทางเคมีดังกล่าว ส่วนที่มีหมู่ -OH จะสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของแป้งได้ ในขณะเดียวกันโครงสร้างที่เป็น aliphatic chain จะทำให้โมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นและช่วยป้องกันไม่ให้โมเลกุลของแป้งกลับมาสร้างพันธะไฮโดรเจนและเกิดผลึกได้

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1.4.1 งานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ พิสฐานเอกลักษณะอนุพันธ์ของ PTT และ AADG0 ที่สังเคราะห์ขึ้นจากการทำปฏิกิริยา esterification ของ polyol ทั้งสองชนิดคือ α - α -diglycerol, pentaerythritol กับ fatty acid คือ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมลที่แตกต่างกัน คือ (1:1) และ (1:2) ในระบบของตัวทำละลาย LiCl/DMF โดยใช้ 5% NBS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4.2 นำ plasticizer ที่สังเคราะห์ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ PTT และ AADG0 ผสมกับ glycerol ในสัดส่วนโดยน้ำหนักที่แตกต่างกันเป็น mixed plasticizer สำหรับใช้ในการ plasticization แป้งมันสำปะหลัง ให้สามารถขึ้นรูปเป็น thermoplastic starch ได้ โดยขณะที่ทำการผสมด้วยเครื่อง internal mixer จะทำการศึกษาพฤติกรรมการผสมโดยดูผลของค่า torque ที่เวลาต่างๆแล้วนำมาเปรียบเทียบ

1.4.3 การศึกษาความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนของ plasticizer ที่สังเคราะห์ขึ้นกับ โมเลกุลแป้ง โดยจะศึกษาอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (onset temperature) และอุณหภูมิเปลี่ยนการสลายตัว (inflection point temperature) ของชิ้นงาน นอกจากนี้ยังนำมาเปรียบเทียบกับการสลายตัวของ native starch ที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการ plasticization

1.4.4 การศึกษาสมบัติเชิงกลของชิ้นงานโดยทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นงาน micro tensile ตามมาตรฐาน ASTM D638 และชิ้นงาน impact testing ตามมาตรฐาน ASTM D 256 อย่างละ 7-15 ชิ้น ค่าเฉลี่ยจากการทดลองจะถูกนำมาวิเคราะห์เชิงสถิติด้วย One way ANOVA analysis

1.4.5 การศึกษาความเข้ากันได้ของ phase แป้งและ phase plasticizer โดยใช้เทคนิค TEM ส่องดูที่ชิ้นงานและใช้เทคนิค DSC ศึกษาค่า glass transition temperature ของชิ้นงาน

1.4.6 การศึกษาการดูดความชื้นของชิ้นงาน micro tensile และ impact testing ภายใต้อุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ 53% ระยะเวลา 15 วัน

1.4.7 การศึกษาพฤติกรรมการเกิด retrogradation ของชิ้นงาน จะศึกษาชนิดของผลึก และปริมาณผลึกของชิ้นงานโดยใช้เทคนิค XRD ในช่วงมุม $2\theta = 10-30^\circ$ ซึ่งชิ้นงานที่ทดสอบจะถูกเก็บไว้ในสถานะความชื้นสัมพัทธ์ 53% ในระยะเวลาที่แตกต่างกันคือ 0 , 7, 14, 28 และ 56 วัน

1.5 ขั้นตอนการทำงานวิจัย

1.5.1 ศึกษาและเก็บรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง

1.5.3 จัดหาอุปกรณ์และสารเคมี

1.5.4 ดำเนินงานวิจัย

1.5.4.1 สังเคราะห์อนุพันธ์ของ PTT และ AADG0

1.5.4.2 ผสม plasticizer ที่สังเคราะห์กับแป้ง

1.5.4.3 ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติเชิงกล

1.5.4.4 ทดสอบการดูดความชื้นของชิ้นงาน

1.5.4.5 ทดสอบสมบัติเชิงกล

1.5.4.6 ทดสอบความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนของ plasticizer กับ

โมเลกุลแป้ง

1.5.4.7 ทดสอบความเข้ากันได้ของ phase plasticizer กับ phase แป้ง

1.5.4.8 ทดสอบการเกิด retrogradation ของชิ้นงาน

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 สามารถสังเคราะห์ plasticizer ที่เป็นอนุพันธ์ของ PTT และ AADG0 ได้

1.6.2 สามารถศึกษาสถานะวิธีการขึ้นรูปของกระบวนการ plasticization ในสูตรผสม
ต่างๆ ได้

1.6.3 ได้ข้อมูลความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนของ plasticizer กับแป้ง, สมบัติเชิงกล
สมบัติการดูดความชื้น, ความสามารถในการทนทานต่อการเกิด retrogradation ของชิ้นได้

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เคมีและสมบัติของแป้ง

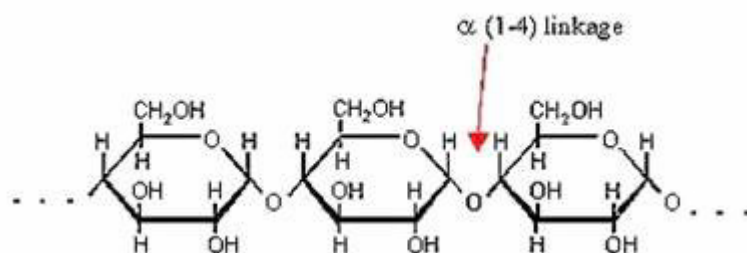
แป้งเป็นพอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่มีสูตรทั่วไปคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ แป้งมีหน่วยพื้นฐานเป็น anhydroglucose unit เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ α -glycosidic linkage ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ของหน่วยกลูโคสกับคาร์บอนตำแหน่งที่ 4 ของหน่วยกลูโคสที่อยู่ โมเลกุลแป้งแบ่งออกเป็น 2 ชนิดหลักๆ ตามขนาดโมเลกุลและลักษณะการจัดเรียงตัว คือ อะไมโลส ซึ่งมีขนาดเล็กและมีกิ่งก้านสาขาเพียงเล็กน้อยและอะไมโลเพกตินซึ่งมีขนาดใหญ่และมีกิ่งก้านสาขามาก

ตารางที่ 1 ข้อแตกต่างระหว่างโครงสร้างอะไมโลสและอะไมโลเพกตินในโมเลกุลแป้ง [7]

อะไมโลส	อะไมโลเพกติน
1. ประกอบด้วยโมเลกุลกลูโคสที่ต่อกันเป็นเส้นตรงด้วยพันธะ α -1,4	1. โมเลกุลกลูโคสที่ต่อกันด้วยพันธะ α -1,4 และมีการแตกกิ่งด้วยพันธะ α -1,6
2. ประกอบด้วยกลูโคส 200-6,000 หน่วย	2. แต่ละกิ่งมีกลูโคส 20-25 หน่วย
3. ละลายน้ำได้น้อยกว่า	3. ละลายน้ำได้ดีกว่า
4. เมื่อต้มในน้ำจะมีความข้นหนืดน้อย	4. ข้นหนืดมากและใส
5. ให้สีน้ำเงินกับสารละลายไอโอดีน	5. ให้สีม่วงแดงหรือสีน้ำตาลแดงกับสารละลายไอโอดีน
6. ต้มแล้วทิ้งไว้จะจับตัวเป็นวุ้นและแผ่นแข็งได้	6. ไม่จับตัวเป็นวุ้นและแผ่นแข็ง

2.2 อะไมโลส (amylose)

อะไมโลสเป็นโพลิเมอร์เชิงเส้นที่ประกอบด้วยกลูโคสประมาณ 1,000 – 6,000 หน่วย เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ α -1, 4 –glycosidic linkage ดังภาพที่ 1 อาจพบกิ่งก้านสาขาในโมเลกุลของอะไมโลสได้บ้างในปริมาณเล็กน้อย

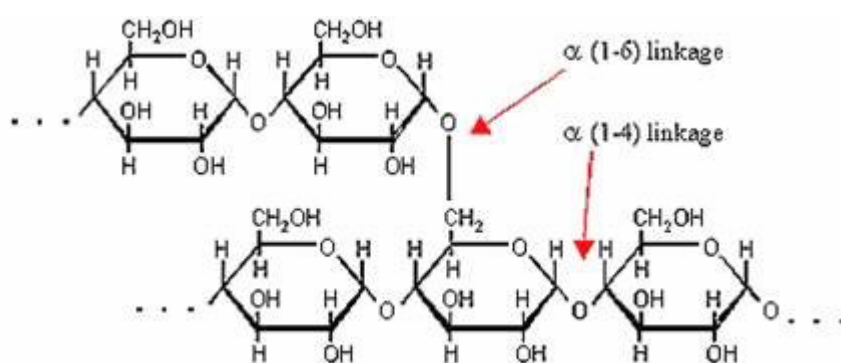


ภาพที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล amylose [8]

โดยทั่วไปแป้งจากธัญพืช เช่น แป้งข้าวโพด แป้งสาลี แป้งข้าวฟ่าง มีปริมาณอะไมโลสสูง ประมาณ 22-30% ส่วนแป้งจากรากและหัว เช่น แป้งมันสำปะหลัง แป้งมัน

2.3 อะไมโลเพกติน (amylopectin)

อะไมโลเพกตินเป็นโพลิเมอร์เชิงกิ่งของกลูโคส ส่วนที่เป็นเส้นตรงของกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วย พันธะ α -1, 4- glycosidic linkage และส่วนที่เป็นกิ่งสาขาที่เป็นโพลิเมอร์กลูโคสสายสั้นมี DP อยู่ในช่วง 10 - 60 หน่วย เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ α -1, 6-glycosidic linkage ดังภาพที่ 2

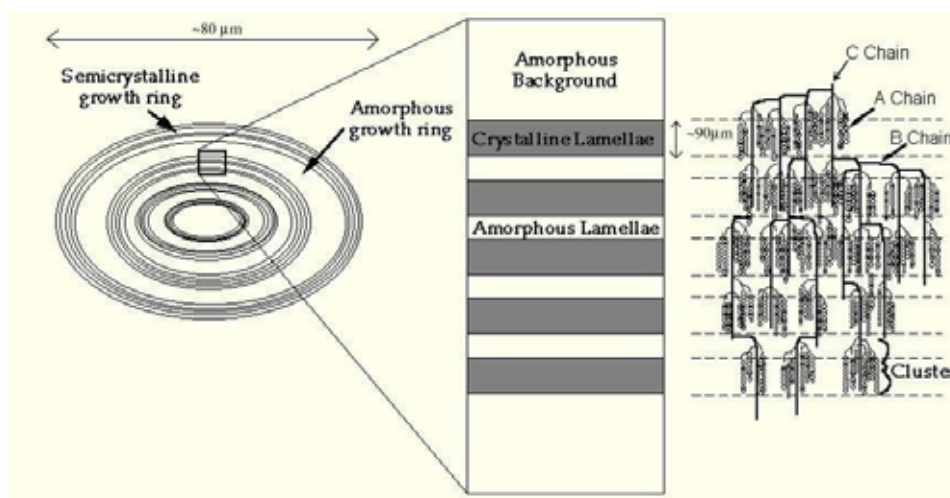


ภาพที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล amylopectin [8]

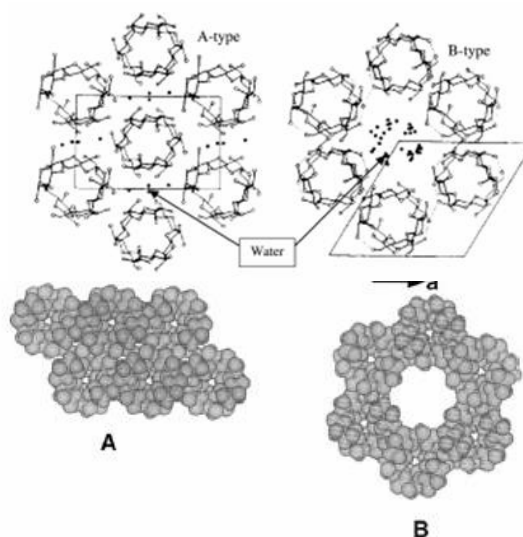
2.4 โครงสร้างของเม็ดแป้ง

เม็ดแป้งมีโครงสร้างแบบกึ่งผลึก (semi-crystalline) โดยลักษณะความเป็นผลึกเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวของสายโซ่ในโมเลกุลของอะไมโลเพคตินในแนวรัศมีเป็นชั้นๆ ในภาพของคลัสเตอร์ ดังภาพที่ 3 ซึ่งในแต่ละคลัสเตอร์มีขนาด 9 nm และมีบริเวณที่เป็นส่วนรวมของจุดที่แตกกิ่งก็มีลักษณะการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบเรียกว่า amorphous lamellar และบริเวณที่มีสายโซ่กิ่งของอะไมโลเพคตินที่จัดเรียงตัวแบบเกลียวคู่ ที่มีการเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ เรียกบริเวณส่วนนี้ว่า crystalline lamellar [8]

เม็ดแป้งมีลักษณะโครงสร้างผลึก 3 แบบขึ้นอยู่กับลักษณะในการจัดเรียงตัวของเกลียวคู่ ถ้ามีการเรียงตัวหนาแน่นมากและมีปริมาณน้ำต่ำจะจัดเป็นผลึกแบบ A (แป้งจากธัญพืชต่างๆ) ถ้ามีการเรียงตัวกันหลวมๆ และมีปริมาณน้ำสูงจะจัดเป็นผลึกแบบ B (แป้งจากพืชหัว) ถ้ามีการเรียงตัวทั้งแบบ A และ B รวมกันจัดเป็นผลึกแบบ C (แป้งจากพืชตระกูลถั่ว) ดังภาพที่ 4



ภาพที่ 3 ลักษณะโครงสร้างของเม็ดแป้ง[8]



ภาพที่ 4 การจัดเรียงตัวเป็นผลึกของโมเลกุลแป้ง [7]

2.5 การเกิดเจลลิตินเซชัน

2.5.1 กลไกการเกิดเจลลิตินเซชัน

เมื่อนำแป้งใส่ในน้ำเย็น เม็ดแป้งดูดซับน้ำได้ในปริมาณจำกัดปริมาณหนึ่ง แต่จะยังไม่พองตัวหรือพองตัวได้จำกัดมากซึ่งสังเกตได้ยาก สังเกตการพองตัวของเม็ดแป้งสาลีในน้ำที่อุณหภูมิห้องพบว่าแป้งที่พองตัวมีเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น 10% และปรากฏการณ์นี้สามารถผันกลับได้ (reversible) โดยเมื่อนำไปอบแห้งก็จะได้แป้งที่มีลักษณะและคุณสมบัติดังเดิม ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุลอะไมโลสและอะไมโลเพกตินในส่วนที่เป็น crystallite จับตัวกันอย่างหนาแน่นแข็งแรงจึงไม่ละลายในน้ำเย็น แต่น้ำอาจจะซึมเข้าไปในส่วนของเม็ดแป้งซึ่งไม่เป็นระเบียบและมีกลุ่มไฮดรอกซิลอิสระได้บ้าง แต่เมื่อให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิหนึ่งประมาณ 60-75 °C หรือใช้สารเคมี เช่น ให้ความร้อน 60 °C แก่แป้งสาลีจะมีผลทำให้การจับยึดกันระหว่างโมเลกุลของแป้งในส่วน crystallite ลดลง เกิดปฏิกิริยาการรับน้ำและการพองตัวของเม็ดแป้งซึ่งไม่สามารถผันกลับได้ (irreversible) และทำให้สารละลายแป้งมีความหนืดและความใสเพิ่มขึ้น กระบวนการนี้เรียกว่า “เจลลิตินเซชัน” [8]

2.6 การคืนตัวของแป้ง (Retrogradation)

การคืนตัวของแป้งสุกเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อน้ำแป้งสุกซึ่งมีอุณหภูมิสูงมาลดอุณหภูมิให้ต่ำลง โดยขณะที่อุณหภูมิลดลงโมเลกุลอิสระของอะไมโลสที่อยู่ใกล้กันจะเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันมากขึ้นและจับตัวกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ทำให้เกิดสภาพการจัดเรียงตัวของโมเลกุลขึ้นใหม่ โดยเปลี่ยนจากลักษณะโมเลกุลที่อยู่แบบกระจายตัวมาเป็นส่วนที่เป็น crystallite ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยใช้ X-ray diffraction ถ้าน้ำแป้งสุกมีความเข้มข้นต่ำ การจัดเรียงตัวของโมเลกุลเหล่านี้จะทำให้เกิดลักษณะตะกอนขุ่นขาว แต่ถ้าน้ำแป้งสุกมีความเข้มข้นสูง เช่น แป้งข้าวโพด ความเข้มข้น 7% โดยน้ำหนัก จำนวนโมเลกุลที่มาจัดเรียงตัวกันใหม่มีมากและระหว่างเคลื่อนที่เข้ามาจับกันจะสามารถเก็บกักน้ำไว้ได้ ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น และในที่สุดเกิดลักษณะเจลที่อ่อนนุ่ม [8]

2.7 การใช้แป้งในอุตสาหกรรมอื่นๆ

2.7.1 การนำแป้งไปใช้อุตสาหกรรม non-food application

2.7.1.1 อุตสาหกรรม adhesives เช่น hot-melt glues, stamps, bookbinding, envelopes , labels (regular and waterproof), wood adhesives, laminations, automotive, engineering, pressure sensitive adhesives, corrugation และ paper sacks

2.7.1.2 อุตสาหกรรม Explosives Industry เช่น wide range binding agent, match-head binder

2.7.1.3 อุตสาหกรรมการทำกระดาษ เช่น internal sizing, filler retention, surface sizing, paper coating (regular and colour), carbonless paper stilt material, disposable diapers และ feminine products

2.7.1.4 อุตสาหกรรมการก่อสร้าง เช่น concrete block binder, asbestos, clay/limestone binder, fire-resistant wallboard, plywood/chipboard adhesive, gypsum, board binder และ paint filler

2.7.1.5 อุตสาหกรรมโลหะ เช่น foundry core binder, sintered metal additive และ sand casting binder

2.7.1.6 อุตสาหกรรมสิ่งทอ เช่น warp sizing, fabric finishing และ printing

2.7.1.7 อุตสาหกรรมเครื่องสำอางและเภสัชกรรม เช่น dusting powder, make-up, soap filler/extender, face creams, pill coating, dusting agent และ tablet binder/dispersing agent

2.7.1.8 อุตสาหกรรมเหมืองแร่ เช่น ore flotation, ore sedimentation และ oil well drilling muds

2.7.1.9 อุตสาหกรรมพลาสติก เช่น biodegradable plastic film, dry cell batteries, printed circuit boards และ leather finishing

2.8 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกจากแป้ง

เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างโมเลกุลของแป้งแล้ว แป้งน่าจะมีคุณสมบัติเป็นพอลิเมอร์แบบเทอร์โมพลาสติก แต่เนื่องด้วยในแต่ละ anhydroglucose unit ซึ่งเป็นหน่วยซ้ำ (repeating unit) ของโมเลกุล amylose และ amylopectin นั้นประกอบด้วยหมู่ hydroxyl (-OH) อยู่ 3 หมู่ โดยหมู่ hydroxyl ดังกล่าวสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ hydroxyl ของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่อยู่ข้างเคียงได้ ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของ amylose และ amylopectin มีค่าสูงมาก ทำให้พลังงานที่จะใช้ในการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล amylose และ amylopectin มีค่าสูงกว่าพันธะที่ใช้ทำลายพันธะในสายโซ่หลักของโมเลกุลพอลิเมอร์ ดังนั้นเมื่อมีการให้ความร้อนกับแป้งมากขึ้นเรื่อยๆ แทนที่จะทำให้โมเลกุลพอลิเมอร์ของแป้งสามารถเคลื่อนที่ผ่านซึ่งกันและกันได้ แต่กลับทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดการสลายตัวแทนซึ่งเป็นการแสดงสมบัติของพอลิเมอร์แบบเทอร์โมเซต (thermoset polymer) [1]

การเปลี่ยนแป้งให้มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกนั้นสามารถทำได้โดยการเติมสารประเภท plasticizer เข้าไปเพื่อทำหน้าที่ลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล โดยโมเลกุลของ plasticizer จะไปสร้างพันธะไฮโดรเจนกับหมู่ hydroxyl ของ amylose และ amylopectin เป็นผลทำให้พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของ amylose หรือ amylopectin ลดน้อยลง โมเลกุลของ amylose หรือ amylopectin จึงเคลื่อนผ่านกันได้ง่ายขึ้นโดยใช้พลังงานลดน้อยลง

ลักษณะโดยทั่วไปของ plasticizer คือ เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กหรือไม่ใหญ่มากนัก และประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของแป้งได้ เช่น หมู่ฟังก์ชันประเภท hydroxyl group หรือ amide group เป็นต้น plasticizer ชนิดใดที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของแป้งได้แข็งแรงกว่าจะมีประสิทธิภาพในการเป็น plasticizer ของแป้งได้ดีกว่า อีกทั้งยังช่วยป้องกันการเกิดปรากฏการณ์ retrogradation ได้ดีกว่าด้วย (retrogradation คือ ปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของแป้งเกิดการตกผลึกซ้ำหลังจากการผ่านกระบวนการ plasticize แล้ว ซึ่งจะมีผลทำให้ thermoplastic starch มีความแข็งแรงมากขึ้น)

plasticizer ที่นิยมนำมาใช้ในการเตรียม thermoplastic starch มากที่สุดคือ glycerol เนื่องจากมีราคาไม่สูงมากนัก และยังมีความปลอดภัยสูงเมื่อเปรียบเทียบกับ plasticizer ตัวอื่นๆ แต่

ข้อด้อยของการใช้ glycerol มาเป็น plasticizer ก็คือ เมื่อนำ TPS (thermoplastic starch) มาเก็บไว้ หรือนำไปใช้งานในสภาวะที่มีความชื้นสูง (RH~50%, 37°C) จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ retrogradation เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง glycerol กับ โมเลกุลของแป้ง ไม่สูงมากนักจึงทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ของแป้งสามารถกลับมาเกิดผลึกกันได้อีกครั้ง ซึ่ง plasticizer ชนิดอื่นๆ ที่นอกเหนือ glycerol ได้แก่ พวก sorbital, formamide, acetamide, urea ซึ่งจากการวิจัย พบว่า plasticizer ที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันประเภท amide สามารถฟอร์มพันธะที่แข็งแรงกับ โมเลกุลของแป้งได้ดีกว่า glycerol จึงส่งทำให้สามารถลดอัตราการเกิด retrogradation ได้นอกจากนี้หากต้องการ thermoplastic starch ที่มีคุณสมบัติที่ดียิ่งขึ้น จึงมีการใช้ plasticizer ใน รูปแบบที่เรียกว่า co-plasticizer ซึ่งเป็นการใช้ plasticizer มากกว่า 1 ชนิดเช่น urea + formamide, urea + ethanolamine [8] เป็นต้น เมื่อนำ plasticizer ที่เหมาะสมมาผสมลงไปในแป้ง จะทำให้แป้งมี สมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกที่ดี และมีความสามารถในการขึ้นรูปด้วยกระบวนการต่างๆ [1] เช่น

- การอัดขึ้นรูป (compression molding)
- การฉีดขึ้นรูป (injection molding)
- การอัดรีด (extrusion molding)

2.9 สมบัติทั่วไปของเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากแป้ง

สมบัติที่เด่นที่สุดของ thermoplastic starch เมื่อเทียบกับ petroleum-based thermoplastic คือ ความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพได้อย่างสมบูรณ์ในระยะเวลาอันรวดเร็ว ปัจจัยหลักที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของ thermoplastic starch คือ วัตถุดิบที่นำมาใช้เตรียม thermoplastic starch ซึ่ง ได้แก่ ชนิดของแป้ง รวมทั้งชนิดและปริมาณของ plasticizer ซึ่งมีรายงานวิจัยพบว่าแป้งมันฝรั่งที่มี สัดส่วนของ amylose สูงเป็นวัตถุดิบจะทำให้วัสดุที่เตรียมขึ้นมีความสามารถในการทนต่อแรงดึง และ modulus สูงกว่า thermoplastic starch ที่เตรียมจากแป้งมันฝรั่งที่มีสัดส่วนของปริมาณ amylose ที่ต่ำกว่า ส่วนผลของชนิดและปริมาณของ plasticizer พบว่า plasticizer ที่สามารถสร้างพันธะ ไฮโดรเจนกับ โมเลกุลของแป้งได้แข็งแรงกว่าจะมีประสิทธิภาพในการ plasticize แป้งได้ดี และ ป้องกันการเกิด retrogradation ได้ดีอีกด้วย ส่วนผลของปริมาณ plasticizer ที่สูงขึ้นมักจะทำให้ thermoplastic starch มีค่า modulus ที่ต่ำลง แต่จะมีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทก (impact strength) และความสามารถในการดึงยืดออกของวัสดุ (strain at break) สูงขึ้น อย่างไรก็ตามสมบัติ ของ thermoplastic starch ยังขึ้นอยู่กับกระบวนการและสภาวะในการผสมและการขึ้นรูป อิทธิพล ของการใส่สารตัวเติมหรือสารเสริมแรง รวมทั้งสภาวะการใช้งานของวัสดุ thermoplastic starch เช่น อุณหภูมิและปริมาณความชื้นในอากาศอีกด้วย [9]

แม้ว่า thermoplastic starch จะมีคุณสมบัติในการย่อยสลายทางชีวภาพที่ดี แต่พบว่าได้มีความพยายามที่จะปรับปรุงสมบัติบางประการของ thermoplastic starch เพื่อประโยชน์ที่จะนำเอาวัสดุดังกล่าวไปใช้งานให้แพร่หลายมากยิ่งขึ้น โดยสมบัติที่ได้รับความสนใจนำมาปรับปรุงมากที่สุด ได้แก่ สมบัติทางกล นอกจากนี้สมบัติความว่องไวต่อความชื้น (moisture sensitivity) ก็ได้รับความสนใจในการปรับปรุงมากเช่นกัน โดยที่ thermoplastic starch จะมีความว่องไวต่อความชื้นสูง เพราะมีหมู่ hydroxyl ถึง 3 หมู่ ต่อ 1 repeating unit ซึ่งหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสามารถเกิด interaction กับ โมเลกุลของน้ำได้ดี ความว่องไวต่อความชื้นนี้นับเป็นสมบัติที่เป็นอุปสรรคสำคัญในการเก็บรักษาและนำเอาวัสดุประเภทนี้ไปใช้งานในสภาวะที่มีความชื้นในอากาศสูง โมเลกุลของน้ำสามารถทำหน้าที่เป็น plasticizer กับ starch ได้ ดังนั้น thermoplastic starch จะมีความอ่อนตัวสูงขึ้น มีค่า modulus และความแข็งแรงลดลง เมื่อเก็บรักษาหรือนำไปใช้งานในสภาวะที่มีความชื้นสูงเป็นเวลานาน อีกทั้งยังอาจจะทำให้เชื้อแบคทีเรียหรือเชื้อราเจริญเติบโตได้ง่ายขึ้น [10]

2.9.1 การปรับปรุงสมบัติเชิงกล

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลที่นิยมทำมากที่สุด คือการเติมสารในกลุ่ม reinforcing filler ลงไปเป็นส่วนประกอบหนึ่งในการเตรียม thermoplastic starch โดย reinforcing filler ที่ได้มีการนำไปใช้มีหลายประเภท เช่น สารตัวเติมในกลุ่ม inorganic filler ได้แก่ kaolin และ fly ash ซึ่งพบว่าสารในกลุ่มดังกล่าวสามารถเกิด interaction กับ thermoplastic starch ได้ ส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงดึง และ ค่า modulus ของ thermoplastic starch มีค่าสูงขึ้น รวมทั้งสามารถช่วยในการลดอัตราการเกิด retrogradation และทำให้ความว่องไวต่อความชื้นลดลงได้อีกด้วย

สารตัวเติมอีกประเภทที่นิยมนำมาใช้ปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ thermoplastic starch คือ สารจำพวกพอลิเมอร์และเส้นใยที่มาจากธรรมชาติ เช่น jute fiber และ flax fiber, chitin, และยางธรรมชาติ โดยที่สารตัวเติมจำพวก jute และ flax ซึ่งเป็นเส้นใย cellulose จากธรรมชาติ หรือ chitin จะมีโครงสร้างทางเคมีที่คล้ายคลึงกับโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล amylose และ amylopectin ซึ่งเป็นพอลิเมอร์หลักของแป้ง ทำให้สารตัวเติมเหล่านี้สามารถเกิด interaction กับแป้งได้เป็นอย่างดี จึงทำให้สมบัติเชิงกลโดยทั่วไปมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้สารตัวเติมที่มาจากธรรมชาติยังสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ ทำให้วัสดุ thermoplastic starch ที่เตรียมขึ้นจากสารตัวเติมเหล่านี้มีอัตราการย่อยสลายทางชีวภาพโดยรวมที่สูงด้วย [11]

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลอีกวิธีหนึ่งที่มีการศึกษาวิจัยกันคือการเตรียม thermoplastic starch ให้อยู่ในรูปของวัสดุเสริมองค์ประกอบระดับนาโน (nanocomposite) เช่น การเติม montmorillonite clay ซึ่งเป็น nano-sized layered silicate หรือแม้แต่การเติม starch nanocrystal ในกรณีของการเติม starch nanocrystal นั้น โครงสร้างทางเคมีของ filler จะมีลักษณะคล้ายกับ

โครงสร้างทางเคมีของแป้ง ทำให้เกิด interaction กันได้เป็นอย่างดี โดยทั่วไปการเตรียม thermoplastic starch ให้เป็น nanocomposite นั้น ประสิทธิภาพของ filler ในการเสริมแรงเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลจะสูง เนื่องจากอิทธิพลของขนาดที่เล็กของ filler ทำให้เกิด interaction ระหว่าง filler กับ thermoplastic starch ได้ดี นอกจากนี้ การเตรียม thermoplastic starch ให้เป็น nanocomposite นั้นส่วนใหญ่จะทำให้เกิด retrogradation ได้ช้าลงและมีความว่องไวต่อความชื้นลดลงด้วย

2.9.2 การปรับลดสมบัติความว่องไวต่อความชื้น

การป้องกันหรือลดความว่องไวต่อความชื้นของวัสดุประเภท thermoplastic starch สามารถทำได้โดยการใส่สารตัวเติมบางประเภทที่สามารถปรับลดสมบัติความว่องไวต่อความชื้นของวัสดุ thermoplastic starch ได้ นอกจากนี้ยังอาจทำได้โดยการปรับเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีบางส่วนของแป้งเพื่อให้ความเป็น hydrophilic น้อยลง เช่น การปรับเปลี่ยนหมู่ hydroxyl บางหมู่ของแป้ง ให้ได้เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ว่องไวต่อความชื้น โดยแป้งที่ผ่านการดัดแปรดังกล่าว อาจเรียกได้ว่าเป็น hydrophobic modified starch ซึ่งแป้งที่ผ่านการดัดแปรและเป็นที่ยอมรับใช้ได้แก่ acetylated starch, etherified starch และ esterified starch เป็นต้น

การปรับปรุงโมเลกุลของแป้งให้มีความเป็น hydrophobic มากขึ้นอาจทำเฉพาะบริเวณผิวของวัสดุก็ได้ ด้วยการทำ surface modification/surface coating การปรับปรุงเฉพาะบริเวณพื้นผิวเป็นวิธีที่น่าสนใจเพราะไม่สิ้นเปลืองสารเคมีที่มีราคาสูง ชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการดังกล่าวจะมีความทนทานต่อความชื้นและน้ำได้มากขึ้น ช่วยเพิ่มลักษณะที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานของ thermoplastic starch ให้มากขึ้น และเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีนั้นเกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าของชิ้นงานเท่านั้น ดังนั้น modified thermoplastic starch จะยังคงสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่าย เช่นเดียวกับ thermoplastic starch แบบดั้งเดิม โดยสารผสมหรือเคลือบวัสดุ thermoplastic starch ด้วยสารที่มีการดูดซึมน้ำต่ำ หรือ พอลิเมอร์ธรรมชาติหรือพอลิเมอร์สังเคราะห์บางชนิด เช่น polycaprolactone, hemicellulose และ zein เป็นต้น

2.10 งานวิจัยเกี่ยวกับการใช้ plasticizer ชนิดต่างๆ ในการเตรียมแป้ง

2.10.1 การใช้ plasticizer ชนิดเดียว

ผลของปริมาณ glycerol และ amylose ที่มีต่อคุณสมบัติของฟิล์มที่เตรียมจากแป้งมันสำปะหลัง โดยศึกษาอิทธิพลของปริมาณ glycerol และ amylose ที่มีในสูตรผสม ซึ่งพบว่าปริมาณ amylose ที่ใช้ (6.3, 15.6 และ 25.0 g/100 g แป้ง) และปริมาณ glycerol (20.0, 32.5

และ 45.0 g/100 g แป้ง) การเพิ่มปริมาณ amylose มากขึ้นส่งผลต่อฟิล์มที่ได้มีความแข็งแรงและป้องกันการซึมผ่านของน้ำได้มากขึ้น ส่วนการเพิ่มปริมาณ glycerol จะทำให้น้ำซึมผ่านได้มากขึ้น strain at break และ puncture deformation เพิ่มขึ้นแต่ค่า stress at break และ Young's modulus มีค่าลดลง[12]

2.10.2 การใช้ plasticizer ประเภทสาร polyol

การนำสารเคมีที่มีหมู่ -OH หลายหมู่ นำมาใช้เป็น plasticizer สำหรับเตรียมเทอร์โมพลาสติกจากแป้งมีดังต่อไปนี้ 4-butanediol (BUT), ethyleneglycol (EG), propyleneglycol (PG), diethyleneoxideglycol (DEG), triethyleneoxideglycol (TEG), d-sorbitol (SOR), polyethyleneoxi-deglycol (PEG) ซึ่งผลจากการทดลองทำให้ชิ้นงานที่ได้มีลักษณะแตกต่างกันทั้งเรื่องของสมบัติเชิงกลและความใสของชิ้นงาน จากการศึกษาการเกิด plasticization ของส่วนผสมที่มีหมู่ hydroxyl มาก ให้เป็นหลักฐานที่เป็นประโยชน์สำหรับความสัมพันธ์ของ structure-plasticizer ด้วยความสำเร็จในการเตรียม TPS โดยใช้ additive ผ่านกระบวนการ melt-processing และได้ทำการวิเคราะห์อย่างเป็นระบบและสร้างสิ่งใหม่ๆ ในกับงานวัสดุที่มีความน่าสนใจมากขึ้น [13]

2.10.3 การใช้ plasticizer ร่วมกันมากกว่าสองชนิดขึ้นไป (mixed plasticizer)

2.10.3.1 การปรับปรุงสมบัติของแป้งด้วย critic acid ในการที่จะหาตัวสาร plasticizer ที่ไม่เป็นพิษและมีความสามารถในการช่วยป้องกันการเกิด retrogradation ซึ่ง critic acid (CA) ถูกจัดอันดับว่าเป็นสารที่ไม่อันตรายต่ออาหารเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวอื่น ซึ่งเป็นสารที่ไม่มีความเป็นพิษต่อวัฏจักรการเผาผลาญพลังงานของร่างกายและยังเป็นที่ยอมรับโดย FDA ให้สามารถใช้กับมนุษย์ได้ เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ glycerol หมู่ carbonyl ที่อยู่ใน critic acid นั้นสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงกับหมู่ไฮโดรเจนที่แข็งแรงกับหมู่ -OH บนโมเลกุลของแป้ง ดังนั้นมันจึงสามารถช่วยหน่วงการเกิด retrogradation ได้หรือที่เรียกว่าช่วยส่งเสริมการเกิด ageing resistant ability ซึ่งสมบัติดังกล่าวจะเห็นได้เด่นชัดมากเมื่อมีการใช้ปริมาณ CA ที่ต่ำ แต่การศึกษาการใช้ CA ปริมาณสูงที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกล ยังไม่ได้มีใครได้ทำการศึกษาในขณะนี้[14]

การเกิด partial esterification ในขณะที่ทำการ melt blending ผลก็คือเราจะได้สมบัติใหม่เนื่องจากหมู่ดังกล่าวในโมเลกุลแป้งที่เกิด esterification นั้นมีความสามารถที่จะเกิดการแตกของ inter-molecular hydrogen bond และ intra-molecular hydrogen bond ซึ่งทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลแป้งลดลง ทำให้สามารถช่วยป้องกันการเกิด retrogradation ของแป้งได้

2.10.3.2 การปรับปรุงสมบัติของแป้งด้วย glycerol และน้ำตาล glucose, fructose, sucroseในการใช้น้ำตาล 2%wt เป็น mixed plasticizer ร่วมกับ glycerol ในการเตรียม thermoplastic starch จากแป้งมันสำปะหลัง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มน้ำตาล glucose, fructose และ sucrose เข้าไป 2%wt ในระบบแล้วจะทำให้ค่า Tg ของชิ้นงานลดลง[10]

2.11 การสังเคราะห์โดยการทำปฏิกิริยา esterification ของสาร polyol และ fatty acid

2.11.1 การใช้ N-bromosuccinimide (NBS) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบของสารละลาย LiCl/DMF NBS สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา esterification ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรงมากเกินไป มีประสิทธิภาพสูง ราคาถูก โดยในงานวิจัยจะใช้ NBS เพียง 5% ของน้ำหนัก dried polyol ส่งผลให้ได้ร้อยละผลผลิตถึง 50-70% [15]

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ

1. เครื่องอบสุญญากาศ (vacuum oven) [EYELA, VOS-301SD]
2. เครื่องผสมภายใน (internal mixer) [BRABENDER, 30/50 EHT]
3. เครื่องขึ้นรูปแบบอัด (compression molding) [CARVER, 2518]

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

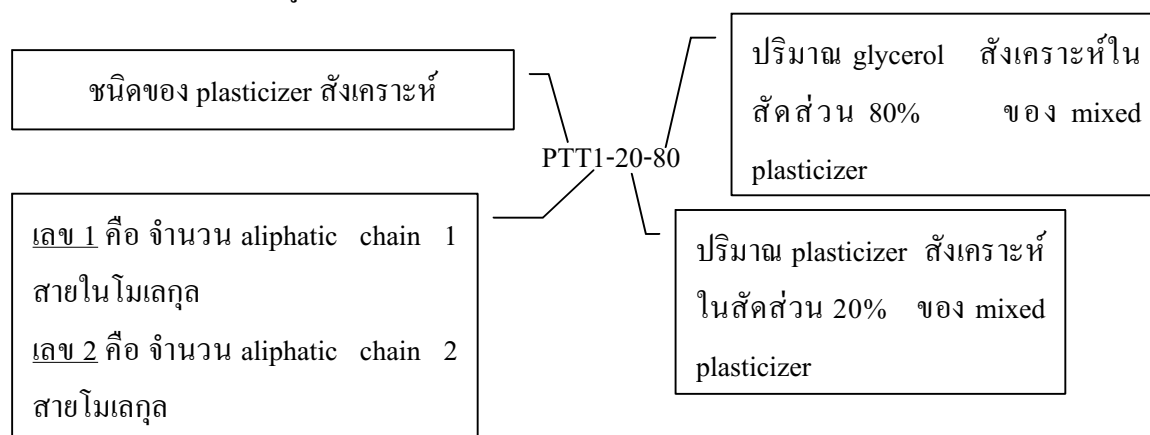
1. เครื่องมือทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงยึดอเนกประสงค์ (Universal testing machine) [Lloyd Instrument UK, LR 50 K]
2. เครื่องมือทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทก (Impact Tester) [Zwick, B5102.202]
3. เครื่องมือวิเคราะห์สารด้วยอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) [BRUKER, VERTEX 70]
4. เครื่อง C^{13} นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, C^{13} NMR) [BRUKER, AVANCE 300]
5. เครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC) [PERKIN ELMER Model : Pyris1, USA]
6. เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffractometer) [JEOL JDX-3530]
7. เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวของสาร (Thermo Gravimetric Analyzer) [Model: TGA7HT, Perkin Emer, USA]
8. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) [CamScan, MX-2000]
9. เครื่องมือวิเคราะห์ Dynamic Mechanical Analyzer, DMA [METTLER TOLEDO, DMA/SDTA861e]

สารเคมี

1. แป้งมันสำปะหลัง (tapioca flour) [โรงงานแป้งมัน ไทยท่า ชลบุรี]
2. Glycerol 99.5% [Ajax Finechem Pty Ltd, Australia]
3. Pentaerythritol (PTT) [Aldrich]
4. bis(2,3-dihydroxypropyl) ether, α - α -diglycerol (AADG0) [Aldrich]
5. Palmitoyl chloride [Aldrich]
6. N-Bromosuccinimide (NBS) [Aldrich]
7. Lithium chloride (LiCl) [Aldrich]
8. N,N-Dimethylformamide (DMF) [Aldrich]
9. Magnesium nitrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [Scharlau, reagent grade]

ดัชนีอักษรย่อ

เนื่องจากการผสมสัดส่วนของสารเคมีลงในแป้งมีการใช้อักษรย่อ ดังนั้นเพื่อให้ผู้อ่านเข้าใจในความหมายของสูตรผสม จึงขอแสดงรายละเอียดเกี่ยวกับอักษรย่อที่ใช้ดังต่อไปนี้



ตารางที่ 2 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้แทนสูตรผสม

ลำดับ	สัดส่วนในการทำปฏิกิริยา esterification		สัญลักษณ์ย่อ
	Polyol	Acid chloride (mol)	
1	Pentaerythritol 1 mol	Palmitoyl chloride 1 mol	PTT1
2	Pentaerythritol 1 mol	Palmitoyl chloride 2 mol	PTT2
3	α - α -diglycerol	-	AADG0
4	α - α -diglycerol 1 mol	Palmitoyl chloride 1 mol	AADG1
5	α - α -diglycerol 1 mol	Palmitoyl chloride 2 mol	AADG2

หมายเหตุ

mixed plasticizer คือ พลาสติกไซเซอ์ผสมระหว่างสารที่สังเคราะห์กับ glycerol ในสัดส่วนรวมทั้งหมดคิดเป็น mixed plasticizer : แป้ง เท่ากับ 25% : 75% โดยน้ำหนัก นอกจากนี้สูตรที่ใช้ glycerol เพียงอย่างเดียวจะแสดงด้วยอักษรย่อของสูตรคือ Glycerol

ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์สารอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0

1.1 การเตรียมสารเคมี

นำ pentaerythritol, LiCl และ NBS ไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C (ด้วยเครื่องอบแบบลดความดัน) เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และตัวทำละลาย (DMF) นำมากลั่นลดความดันที่อุณหภูมิ 80 °C เพื่อเอาน้ำออกแล้วนำมาเก็บไว้ใน flask โดยใส่ molecular sieves ขนาด 0.4 cm เพื่อดูดความชื้นที่เหลือในตัวทำละลาย รอให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง

1.2 การทำปฏิกิริยา esterification ระหว่าง polyol และ palmitoyl chloride

ในการเกิดปฏิกิริยา esterification ซึ่งมีปริมาณร้อยละผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันที่ อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงใน ตารางที่ 2

1.2.1 การสังเคราะห์ PTT1

ชั่ง pentaerythritol 1 กรัม (0.0732 mol) ใส่ในขวดสามคอขนาด 500 ml เติม DMF ปริมาตร 10 ml ลงไป กวนด้วย magnetic bar ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจนกว่า pentaerythritol จะละลายจนหมด เติม LiCl 0.1 กรัม (1% ของปริมาตร DMF ที่ใช้) และเติม NBS 0.05 กรัม (5% ของ polyol ที่ใช้) กวนให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเท palmitoyl chloride ปริมาณ 2.29 ml (0.0732 mol) ลงใน dropping funnel ขนาด 50 ml ค่อยๆ หยดลงในขวดสามคอ พร้อมกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 80 °C ตั้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา esterification เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง

1.2.2 การสังเคราะห์ PTT2

ชั่ง pentaerythritol 1 กรัม (0.0732 mol) ใส่ในขวดสามคอขนาด 500 ml เติม DMF ปริมาตร 10 ml ลงไป กวนด้วย magnetic bar ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจนกว่า pentaerythritol จะละลายจนหมด เติม LiCl 0.1 กรัม (1% ของปริมาตร DMF ที่ใช้) และเติม NBS 0.05 กรัม (5% ของ polyol ที่ใช้) กวนให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเท palmitoyl chloride ปริมาณ 4.58 ml (0.1464 mol) ลงใน dropping funnel ขนาด 50 ml ค่อยๆ หยดลงในขวดสามคอ พร้อมกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 80 °C ตั้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา esterification เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง

1.2.3 การเตรียม AADG1

ปิเปต α - α -diglycerol 11.22 ml (0.0732 mol) ใส่ในขวดสามคอขนาด 500 ml เติม DMF ปริมาตร 10 ml ลงไป กวนด้วย magnetic bar ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจนกว่า α - α -diglycerol จะละลายจนหมด เติม LiCl 0.1 กรัม (1% ของปริมาตร DMF ที่ใช้) และเติม NBS 0.61 กรัม (5% ของ polyol ที่ใช้) กวนให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเท palmitoyl chloride ปริมาณ 2.29 ml (0.0732 mol) ลงใน dropping funnel ขนาด 50 ml ค่อยๆ หยดลงในขวดสามคอ พร้อมกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 80 °C ตั้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา esterification เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง

1.2.4 การเตรียม AADG2

ปิเปต α - α -diglycerol 11.22 ml (0.0732 mol) ใส่ในขวดสามคอขนาด 500 ml เติม DMF ปริมาตร 10 ml ลงไป กวนด้วย magnetic bar ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงจนกว่า α - α -diglycerol จะละลายจนหมด เติม LiCl 0.1 กรัม (1% ของปริมาตร DMF ที่ใช้) และเติม NBS 0.61 กรัม (5% ของ polyol ที่ใช้) กวนให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเท palmitoyl chloride ปริมาณ 4.58 ml (0.1464 mol) ลงใน dropping funnel ขนาด 50 ml

ค่อยๆ หยดลงในขวดสามคอ พร้อมกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 80°C ตั้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยา esterification เป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง

หลังจากให้เกิดปฏิกิริยา esterification เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ขั้นตอนต่อไปคือ การนำ product ที่ได้ตั้งทิ้งไว้จนเย็นที่อุณหภูมิห้อง เทลงใน beaker ขนาด 1 ลิตรที่มีน้ำกลั่น 500 ml จะได้ product ที่เป็นของแข็งมีลักษณะคล้ายเทียนไขที่มีสมบัติไม่ละลายน้ำ นำไปกรองแบบลดความดัน แล้วนำมาล้างด้วยน้ำกลั่น 500 ml อีก 5 ครั้งเพื่อให้แน่ใจว่าสิ่งเจือปนถูกกำจัดออกจนหมด

นำ product ที่ได้ใส่ลงใน beaker ขนาด 250 ml นำไปอบเพื่อไล่ความน้ำออกจาก product ในเครื่องอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เก็บใน flask แล้วพันที่ปากด้วยแผ่น film กันความชื้น



ภาพที่ 5 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ในขั้นตอนการล้างด้วยน้ำกลั่น

1.2.5 การจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์

การหาจุดหลอมเหลวของ product เป็นสมบัติเฉพาะตัวของสาร โดยการนำ product ที่ได้บรรจุลงในหลอด capillary tube แล้วนำไปหาจุดหลอมเหลวโดยการให้ความร้อนแล้วสังเกตการเปลี่ยนของสถานะของ product ในหลอด capillary tube ที่เปลี่ยนจากของแข็งไปเป็นของเหลวที่ช่วงอุณหภูมิใด แล้วบันทึกผล ซึ่งจากผลการทดลองแสดงในตาราง 6

ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นว่าการหลอมเหลวของสารมี 2 ช่วง คือ ที่ต่ำกว่า 60°C และที่ประมาณ 60°C แสดงว่าน่าจะมีสารบางอย่างปนอยู่ในผลิตภัณฑ์ จึงทำการนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC ที่อัตราการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ที่อุณหภูมิ $25 - 80^{\circ}\text{C}$ พบว่าสารที่เหลือคือ ผลิตภัณฑ์ของ plamitic acid ที่เหลืออยู่ปริมาณน้อย จากการทำปฏิกิริยา esterification ดังแสดงในภาพที่ 30-34

ตอนที่ 2 กระบวนการผสมและการขึ้นรูปชิ้นงาน

2.1 การเตรียมส่วนผสม

2.1.1 การเตรียมแป้งก่อนทำการผสม

นำแป้งมันสำปะหลัง 1 ถุง (980 g) เทใส่ลงในภาชนะสำหรับอบสารขนาด $27.5 \times 40.0 \times 4.5 \text{ cm}^3$ เกลี่ยให้เนื้อแป้งกระจายเต็มถาด แล้วนำเข้าตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่อไล่ความชื้นออก ในระหว่างการอบจะมีปริมาณไอน้ำในตู้อบสูง จึงต้องทำการควบแน่นไอน้ำโดยใช้เครื่องปั๊มต่อเข้ากับ cooling คูลไอน์ในตู้อบทุกๆ 12 ชั่วโมง

2.1.2 การทำ premixing

นำแป้งและส่วนผสมที่ได้จากการคำนวณในหัวข้อ 2.2 ใส่ลงในถุงพลาสติก LDPE ทำการเขย่าส่วนผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปเก็บไว้ในกล่องป้องกันความชื้นทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมงก่อนนำเข้าเครื่องผสม

2.2 การคำนวณปริมาณของส่วนผสมในสูตร

ในงานวิจัยนี้จะใช้ plasticizer ทั้งหมดเท่ากับ 25% w/w และแป้งเท่ากับ 75% w/w โดยใน 1 batch สำหรับห้องผสมในเครื่องผสมภายในสามารถบรรจุได้มากที่สุดที่ 50 กรัม ดังนั้นคำนวณหาปริมาณแป้งและ plasticizer ที่ใช้ในการเตรียมให้ได้ 1 batch ดังต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณแป้งที่ใช้ใน 1 batch} = 50 \text{ g All} \times (75 \text{ g แป้ง} / 100 \text{ g All}) = 37.5 \text{ g แป้ง}$$

$$\text{ปริมาณ plasticizer รวมใน 1 batch} = 50 \text{ g All} \times (25 \text{ g Plz} / 100 \text{ g All}) = 12.5 \text{ g Plz}$$

แต่เนื่องจากในระบบเป็น mixed plasticizer (MPlz)

$$\text{ดังนั้นกำหนดให้ปริมาณ mixed plastizier ทั้งหมด} = 12.5 \text{ g MPlz}$$

(ยกตัวอย่าง เช่น ในการเตรียมสูตร PTT1-20-80)

- แสดงว่าใช้ PTT1 ในสัดส่วน 20% ของ mixed plasticizer

$$= 12.5 \text{ MPlz} \times (20 \text{ g PTT1} / 100 \text{ g MPlz}) = 2.5 \text{ g PTT1}$$

- แสดงว่าใช้ glycerol ในสัดส่วน 80% ของ mixed plasticizer

$$= 12.5 \text{ MPlz} \times (80 \text{ g Gly} / 100 \text{ g Plz}) = 10 \text{ g Gly}$$

- ดังนั้นในสูตร PTT1-20-80 จะต้องมีส่วนผสมของ

$$= 37.5 \text{ g แป้ง} + 2.5 \text{ g PTT1} + 10 \text{ g Gly}$$

$$= 50 \text{ g} \text{ เพื่อจะเตรียมให้ได้ 1 batch สำหรับผสมในเครื่องผสมภายใน}$$

ซึ่งจากการคำนวณดังกล่าว นำส่วนผสมทั้ง 15 สูตรมาคำนวณซึ่งแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 แสดงการคำนวณปริมาณของสารที่ใช้สำหรับการผสม

ลำดับ	สัญลักษณ์แทนสูตร	ปริมาณที่ใช้ใน 1 batch ของห้องผสม (กรัม)		
		Plasticizer สังเคราะห์	Glycerol	แป้ง
0	Glycerol	0	12.5	37.5
1	PTT1-20-80	2	10	37.5
2	PTT1-30-70	3.75	8.75	37.5
3	PTT1-40-60	5	7	37.5
4	PTT2-20-80	2	10	37.5
5	PTT2-30-70	3.75	8.75	37.5
6	PTT2-40-60	5	7	37.5
7	AADG0-20-80	2	10	37.5
8	AADG0-30-70	3.75	8.75	37.5
9	AADG0-40-60	5	7	37.5
10	AADG1-20-80	2	10	37.5
11	AADG1-30-70	3.75	8.75	37.5
12	AADG1-40-60	5	7	37.5
13	AADG2-20-80	2	10	37.5
14	AADG2-30-70	3.75	8.75	37.5
15	AADG2-40-60	5	7	37.5

2.3 การผสมส่วนผสมด้วยเครื่อง internal mixer

ทำการตั้งสภาวะการผสมผ่านโปรแกรม Mixer โดยใช้อุณหภูมิห้องผสม (ตั้งอุณหภูมิ zone 1, 2 และ 3) ให้มีค่า 160 °C ความเร็วรอบในการผสม 60 rpm ด้วย roller blade เวลาในการผสม 10 นาทีและทำการต่ออุปกรณ์สำหรับป้อนสารโดยใช้ต้อน้ำหนัก เริ่มทำการผสม โดยเครื่องจะทำการ calibration แรง torque ที่ใช้ในการหมุน screw แล้วจึงบรรจุสารลงในอุปกรณ์ป้อนสารแล้ววางด้วยต้อน้ำหนัก ทำให้อัตราการป้อนส่วนผสมลงในห้องผสมมีค่าคงที่ (มีผลต่อค่า torque) เครื่องจะทำการผสม ในขณะที่ค่า torque ที่เวลาผสมใดๆ จะถูกโปรแกรมบันทึกไว้ เป็น

กราฟระหว่างค่า Torque-time ซึ่งจะกราฟนำค่าดังกล่าวมาวิเคราะห์พฤติกรรมของการผสมในสูตรต่างๆได้

สำหรับการวิเคราะห์พลังงานในการผสมจะนำข้อมูลจากโปรแกรม mixer มาทำการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Mixer Data Correlation โปรแกรมจะคำนวณพลังงานของการผสม (Plasticization energy) จากพื้นที่ใต้กราฟของค่า torque ที่เริ่มต้นจนถึงค่า torque สูงสุด มีหน่วยเป็น kNm



ภาพที่ 6 แสดงลักษณะของแป้งหลังจากที่ผสมเสร็จแล้ว

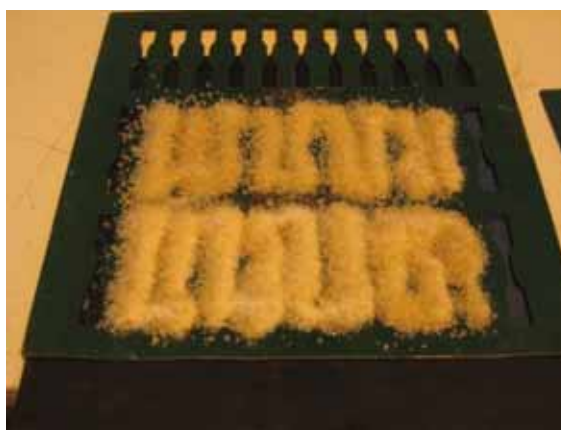
2.4 การขึ้นรูปชิ้นงานเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล

นำแป้งที่ผสมด้วยเครื่อง internal mixer มาบดด้วยเครื่องบดดังแสดงในภาพ 11 จนกลายเป็นผงละเอียด แล้วนำมาเทใส่แม่พิมพ์ที่มีภาพร่างเป็น micro-tensile และขึ้นงานสำหรับทดสอบ impact testing ดังแสดงในภาพ 13 ซึ่งใช้สารประมาณ 120 g ต่อ ครั้ง จากนั้นนำแผ่นเหล็กประกบแม่พิมพ์แล้วนำเข้าเครื่อง compression molding ที่ตั้งอุณหภูมิ plate ด้านบนและด้านล่างเท่ากับ 160°C โดยขั้นตอนการอัดเข้าแม่พิมพ์ดังนี้

- ขั้นที่ 1 : ใช้แรงอัด 0 pound เป็นเวลา 10 นาที
- ขั้นที่ 2 : ใช้แรงอัด 5000 pounds เป็นเวลา 5 นาที
- ขั้นที่ 3 : ใช้แรงอัด 15000 pounds เป็นเวลา 5 นาที
- ขั้นที่ 4 : ใช้แรงอัด 25000 pounds เป็นเวลา 5 นาที
- ขั้นที่ 5 : เปิดน้ำหล่อเย็นเข้าสู่ plate ทั้งสองเป็นเวลา 5 นาที



ภาพที่ 7 แป้งที่ผ่านการผสมมาแล้วถูกนำมาบดให้เป็นผง



ภาพที่ 8 ลักษณะการเทแป้งที่บดลงในแม่พิมพ์รูป micro-tensile

นำชิ้นงานออกในขณะที่แม่พิมพ์ยังอุ่นอยู่ เพราะถ้าเอาออกขณะที่แม่พิมพ์เย็นตัวที่อุณหภูมิห้องจะทำให้เอาชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์ยากเนื่องจากชิ้นงานมีสมบัติแข็งเปราะมาก

ตอนที่ 3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และการทดสอบสมบัติต่างๆ

3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0

3.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันโดยใช้ Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

การพิสูจน์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นหลังจากนำ polyol มาทำปฏิกิริยากับ acid chloride เพื่อหาหมู่ฟังก์ชัน ester ในผลิตภัณฑ์ โดยการนำ ผลิตภัณฑ์ปริมาณ 0.010 g ผสมลงใน KBr แล้วนำไปบด นำไปเข้าเครื่องกดอัดเป็น Disc ใช้โหมดทดสอบแบบ TR ในช่วง wave number เท่ากับ $600-4000\text{ cm}^{-1}$ ตั้งค่า resolution ของการ scans เท่ากับ 16 scans จากนั้นนำกราฟมาเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้

นอกจากเทคนิคนี้จะได้เห็นฟีกของหมู่ ester ที่สามารถยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ PTT/AADG0 ได้แล้ว ยังสามารถนำพื้นที่ใต้กราฟของ peak ที่สำคัญ ซึ่งสามารถนำมาเปรียบเทียบการเกิด esterification reaction ของอนุพันธ์แต่ละตัวได้ โดยค่าพื้นที่ใต้กราฟสามารถคำนวณจากโปรแกรม OPUS

3.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของสารโดยใช้ C^{13} Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR)

นำสาร polyol ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา esterification ซึ่งเป็นสารที่มีขั้วมาก จึงต้องใช้ D_2O เป็นตัวทำละลาย ส่วนอนุพันธ์ของ PTT/AADG0 นั้นเป็นสารที่มีขั้วต่ำจึงใช้ $CDCl_3$ เป็นตัวทำละลาย โดยจะใช้สารตัวอย่างประมาณ 20 mg ละลายด้วยตัวทำละลายดังกล่าวแล้วบรรจุลงในหลอดสำหรับทดสอบ NMR FT mode ที่ 75.46 MHz. ซึ่งเทคนิคนี้สามารถเห็นการต่อกันของ carbon อะตอมในโครงสร้างของสารได้

3.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน

3.2.1 Impact testing (charpy impact) ทำตามมาตรฐาน ASTM D256

3.2.1.1 บากชิ้นงานทดสอบด้วยเครื่องบากจำนวน สิบครั้งละประมาณ 8-15 ชิ้น

3.2.1.2 วัดความกว้าง ความหนา ของพื้นที่รอยบากของชิ้นงาน

3.2.1.3 นำชิ้นงานไปทดสอบโดยยึดชิ้นงานให้แน่นที่ฐานของเครื่องทดสอบและหันด้านที่มีรอยบากออกจาก pendulum (ขนาด 4 Jules) แล้วปล่อย pendulum ให้ตกลงมากระทบชิ้นงาน

3.2.1.4 บันทึกค่าพลังงานต่อพื้นที่ของรอยแตกในหน่วย (J)

3.2.1.5 คำนวณหาพลังงานต่อพื้นที่ของรอยแตก (kJ/mm^2)

3.2.1.6 หาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูล

3.2.2 Tensile testing ทำตามมาตรฐาน ASTM D638

3.2.2.1 วัดความกว้างความหนาของชิ้นงาน dumbbell จำนวน 8-15 ชิ้นของแต่ละสูตรด้วยเวอร์เนียคาร์ลิปเปอร์ โดยทำการวัด 3 ช่วง คือ ช่วงต้น ช่วงกลาง ช่วงปลายจากนั้นนำค่ากลางมาใช้ในการคำนวณ

3.2.2.2 นำชิ้นงานไปทดสอบแรงดึง โดยใช้ความเร็วการทดสอบ 10 mm/min โดยใช้ load cell ขนาด 1 kN ตามมาตรฐาน ASTM D638

3.2.2.3 บันทึกผลข้อมูลค่า Young's modulus, tensile strength และ percent strain at break จากนั้นทำการทดสอบเช่นเดียวกันทุกชิ้นงาน

3.2.2.4 นำข้อมูลมาเขียนกราฟหาความสัมพันธ์ของสมบัติเชิงกลในแต่ละสูตร

3.2.2.5 หาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูล

3.2.3 การทดสอบ Dynamic Mechanical Analyzing

3.2.3.1 ขึ้นรูปชิ้นงานเป็นลักษณะวงกลม ให้มีความหนาประมาณ 3 มิลลิเมตรและความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 9 มิลลิเมตร

3.2.3.2 ทำการทดสอบ โดยใช้ shear mode ด้วยความถี่ 1 Hz ตั้งค่า force amplitude ที่ 5 N และค่า displacement amplitude ที่ 60 μm อุณหภูมิที่ทดสอบคือ -100 °C ถึง 100 °C อัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C/min

3.3 การศึกษาปริมาณการดูดความชื้นของชิ้นงาน

เตรียมสารละลายของ magnesium nitrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) โดยการนำ magnesium nitrate ผสมกับน้ำกลั่นในบีกเกอร์ที่มีการให้ความร้อนเล็กน้อย จากนั้นทำให้อิ่มตัวยิ่งยวด ต่อมาเทสารละลายดังกล่าวลงไปใน chamber ที่มีฝาปิด จะได้ chamber ที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 53% ต่อมานำชิ้นงานที่เตรียมไว้ข้างต้น ซึ่งในที่นี้จะใช้ชิ้นงานทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงในสูตรละ 7-10 ชิ้น โดยนำชิ้นงานวางบนตระแกรงลวด แล้วนำไปเก็บไว้ใน chamber ที่ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ 53% หลังจากนั้นเก็บชิ้นงานไว้เป็นเวลา 15 วัน โดยในแต่ละวันจะนำชิ้นงานออกมาชั่งน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน สุดท้ายนำน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปคำนวณหา % water adsorption ซึ่งคำนวณได้จากสมการ

$$\text{Water adsorption (\%)} = ((W_t - W_0)/W_0) \times 100 \quad \text{สมการ 1}$$

โดยตัวแปร W_0 และ W_t คือ น้ำหนักเริ่มต้น และ น้ำหนักที่ระยะเวลาใดๆตามลำดับ



ภาพที่ 9 ชิ้นงานจะถูกเขียนหมายเลขก่อนนำเก็บใน chamber



ภาพที่ 10 การวางชิ้นในตะแกรงลวดใน chamber ที่ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ 53%RH

3.4 การศึกษาความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่างพลาสติกไซเซอร์กับโมเลกุลแป้ง

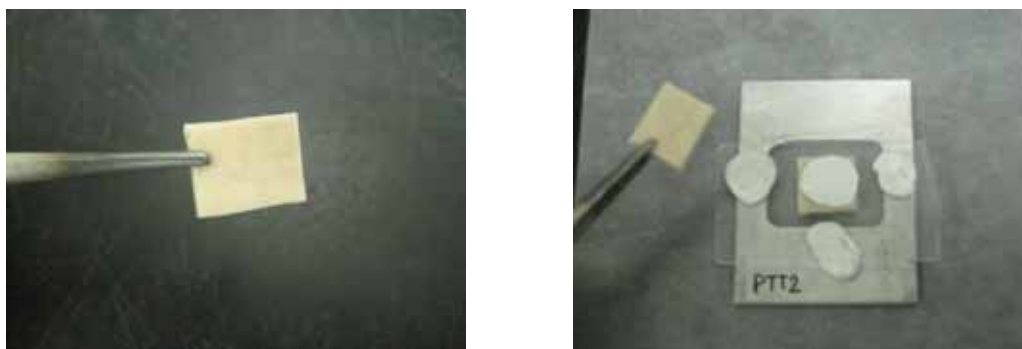
นำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปมาแล้วตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ให้มีน้ำหนัก 5-10 mg จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่อง TGA โดยทดสอบภายใต้สภาวะบรรยากาศ N_2 ที่ช่วงอุณหภูมิ 50-600 °C โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min จากผลการทดลองที่ได้จะได้ค่า Onset temperature (อุณหภูมิเริ่มสลายตัว) และ Inflection point temperature (อุณหภูมิเฉลี่ยของการสลายตัวของสาร) ซึ่งค่าทั้งสองสามารถนำมาเปรียบเทียบพลังงานของพันธะไฮโดรเจนระหว่างพลาสติกไซเซอร์และโมเลกุลแป้งได้

ตอนที่ 4 การวิเคราะห์หาปริมาณผลึกและรูปแบบของผลึกในชิ้นงาน

4.1 การเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบ XRD

ชิ้นงานสำหรับทดสอบ XRD สามารถใช้ชิ้นงาน impact testing ได้แต่ต้องตัดให้มีขนาด 2 x 2 cm² และต้องมีผิวเรียบ เพื่อที่จะให้สามารถนำไปใส่ในที่จับสำหรับที่วางชิ้น

ของเครื่อง XRD ได้ โดยชิ้นงานจะถูกนำมาเก็บไว้ใน chamber ที่ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ 53% ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในวันที่ 0, 7, 14, 30, 56 วัน



ภาพที่ 11 ชิ้นงานสำหรับทดสอบด้วยเครื่อง XRD และการวางชิ้นงานบน sample holder



ภาพที่ 12 การเตรียม sample ที่เป็นผงลงบนกระจก slide สำหรับทดสอบด้วยเครื่อง XRD

4.2 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย XRD

ใช้ copper radiation K_{α} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) และ voltage เท่ากับ 40 kV และกระแสไฟฟ้าในการวิเคราะห์ 30 mA มุมที่ทำการศึกษา $2\theta = 10-30^{\circ}$ ความละเอียดในการกวาดมุม 0.02 องศาต่อวินาที ผลลัพธ์ที่ได้จากเครื่องจะต้องใช้โปรแกรมแปลงสัญญาณของเครื่องเป็นข้อมูล ASCII เพื่อนำข้อมูลไปวิเคราะห์หาปริมาณผลึกและตำแหน่ง 2θ ของ intensity ที่สำคัญ

4.3 การวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยโปรแกรม JADE 5.0

โปรแกรม JADE นี้สามารถ smooth กราฟทำให้เห็นความชัดเจนมากขึ้น และได้ค่า 2θ ที่สนใจได้ นอกจากนี้ยังสามารถใช้สมการสำหรับหาพื้นที่ใต้กราฟเพื่อหาปริมาณ

ผลึกได้ โดยทั้งนี้การเลือกสมการและ peak ที่สนใจ จะต้องทำการ fit curve หลายๆ ครั้งจนกว่า ค่า R จะมีค่าเป็นเส้นตรงมากที่สุด หลังจากนั้นทำการสั่งให้โปรแกรมรายงานค่าร้อยละของผลึกออกมาโดยอาศัยสมการดังนี้

$$\%X_c = (A_c / A_t) \times 100 = \{ A_c / (A_c + A_a) \} \times 100 \quad \text{สมการ 2}$$

โดยที่ %X_c คือ ร้อยละของผลึก A_c คือ พื้นที่ของบริเวณที่เป็นผลึก A_a คือพื้นที่ใต้กราฟส่วนที่เป็น Amorphous และ A_t พื้นที่ทั้งหมดระหว่าง A_c + A_a

ตอนที่ 5 การวิเคราะห์ค่าเฉลี่ยจากผลการทดสอบด้วยสถิติ One way ANOVA test

นำค่าเฉลี่ยของผลการทดสอบในแต่ละครั้งและแต่ละสูตร โดยแทนสัญลักษณ์ด้วยตัวเลข 0-15 ดังแสดงในตารางที่ 17 ป้อนข้อมูลลงในโปรแกรม SPSS version 12.0 แล้วทำการวิเคราะห์ความต่างกันของค่าเฉลี่ยโดยใช้สถิติ One way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% และทำการเปรียบเทียบผลแบบคู่ลำดับเพื่อดูว่า คู่ใดบ้างที่มีค่าเฉลี่ยแตกต่างกันโดยใช้วิธีของ Scheffe's test และ Posthoc เนื่องจากวิธีนี้เหมาะสำหรับชิ้นงานทดสอบที่มีจำนวนไม่เท่ากัน หลังจากนั้นการแสดงผลทางสถิติจะทำการแทนด้วยสัญลักษณ์ตัวอักษรภาษาอังกฤษเป็นตัวยกสูงขนาดเล็ก ซึ่งตัวอักษรที่เหมือนกันแสดงว่ามีค่าเฉลี่ยไม่แตกต่างกัน โดยผลการทดสอบจากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมได้แสดงไว้ในภาคผนวก

ตอนที่ 6 การวิเคราะห์สมบัติทางสัณฐานวิทยา

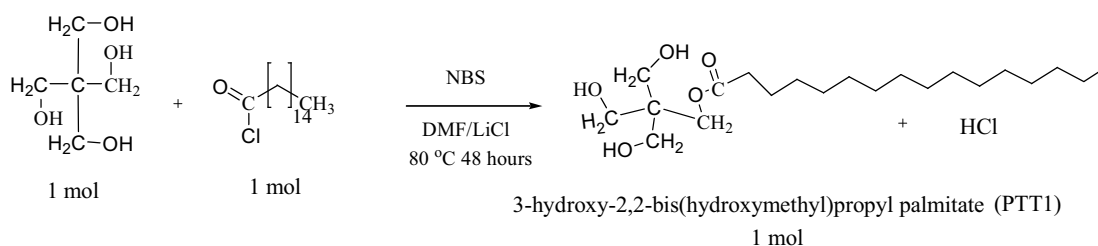
การศึกษาลักษณะพื้นผิวรอยแตกหักของ TPS โดยการนำชิ้นงานไปจุ่มลงในไนโตรเจนเหลว จากนั้นหักชิ้นงานแล้วนำไปเก็บไว้ในที่ที่มีสารดูดความชื้นทันที จากนั้นนำชิ้นงานติดลงบนแผ่น slit สำหรับทดสอบด้วยเทคนิค SEM นำชิ้นงานไปเคลือบด้วยทองคำเป็นเวลา 30 นาทีก่อนทำการทดสอบ ในการวิเคราะห์ผลจะใช้กำลังขยายที่ 100 เท่า และ 500 เท่า แรงดันไฟฟ้าที่ใช้ 20 kV

บทที่ 4

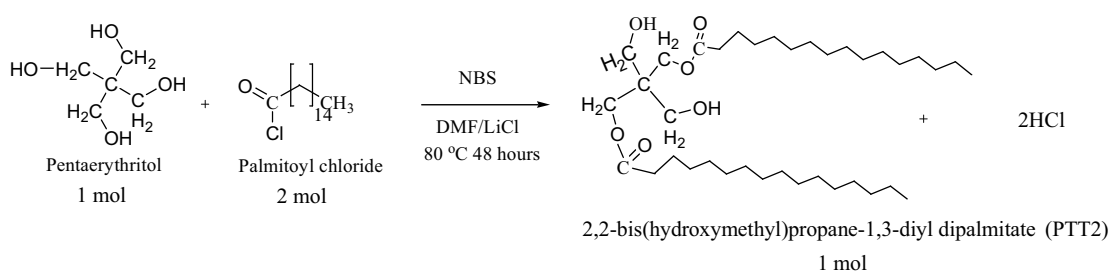
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ pentaerythritol และ alpha-alpha-diglycerol กับ palmitoyl chloride ผ่านปฏิกิริยา esterification โดยใช้ 5% NBS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

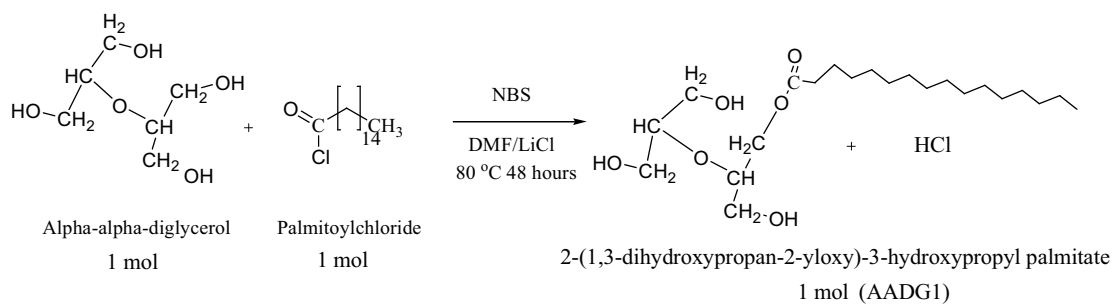
การสังเคราะห์อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 โดยนำมาทำปฏิกิริยา esterification กับ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมลที่ต่างกัน ดังแสดงต่อไปนี้



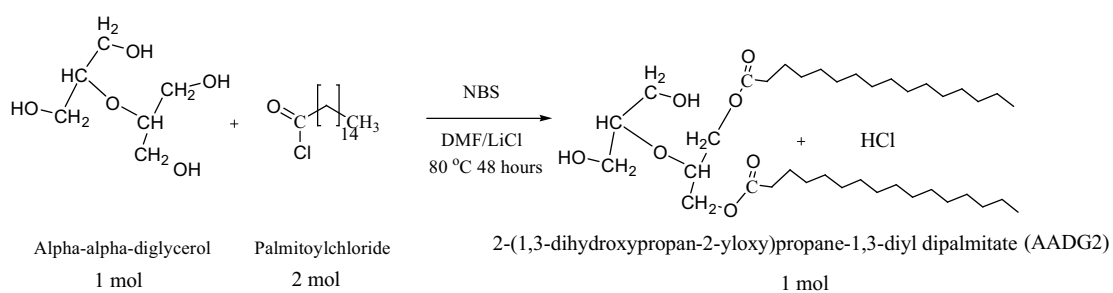
ภาพที่ 13 การเกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่าง PTT0 และ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมล 1 : 1



ภาพที่ 14 การเกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่าง PTT0 และ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมล 1 : 2



ภาพที่ 15 การเกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่าง AADG0 และ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมล 1 : 1

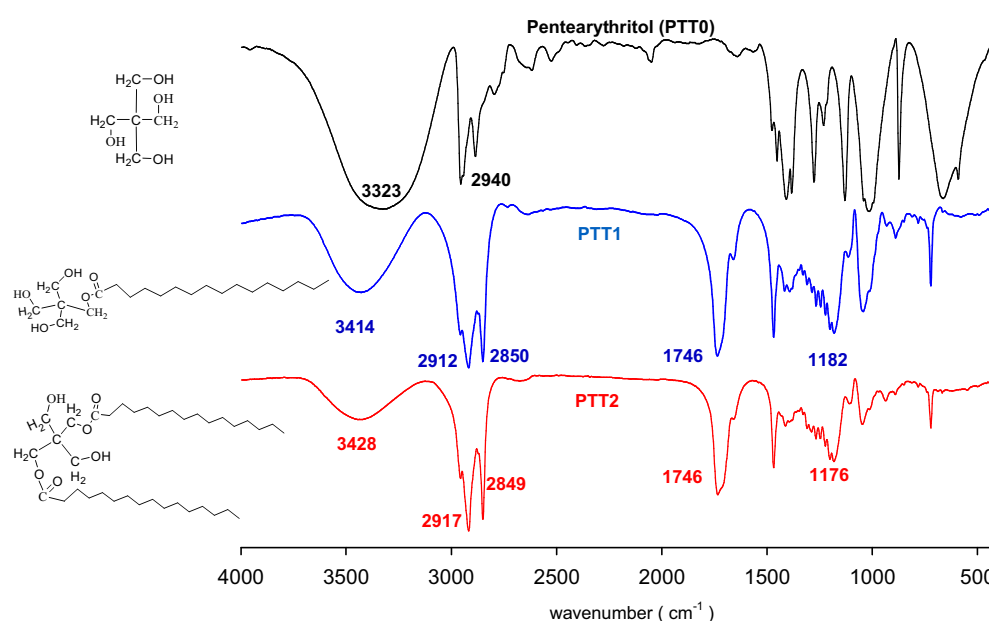


ภาพที่ 16 การเกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่าง AADG0 และ palmitoyl chloride ในสัดส่วนโดยโมล 1 : 2

1. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของอนุพันธ์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier infrared spectroscopy (FT-IR)

1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PTT1 และ PTT2

เลขคลื่นที่แสดงหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ pentaerythritol และอนุพันธ์ของ pentaerythritol ดังแสดงในภาพ 17



ภาพที่ 17 FT-IR spectrum ของ pentaerythritol , PTT1 และ PTT2

3323, 3414, 3428 cm^{-1}	คือ	O-H
2912, 2917 cm^{-1}	คือ	C-H stretching (long aliphatic chain)
2850, 2849 cm^{-1}	คือ	C-H stretching (long aliphatic chain)
1448 cm^{-1}	คือ	C-H bending
1746 cm^{-1}	คือ	C=O stretching (ester)
1182, 1176 cm^{-1}	คือ	C-O stretching (ester)

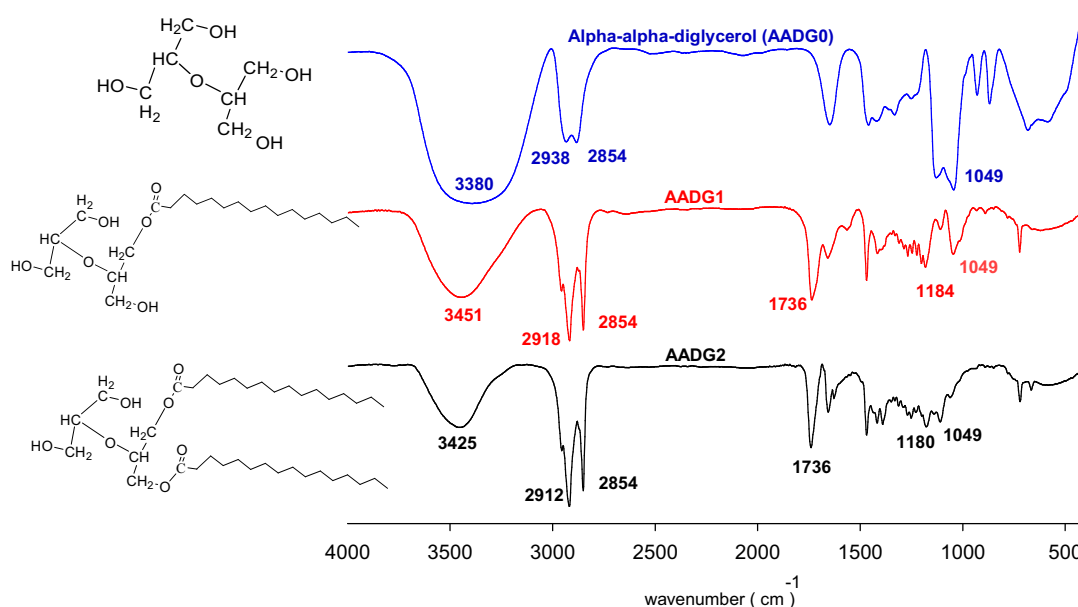
จะเห็นได้ว่าบริเวณเลขคลื่น $3323 - 3428 \text{ cm}^{-1}$ จะแสดงถึงแบนด์ของ hydroxyl group ของการทำปฏิกิริยา esterification ระหว่าง PTT : palmitoyl chloride ในสัดส่วนเท่ากับ 1 : 1 และ 1 : 2 โดยโมล (hydroxyl group ในโมเลกุลของ PTT จะเกิด ester linkage กับโมเลกุลของ palmitoyl chloride) โดย spectrum ของ PTT1 จะถูกแทนที่เพียง 1 ตำแหน่ง ส่วน spectrum ของ

PTT2 จะมีการแทนที่ 2 ตำแหน่ง ส่งผลให้ PTT2 มีปริมาณหมู่ hydroxyl group ที่เหลือในโมเลกุลน้อยกว่า PTT1 เท่ากับ 1 หมู่ ทำให้ intensity ของหมู่ hydroxyl group ใน PTT1 จะมีความเข้มมากกว่า PTT2

นอกจากนี้แบนด์ที่สำคัญใน spectrum ของ PTT1 และ PTT2 ที่แสดงถึงการเกิด ester linkage ระหว่าง hydroxyl group ของ PTT กับ หมู่ acyl chloride ของ palmitoyl chloride บริเวณเลขคลื่น 1746 (C=O), 1176 (C-O) cm^{-1} และแบนด์บริเวณ 2912 cm^{-1} และ 2850 cm^{-1} จะเป็นของสายยาวของ aliphatic chain ของ palmitoyl chloride ที่แทนที่ในโมเลกุลของ pentaerythritol เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับ pure pentaerythritol [15]

1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ AADG1 และ AADG2

หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของ α - α -diglycerol และอนุพันธ์ของ α - α -diglycerol ดังแสดงในภาพ 18



ภาพที่ 18 FT-IR spectrum ของ α - α -diglycerol , AADG1 และ AADG2

3380, 3451, 3452 cm^{-1}	คือ	O-H stretching
2918, 2938 cm^{-1}	คือ	C-H stretching (long aliphatic chain)
2854 cm^{-1}	คือ	C-H stretching (long aliphatic chain)
1736 cm^{-1}	คือ	C=O stretching (ester)
1448 cm^{-1}	คือ	C-H bending
1184, 1180 cm^{-1}	คือ	C-O stretching (ester)
1049 cm^{-1}	คือ	C-O-C stretching (ether linkage)

ลักษณะ spectrum ของ α - α -diglycerol และอนุพันธ์ของ α - α -diglycerol ในภาพ 18 จะมีความคล้ายกับ spectrum ของ pentaerythritol และอนุพันธ์ของ pentaerythritol ดังนี้ คือ บริเวณแบนด์ 3380 – 3452 cm^{-1} แสดงเอกลักษณ์ของหมู่ hydroxyl group โดยความเข้มจะลดลงเมื่อโมเลกุลของ α - α -diglycerol ถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลของ palmitoyl chloride ที่มากขึ้น สำหรับบริเวณแบนด์ 2918 และ 2845 cm^{-1} คือแบนด์ของสายโซ่ยาวของ aliphatic chain ของ palmitoyl chloride [16] และบริเวณแบนด์ 1049 cm^{-1} เป็นแบนด์ของหมู่ฟังก์ชัน ether ในโมเลกุลของ α - α -diglycerol

นอกจากนี้ผลจากการเปรียบเทียบค่า intensity ของ peak ที่แสดงการเกิดปฏิกิริยา esterification ในตารางที่ 4 โดยใช้ พีคบริเวณตำแหน่ง 2938-2940 cm^{-1} (แทนด้วยสัญลักษณ์ x) ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของ C-H stretching ของ polyol ในแต่ละชนิด ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณการเกิด esterification เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า intensity ของหมู่ -OH บริเวณ 3300-3400 cm^{-1} (แทนด้วยสัญลักษณ์ a) มี intensity ค่าลดลง แต่ตำแหน่งของ ester linkage (แทนด้วยสัญลักษณ์ c) และ aliphatic chain (แทนด้วยสัญลักษณ์ b) จะมีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4 อัตราส่วนระหว่างค่า intensity ของพีคเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา esterification

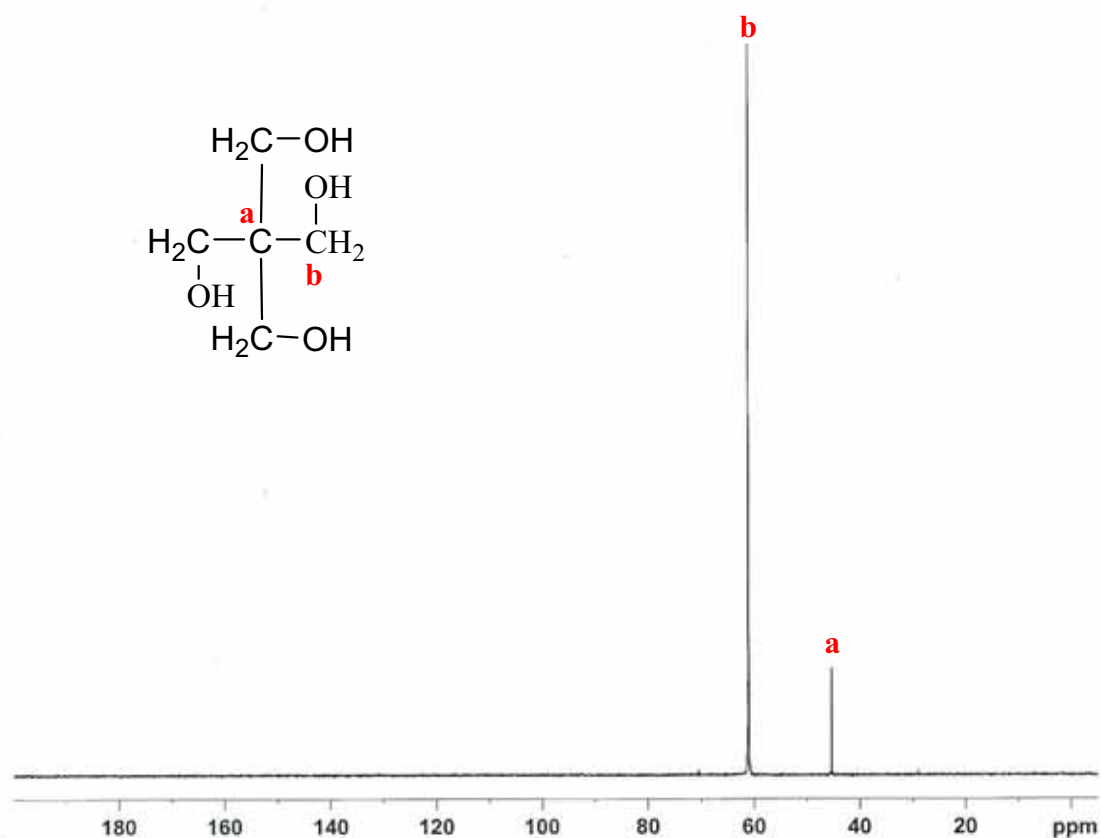
สารตัวอย่าง	peak I	peak II	peak III	peak IV
	hydroxyl group	aliphatic chain	ester linkage	ester linkage
		of palmitic acid	(1736-1746	(-CH ₂ - ของ
	(3300-3400	(2910-2930	cm ⁻¹)	polyol
	cm ⁻¹)	cm ⁻¹)		2940 cm ⁻¹)
	ratio of intensity	ratio of intensity	ratio of intensity	ratio of intensity
	a	b	c	x
PTT0	1.6	0	0	1.4
PTT1	0.7	1.5	1.4	1.2
PTT2	0.4	1.5	1.10	0.80
AADG0	1.4	0	0	0.80
AADG1	0.8	1.2	1.0	1.0
AADG2	0.6	1.3	0.85	0.8

ตารางที่ 4 (ต่อ)

สารตัวอย่าง	peak I	peak II	peak III
	hydroxyl group	aliphatic chain of	ester linkage
		palmitic acid	
	(3300-3400 cm ⁻¹)	(2910-2930 cm ⁻¹)	(1736-1746 cm ⁻¹)
	ratio of intensity	ratio of intensity	ratio of intensity
	a/x	b/x	c/x
PTT0	1.14	0	0
PTT1	0.58	1.25	1.16
PTT2	0.50	1.87	1.37
AADG0	1.75	0	0
AADG1	1.00	1.5	1.00
AADG2	0.75	1.52	1.06

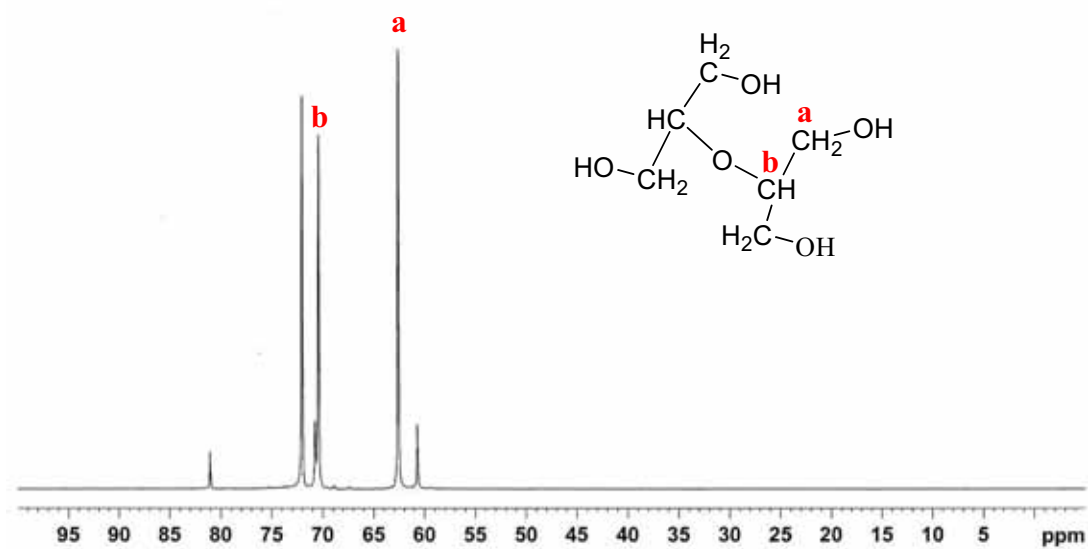
2. การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค C^{13} Nuclear magnetic resonance spectroscopy (C^{13} NMR)

การศึกษาโครงสร้างทางเคมีของอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ด้วยเทคนิค C^{13} NMR ให้ผลการทดลองการเปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยา esterification ดังแสดงตารางที่ 5



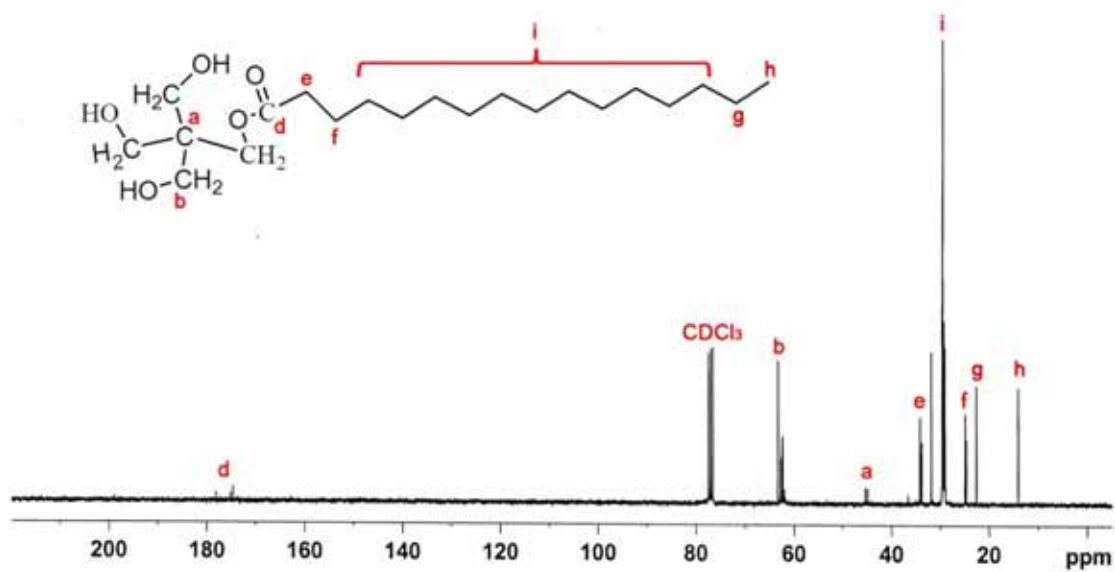
ภาพที่ 19 C^{13} NMR spectrum ของ pentaerythritol

จากภาพที่ 19 จะเห็นได้ว่าโครงสร้างทางเคมีของ pentaerythritol (PTT0) มีลักษณะสมมาตร ดังนั้นคาร์บอนอะตอมที่ตำแหน่ง a และ b จะมีสิ่งแวดล้อมที่เหมือนกันจึงเกิดพีคเพียง 2 ตำแหน่ง โดยตำแหน่งคาร์บอนอะตอมกลาง (ตำแหน่ง a) จะแสดงสัญญาณ (chemicals shift) ที่ 45 ppm โดยมีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบ sp^3 และสิ่งแวดล้อมรอบอะตอมไม่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่ง b ที่สัญญาณ 61 ppm เป็นตำแหน่งของคาร์บอนที่ต่อกับหมู่ดึงอิเล็กตรอน ($C-OH$) ทำให้เกิดการ shift ของสัญญาณสูงขึ้นและ intensity ของตำแหน่ง b จะมีค่าความเข้มมากกว่าตำแหน่ง a เพราะว่าสถานะแวดล้อมของคาร์บอนอะตอมแบบ b มีปริมาณมากกว่าแบบ a

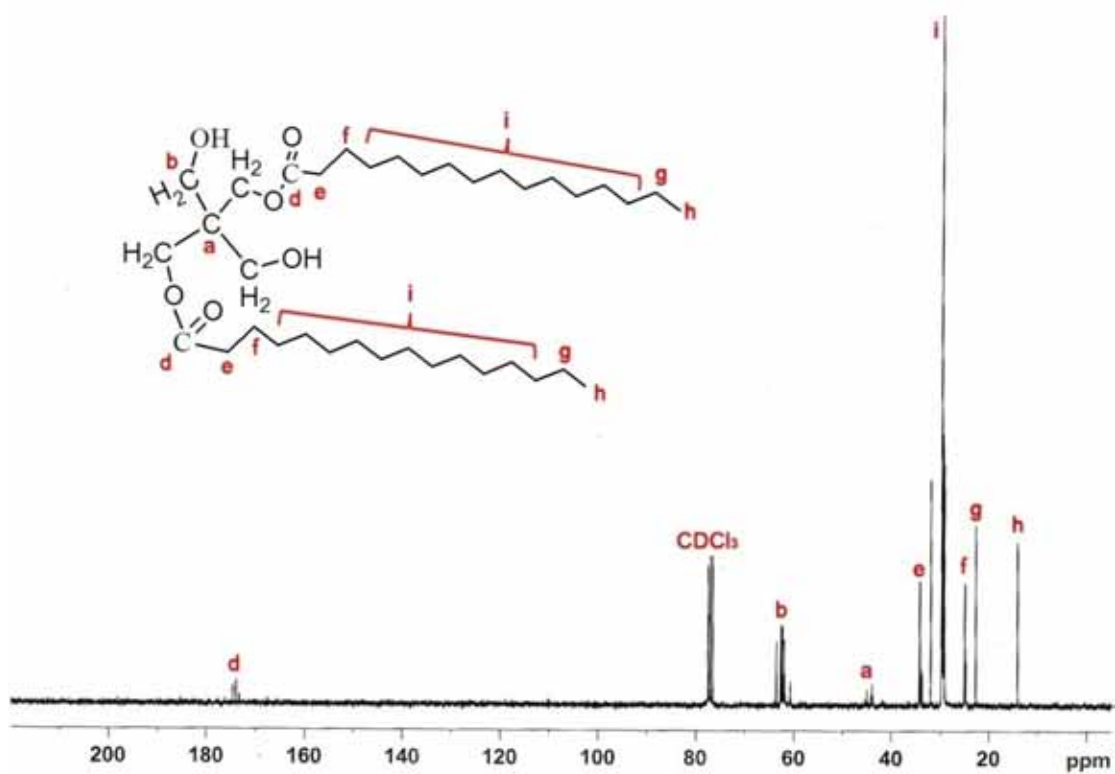


ภาพที่ 20 ^{13}C NMR spectrum ของ α - α -diglycerol

จากภาพที่ 20 จะเห็นได้ว่าโครงสร้างทางเคมีของ α - α -diglycerol มีลักษณะสมมาตรซึ่งคล้ายกับโครงสร้างของ pentaerythritol โดยตำแหน่งคาร์บอนตำแหน่ง a ซึ่งมีหมู่ดิงอิเล็คตรอน (-OH) จะแสดงสัญญาณที่ 63 ppm นอกจากนี้พีคที่ตำแหน่ง b ที่สัญญาณ 71 ppm เป็นตำแหน่งของคาร์บอนที่ต่อพันธะ ether linkage

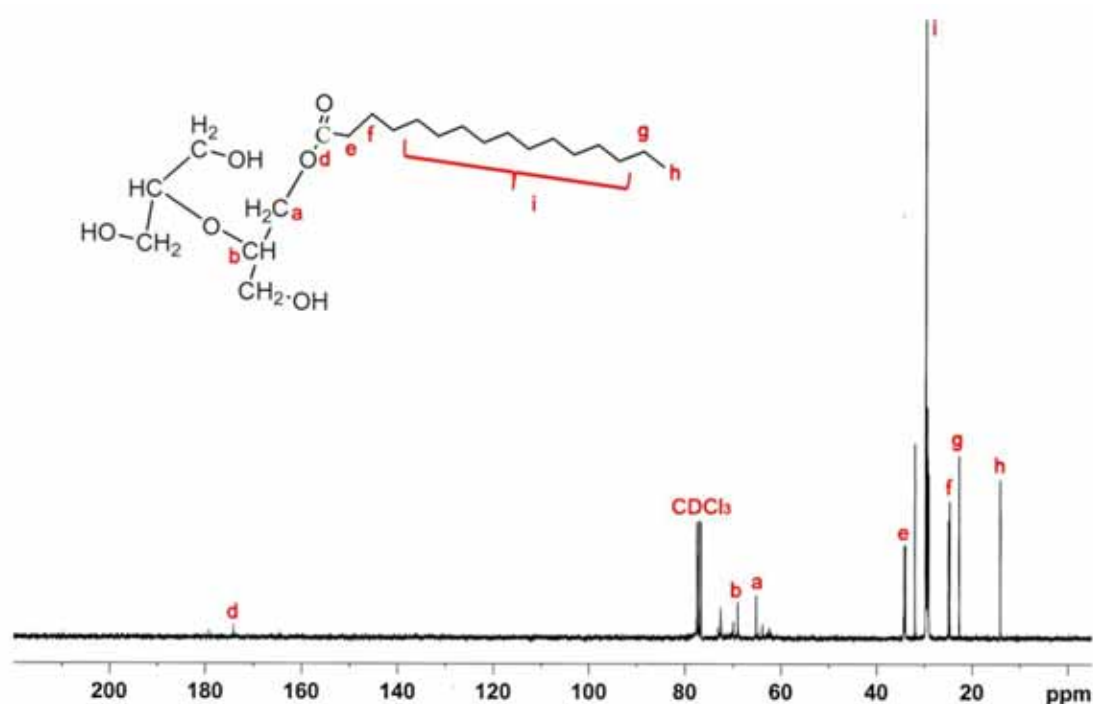


ภาพที่ 21 ^{13}C NMR spectrum ของ PTT1

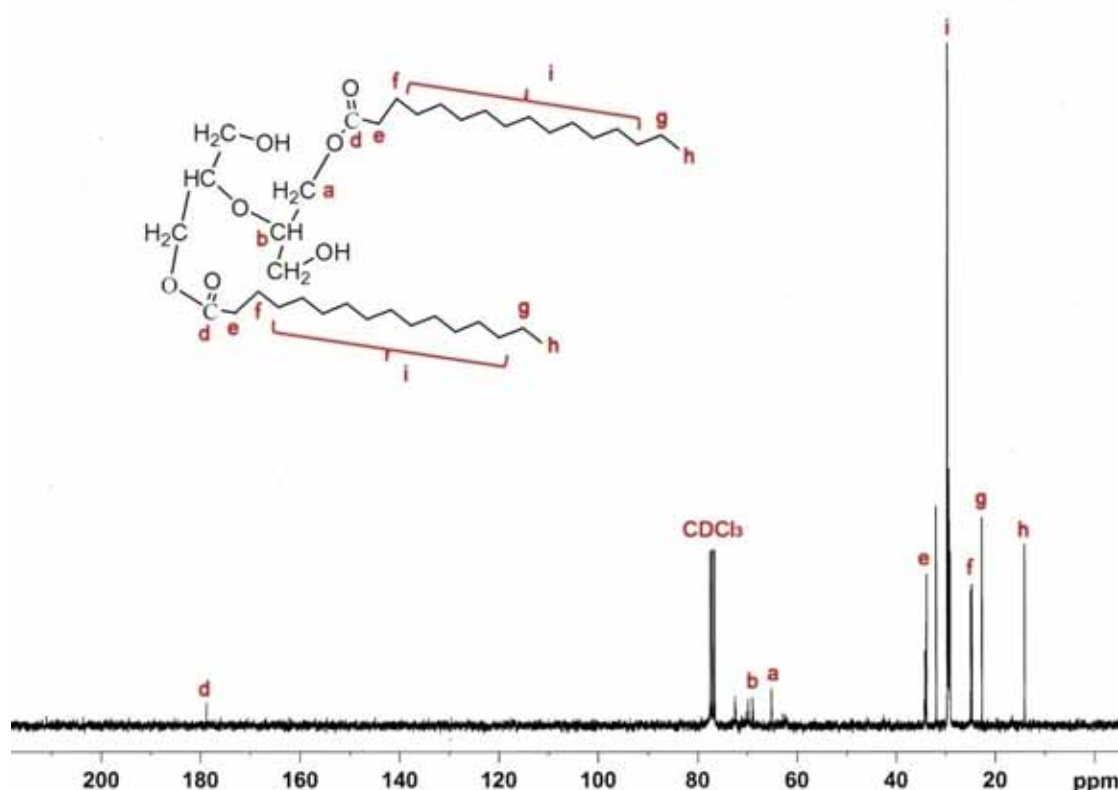


ภาพที่ 22 ^{13}C NMR spectrum ของ PTT2

จากภาพ 21 และ 22 จะเห็นว่าพีคที่บริเวณตำแหน่งสัญญาณที่สำคัญมีดังนี้ (d) 174 ppm (COO), (e) 34 ppm (CH_2COO), (f) 25 ppm ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), (g) 23 ppm (CH_2CH_3), (h) 14.5 ppm (CH_3), (i) 29 ppm ($-\text{CH}_2-$), (b) 63 ppm ($\text{CH}_2\text{-OH}$) และ (a) 45 ppm (C) [17] โดยพีคที่ยืนยันว่า การเกิดปฏิกิริยา esterification ได้เกิดขึ้น คือ ตำแหน่ง d และ i จะเห็นได้ว่า intensity ของ PTT1 ในภาพ 25 จะม้นน้อยกว่า PTT2 ทั้งนี้เป็นเพราะใน โมเลกุลของ PTT2 มีปริมาณพันธะ ester linkage และ long aliphatic chain มากกว่านั่นเอง ส่วนพีค b ของ PTT1 จะมีค่า intensity มากกว่า PTT2 ทั้งนี้เป็นเพราะ PTT2 เกิดปฏิกิริยา esterification มากกว่า



ภาพที่ 23 ^{13}C NMR spectrum ของ AADG1



ภาพที่ 24 C^{13} NMR spectrum ของ AADG2

จากภาพ 23 และ 24 จะเห็นว่าพีคที่บริเวณตำแหน่งสัญญาณที่สำคัญมีดังนี้ (d) 178 ppm (COO), (e) 34 ppm (CH_2COO), (f) 25 ppm (CH_2CH_2COO), (g) 23 ppm (CH_2CH_3), (h) 14.5 ppm (CH_3), (i) 29 ppm ($-(CH_2)_n$), (b) 69 ppm (CH_2-OH) และ (a) 63 ppm (C) โดยพีคที่ยืนยันว่าการเกิดปฏิกิริยา esterification ได้เกิดขึ้น คือ ตำแหน่ง d และ i จะเห็นได้ว่า intensity ของ AADG1 ในภาพ 4. จะมีค่าน้อยกว่า AADG2 ทั้งนี้เป็นเพราะในโมเลกุลของ AADG2 มีปริมาณพันธะ ester linkage และ long aliphatic chain มากกว่านั่นเอง ส่วนพีค a ของ AADG1 จะมีการเปลี่ยนแปลงค่า intensity ไม่ชัดเจนเท่ากับใน PTT series

จากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR และ C^{13} NMR จึงเป็นเทคนิคที่สามารถยืนยันผลการทดลองในการเตรียมอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 โดยใช้ NBS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้สำเร็จ โดยการใช้สภาวะดังกล่าวมีความสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยา esterification ได้ดีและให้ร้อยละผลผลิตสูงซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้มีผู้วิจัยไว้แล้ว[15]

อัตราส่วนระหว่างค่า intensity ของพีคที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา esterification โดยใช้เทคนิค C^{13} NMR

ตารางที่ 5 อัตราส่วนระหว่างค่า intensity ของ chemical shifts ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา esterification อนุพันธ์ของ pentaerythritol

สารตัวอย่าง	peak I	peak II		
	C อะตอมกลาง (a)	C ติดกับ		
	(ตำแหน่ง 44 ppm)	Hetero atom (b) (ตำแหน่ง 60 ppm)	Ratio of (b/a)	%
	intensity	intensity	ratio of intensity	percent
PTT0	1.4	9.8	7	70
PTT1	0.3	1.98	6.6	66
PTT2	0.3	1.1	3.6	36

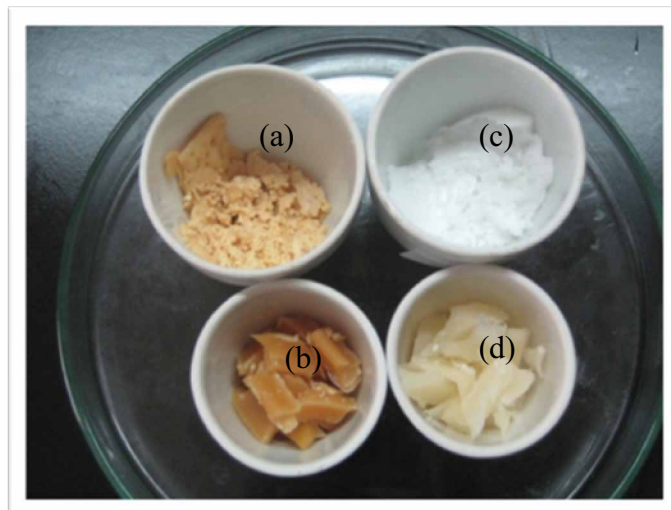
ตารางที่ 6 อัตราส่วนระหว่างค่า intensity ของ chemical shifts ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา esterification ของ α - α -diglycerol

สารตัวอย่าง	peak I	peak II		
	C ติดกับ	C อะตอม ณ		
	Hetero atom (a) (ตำแหน่ง 60 ppm)	ตำแหน่งพันธะ ether (b) (ตำแหน่ง 70 ppm)	Ratio of (b/a)	%
	intensity	intensity	ratio of intensity	percent
AADG0	5.8	4.7	1.23	12.3
AADG1	0.48	0.5	0.96	9.6
AADG2	0.45	0.5	0.90	9.0

ตารางที่ 7 ร้อยละผลผลิตของการเกิด esterification ที่อุณหภูมิต่างๆ

สารสังเคราะห์	ร้อยละผลผลิตที่อุณหภูมิต่างๆ (%)		
	(ปริมาณ NBS 5% ของน้ำหนัก polyol 48 ชั่วโมง)		
	70 °C	80 °C	90 °C
PTT1	66.20	67.25	59.35
PTT2	75.57	73.29	69.02
AADG1	69.87	75.84	73.71
AADG2	71.96	88.32	89.92

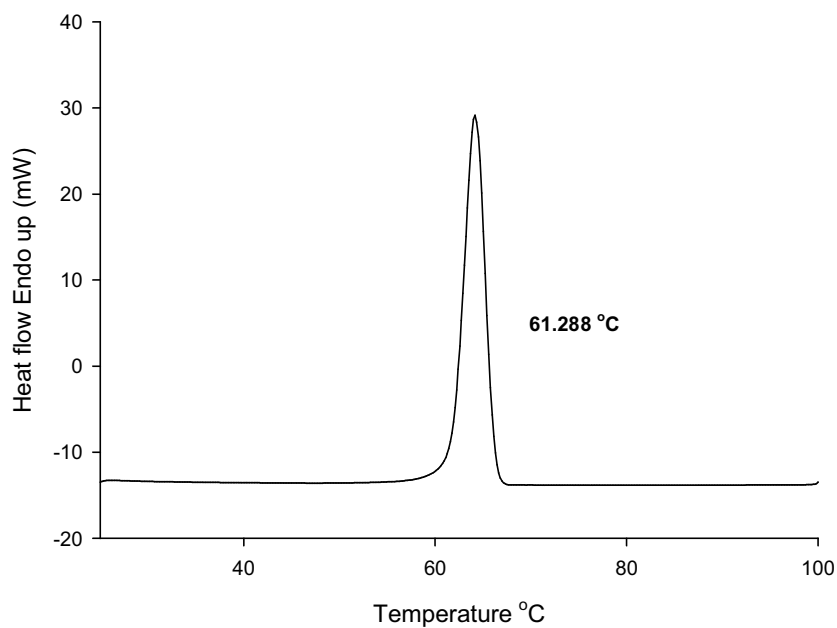
จากตารางที่ 7 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา esterification มีผลต่อร้อยละผลผลิตโดยอุณหภูมิที่เหมาะสม คือ 80 °C ซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าวให้ผลสอดคล้องกับผู้ที่เคยทำวิจัยมาแล้ว การที่ใช้อุณหภูมิสูงกว่า 80 °C อาจส่งผลให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนของสารได้ ซึ่งสังเกตได้จากสีของผลิตภัณฑ์ที่เข้มข้นในภาพที่ 29 [15]



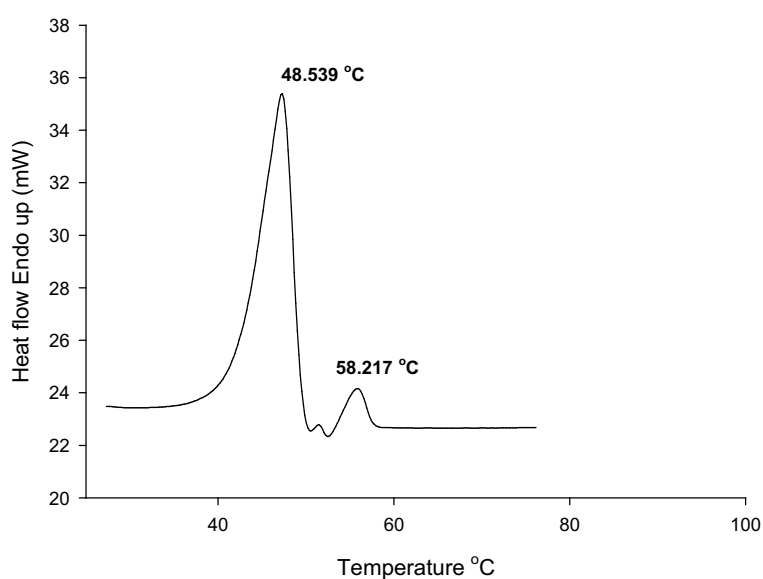
ภาพที่ 25 แสดงตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ (a) AADG1 80 °C
(b) AADG1 90 °C (c) PTT1 80 °C (d) PTT1 90 °C

2. การหาจุดหลอมเหลวของสารอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0

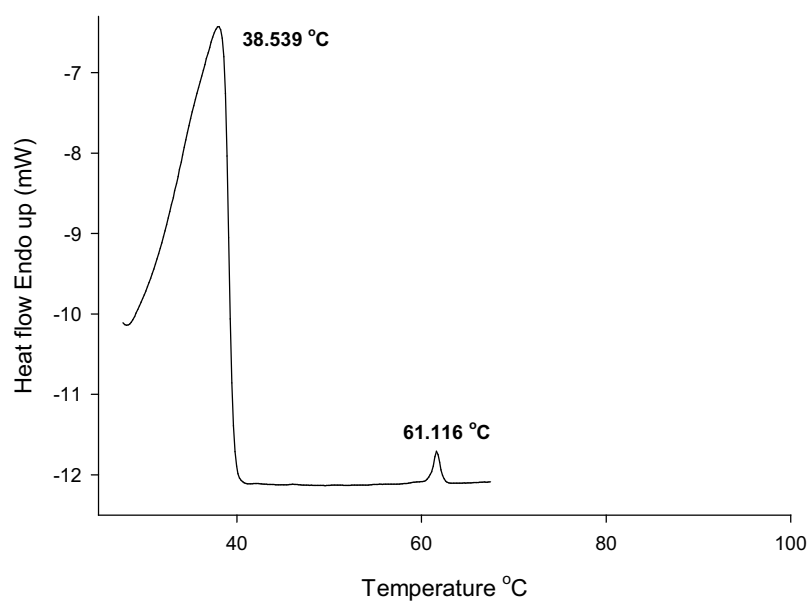
เนื่องจากการหาจุดหลอมเหลวของพลาสติกไซเซอรส์สังเคราะห์ด้วยวิธีการหาจุดหลอมเหลวด้วย capillary tube พบว่า มีช่วงการหลอมเหลวที่กว้าง ดังนั้นจึงใช้เทคนิค DSC ในการศึกษาการหลอมของผลึกของสารตัวอย่างซึ่งให้ผลการทดลองดังต่อไปนี้



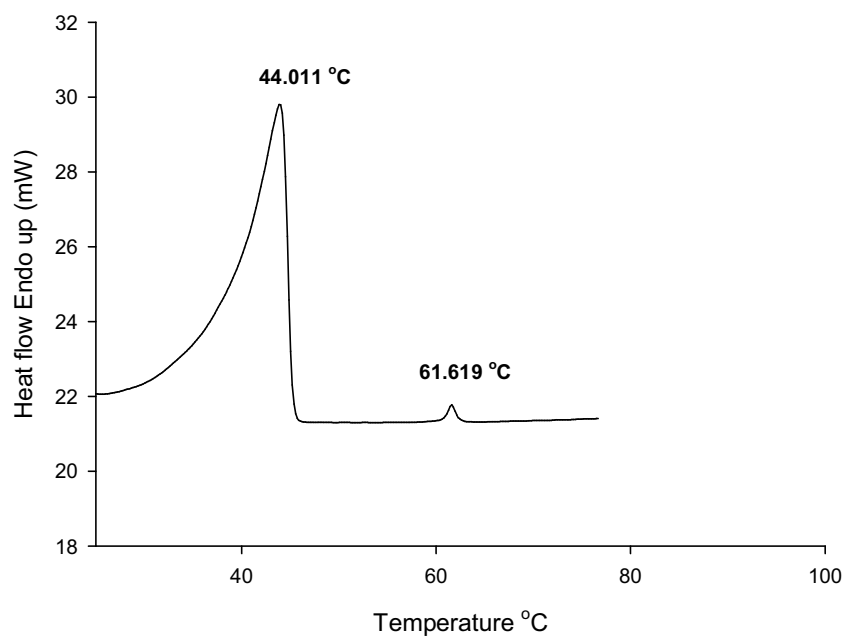
ภาพที่ 26 DSC thermogram ของ palmitic acid



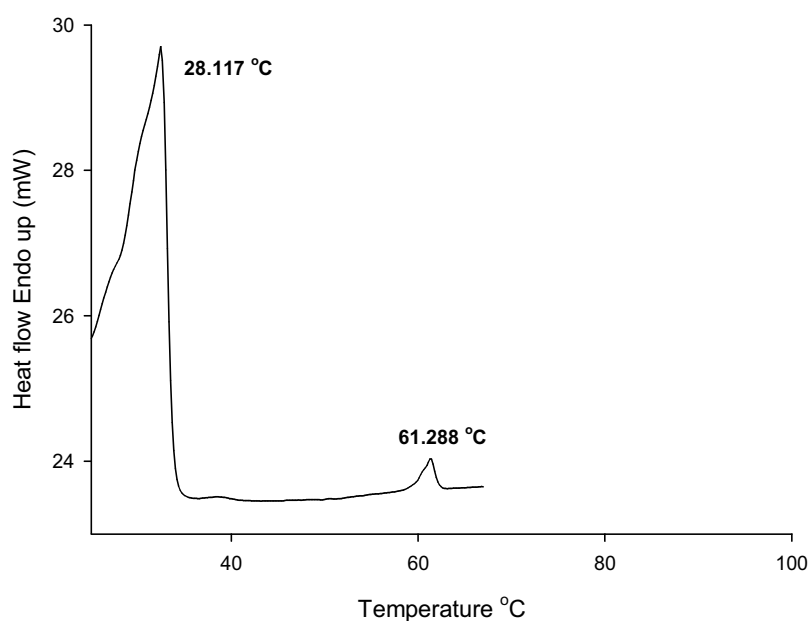
ภาพที่ 27 DSC thermogram ของ PTT1



ภาพที่ 28 DSC thermogram ของ PTT2



ภาพที่ 29 DSC thermogram ของ AADG1



ภาพที่ 30 DSC thermogram ของ AADG2

ตารางที่ 8 การหาจุดหลอมเหลวของอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 ด้วยเทคนิค DSC

สารตัวอย่าง	จุดหลอมเหลว °C	ลักษณะทั่วไป
Pentaerythritol (PTT0)	258	ของแข็งสีขาว
α - α -diglycerol (AADG0)	ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง	ของเหลวใส
Glycerol	ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง	ของเหลวใส
PTT1	48.539	ของแข็งสีขาว
PTT2	38.539	ของแข็งสีเหลือง
AADG1	44.011	ของแข็งสีเหลือง
AADG2	28.117	ของแข็งสีเหลืองนํ้าคล้ายเทียนไข

จากภาพที่ 26 -30 แสดงกราฟ DSC thermogram ของ pasticizer ที่สังเคราะห์ จะเห็นได้ว่าสารแต่ละชนิดก็จะมีจุดหลอมเหลวที่แตกต่างกัน โดยเรียงลำดับจากจุดหลอมเหลวสูงไปหาต่ำตามลำดับดังนี้ PTT1 > AADG1 > PTT2 > AADG2 โดย polyol ที่ถูกแทนที่ด้วยโมเลกุลของ

palmitic acid จะทำให้มีจุดหลอมเหลวต่ำลง ทั้งนี้เป็นเพราะโครงสร้าง aliphatic chain ในโมเลกุลทำให้เกิด free volume ระหว่างโมเลกุลมากขึ้น ทำให้ความหนาแน่นระหว่างโมเลกุลมีค่าต่ำลง ส่งผลให้จุดหลอมเหลวของสารลดลงเช่นกัน ส่วน AADG2 มีจุดหลอมเหลวต่ำสุดเพราะมีโครงสร้างที่เป็น aliphatic chain จำนวน 2 สายและนอกจากนี้ในโมเลกุลยังมีพันธะ ether linkage ซึ่งจะทำให้โมเลกุลสามารถงอและหมุนได้ จากเหตุผลดังกล่าวทำให้โมเลกุลของ AADG2 มีความหนาแน่นต่ำส่งผลทำให้จุดหลอมเหลวต่ำนั่นเอง ส่วนการดูความร้อนที่อุณหภูมิ 61 °C เป็นการหลอมของผลึก palmitic acid ที่เหลืออยู่น้อยในการทำปฏิกิริยา

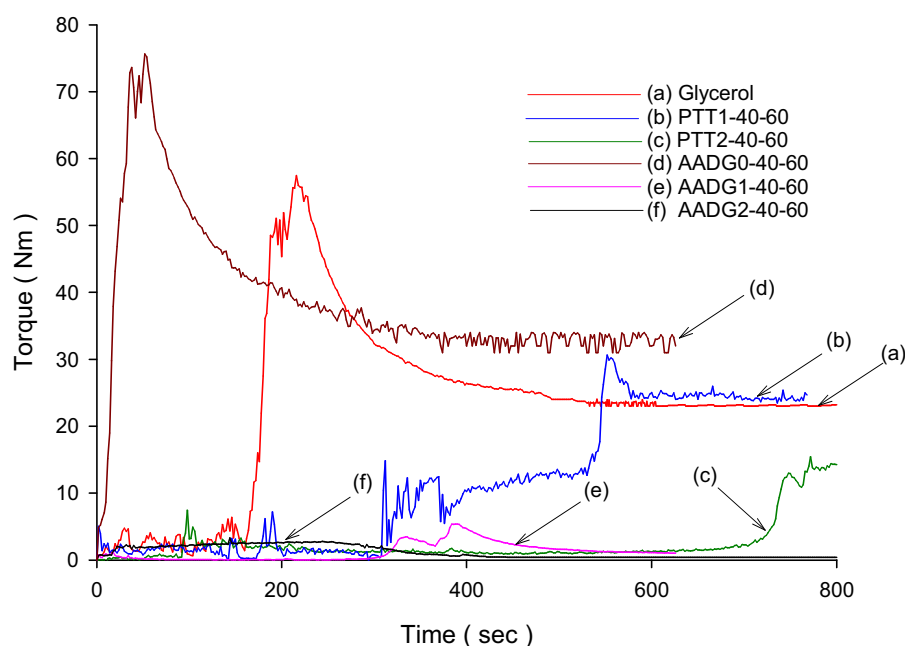
ตอนที่ 2 การศึกษาลักษณะการผสมแป้งกับพลาสติกไซเซอร์

ในการศึกษาพฤติกรรมการผสมและความหนืดขณะหลอมเหลวโดยใช้เครื่อง torque rheometer โดยจะนำแป้งที่ผสม plasticizer ในแต่ละสูตรอย่างละ 50 กรัม ซึ่งการเตรียมส่วนผสมได้แสดงไว้ใน ตารางที่ 3 จากนั้นส่วนผสมจะถูกเทลงใน mixing chamber โดยใช้สภาวะที่อุณหภูมิห้องผสม 160 °C ความเร็วรอบในการหมุน roller blade 60 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที โดยเครื่องจะรายงานค่า torque (Nm) บนแกน x และเวลา (t) บนแกน y จะปรากฏเป็นกราฟที่มีลักษณะที่แตกต่างกัน

ส่วนค่าพลังงานการผสม plasticization energy จะหาจากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างค่า torque-time โดยเริ่มวัดจากค่า torque ที่เริ่มมีค่าสูงขึ้นจนถึงค่า torque สูงสุด (ส่วนผสมเริ่มเกิดการหลอมเป็นเนื้อเดียวกัน) ซึ่งผลจากการศึกษาแสดงไว้ในตาราง 9

ตารางที่ 9 แสดงค่า Torque คงที่และค่าพลังงานในการผสมของแต่ละสูตร

สูตร	ค่า Torque คงที่ (Nm)	ค่าพลังงานในการผสม (kNm)
	(steady torque)	(plasticization energy)
Glycerol	23.3	41.0
PTT1-20-80	23.6	31.4
PTT1-30-70	23.3	39.6
PTT1-40-60	23.8	35.3
PTT2-20-80	14.5	37.3
PTT2-30-70	13.6	34.3
PTT2-40-60	13.9	27.3
AADG0-20-80	29.4	35.5
AADG0-30-70	32.5	45.8
AADG0-40-60	35.1	51.9
AADG1-20-80	7.90	13.3
AADG1-30-70	2.16	10.4
AADG1-40-60	1.03	13.2
AADG2-20-80	0.91	4.8
AADG2-30-70	0.85	5.6
AADG2-40-60	0.59	6.0



ภาพที่ 31 กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้สัดส่วนอนุพันธ์ของ
PTT0/AADG0 ที่ 40% ของ mixed plasticizer

จากภาพที่ 31 แสดงลักษณะการผสมแป้งกับ mixed plasticizer ในสูตรต่างๆ ที่ใช้ปริมาณอัตราส่วนของ plasticizer : glycerol เป็น 40 : 60 ลักษณะกราฟที่ได้จะมีลักษณะที่คล้ายกันคือ ค่าแรงบิดจะมีค่าเริ่มสูงขึ้นในตอนแรก เนื่องจาก starch granule บางส่วนเริ่มแตกออก จากนั้นโมเลกุลของ plasticizer จะแพร่เข้าไปใน starch granule ทำให้โมเลกุลเริ่มขยายออกและเกิดการดูดซับ plasticizer ช่วงนี้ค่า torque จะมีค่าสูงสุดหรือที่เรียกว่า “pseudo solid state” หลังจากนั้น ค่า torque จะมีค่าลดลงเนื่องจาก starch granule เริ่มแตกออกมากขึ้นและบางส่วนเริ่มหลอมรวมตัวกันเป็นของเหลวหนืด ซึ่งการที่โมเลกุลของแป้งที่แตกออกมาได้นั้น เนื่องจากการ plasticizer จะแทรกตัวอยู่ระหว่างโมเลกุลของแป้งและจะช่วยลดพลังงาน hydrogen bonding ระหว่างโมเลกุลของแป้ง ทำให้แป้งเกิดการหลอมได้ดีมากขึ้น จนกระทั่งถึงจุดที่ค่าแรงบิดมีค่าคงที่ (steady state torque) นั้นแสดงว่า starch granule ได้แตกออกจนและหลอมผสมเป็นเนื้อเดียวกัน[18]

ในการเปรียบเทียบความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลว สามารถใช้ความสัมพันธ์ของสมการ Power law model ดังนี้

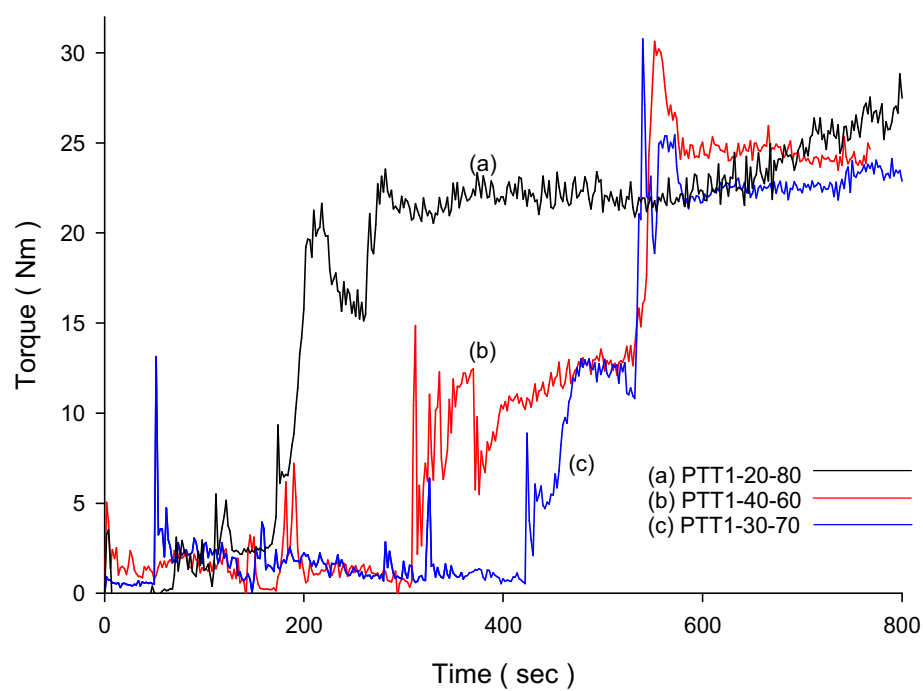
$$\tau = C_1 T \quad \text{สมการ 3} \quad \gamma = C_2 N \quad \text{สมการ 3}$$

$$\eta = \tau / \gamma = (C_1 T / C_2 N) = A(T/N) \quad \text{สมการ 4}$$

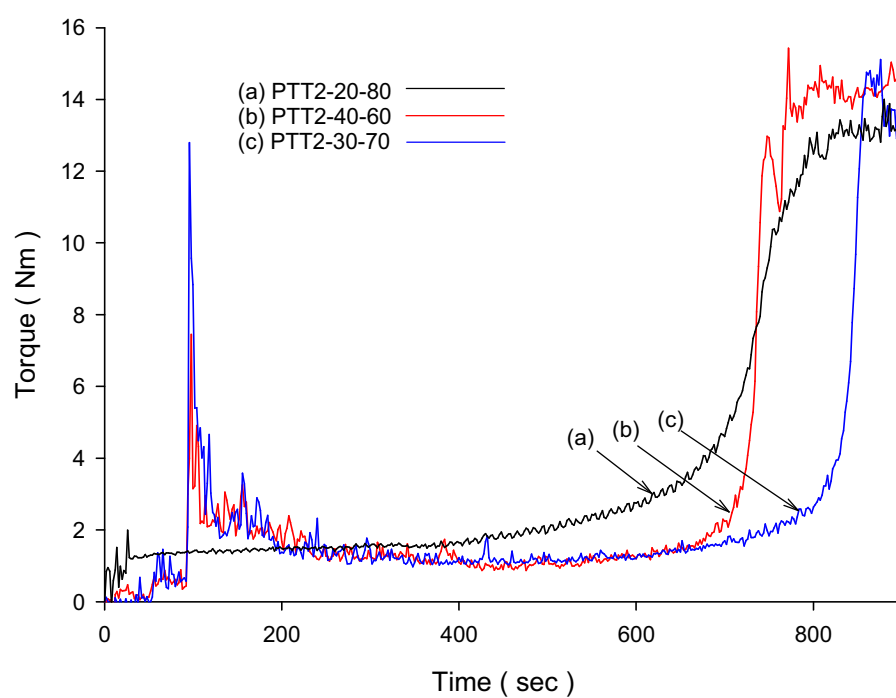
โดย ค่า τ คือ shear stress , γ คือ strain rate , η คือ ความหนืด , T คือ ค่าแรงบิด , N คือ ความเร็วรอบในการหมุน roller blade และ C_1, C_2 คือ complex geometry ของ blade จากสมการ 3 และ 4 ในการผสมจะใช้ความเร็วรอบ (N) คงที่ ดังนั้นค่าแรงบิดที่วัดได้จะแปรผันตรงกับความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลว โดยในงานวิจัยนี้จะสนใจค่าแรงบิดที่คงที่ (พอลิเมอร์หลอมเป็นเนื้อเดียวกันหมด) และพลังงานในการผสม (plasticization energy)

จากภาพที่ 31 แสดงให้เห็นพฤติกรรมของการผสมแต่ละสูตรซึ่งมีค่าบิดคงที่แตกต่างกัน โดยเรียงลำดับจากค่าแรงบิดคงที่จากมากไปหาน้อยดังนี้ AADG0-40-60 (35.1 Nm) > Glycerol (23.3 Nm) ~ PTT1-40-60 (23.8 Nm) > PTT2-40-60 (13.9 Nm) > AADG1-40-60 (1.03 Nm) > AADG2-40-60 (0.59 Nm) ทั้งนี้เป็นเพราะความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่าง plasticizer และแป้งที่ไม่เท่ากัน โดย plasticizer ที่สามารถสร้างพันธะ hydrogen bond กับโมเลกุลแป้งได้ดีมีค่าแรงบิดคงที่สูง ทำให้โมเลกุลของแป้งเคลื่อนผ่านกันได้ง่าย ส่งผลให้ความหนืดของหลอมเหลวสูงขึ้นด้วยเช่นกัน

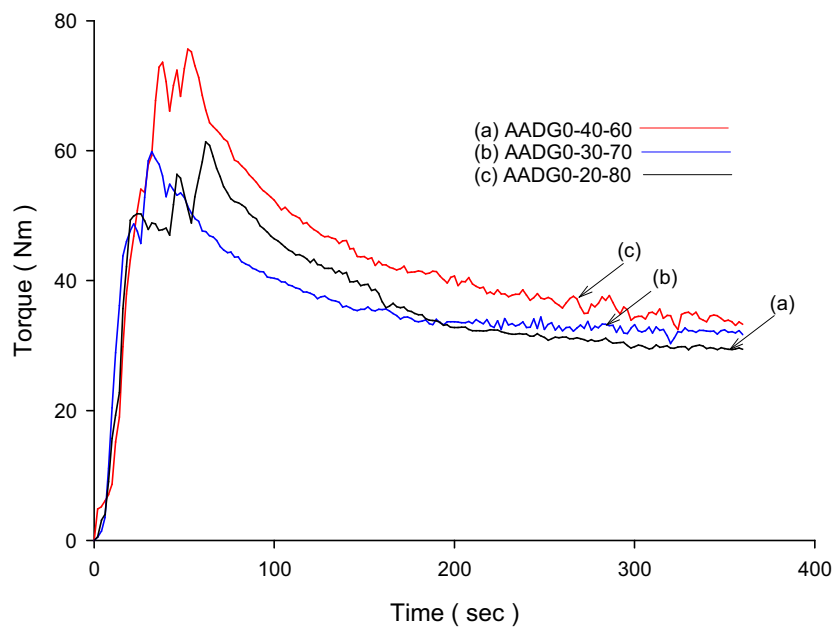
สูตร AADG0-40-60 มีค่าแรงบิดคงที่และพลังงานในการผสม มีค่าสูงสุดอันดับหนึ่ง (33 Nm, 90.1 kNm) นั้นเป็นเพราะ AADG0 มีหมู่ hydroxyl group จำนวน 4 หมู่ จึงสามารถสร้างพันธะ hydrogen bond กับโมเลกุลแป้งได้มากที่สุด อันดับสองคือสูตร Glycerol เนื่องจากโมเลกุลของ glycerol มี hydroxyl group จำนวน 3 หมู่ จึงมีความแข็งแรงของพันธะ hydrogen bond ทำให้ค่าแรงบิดคงที่ (23.3 Nm) น้อยกว่า AADG0 ส่วนสูตร PTT1-40-60 จะมีค่าแรงบิดคงที่ (23.8 Nm) ค่อนข้างจะเท่ากับ glycerol เนื่องจากมีปริมาณหมู่ hydroxyl group จำนวน 3 หมู่ อันดับสามคือสูตร PTT2-40-60 ซึ่ง PTT2 มีปริมาณหมู่ hydroxyl group ในโครงสร้าง จำนวน 2 หมู่ และ long aliphatic chain จำนวน 2 สาย ส่งผลทำให้ความสามารถในการสร้างพันธะ hydrogen กับโมเลกุลของแป้งลดลง ค่าแรงบิดคงที่จึงมีค่าน้อยกว่า PTT1 อันดับ 4 คือสูตร AADG1-40-60 ซึ่งมีปริมาณหมู่ hydroxyl group จำนวน 3 หมู่และมี long aliphatic chain จำนวน 1 สาย นอกจากนี้โมเลกุลมี ether linkage ทำให้มีความ flexible ในโครงสร้างได้มาก ทำให้ค่าแรงบิดคงที่ (1.03 Nm) มีค่าต่ำว่า AADG0 อันดับสุดท้ายคือ สูตร AADG2-40-60 ซึ่งโมเลกุลของ AADG2 มีปริมาณหมู่ hydroxyl group จำนวน 2 หมู่และ long aliphatic chain จำนวน 2 สาย ทำให้ความสามารถในการสร้างพันธะ hydrogen bond กับโมเลกุลแป้งได้ต่ำที่สุดและจะเห็นได้ว่าค่าพลังงานในการผสมจะแปรผันตามค่าแรงบิดคงที่



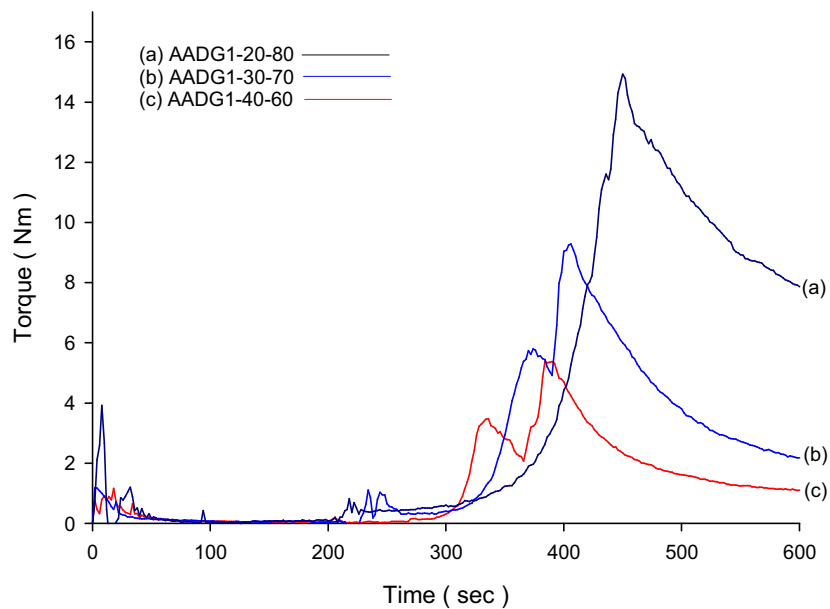
ภาพที่ 32 กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ PTT1 เป็น mixed plasticizer



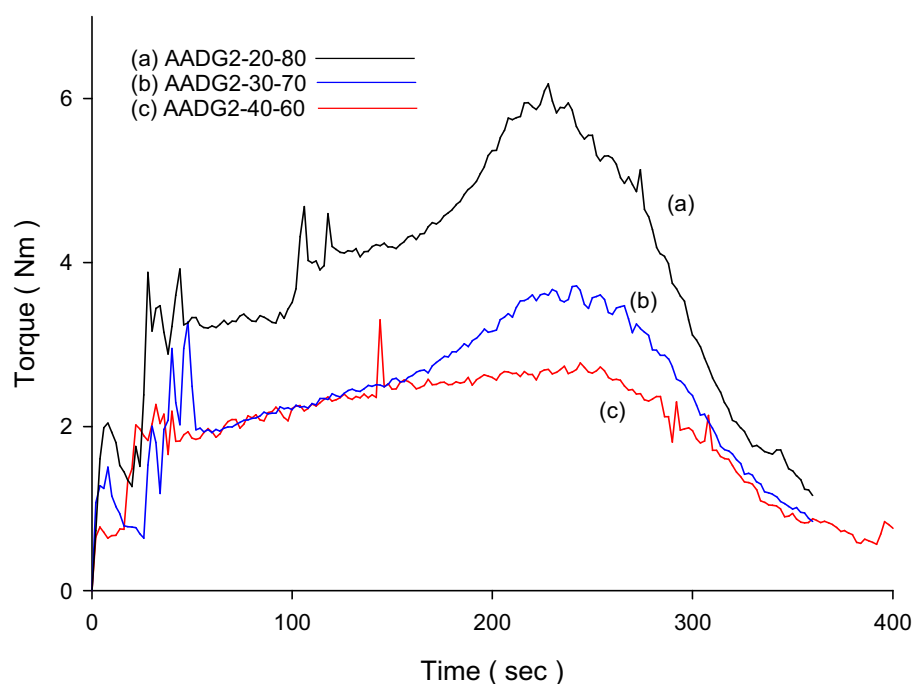
ภาพที่ 33 กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ PTT2 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 34 กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ AADG0 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 35 กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ AADG1 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 36 กราฟแสดงลักษณะการผสมของสูตรที่ใช้ AADG2 เป็น mixed plasticizer

จากภาพที่ 33 แสดงให้เห็นว่าสูตรที่มีปริมาณ glycerol สูง 80% ของ mixed plasticizer (a) จะทำให้แป้งเกิดการหลอมได้เร็วเนื่องจากมีโมเลกุลขนาดเล็ก ดังนั้นจึงมีความสามารถในการแพร่เข้าไปใน starch granule ได้เร็ว ส่วนสูตรที่มีปริมาณ glycerol ต่ำ (c) จะใช้เวลานานกว่าในการที่จะทำให้แป้งเกิดการหลอม เนื่องจากอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 นั้นมีขนาดโมเลกุลใหญ่จึงแพร่เข้าไปใน starch granule ได้ยาก

สำหรับการใช้อ่อนนุพันธ์ของ PTT (สูตรที่ใช้ PTT1 และ PTT2 เป็น mixed plasticizer) ปริมาณที่เพิ่มขึ้นเป็น 20% 30% และ 40% จะเห็นได้ว่า ค่าแรงบิดคงที่ขณะเกิดการหลอมเหลวมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก

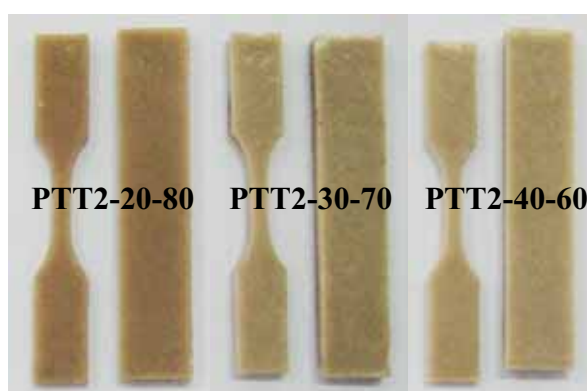
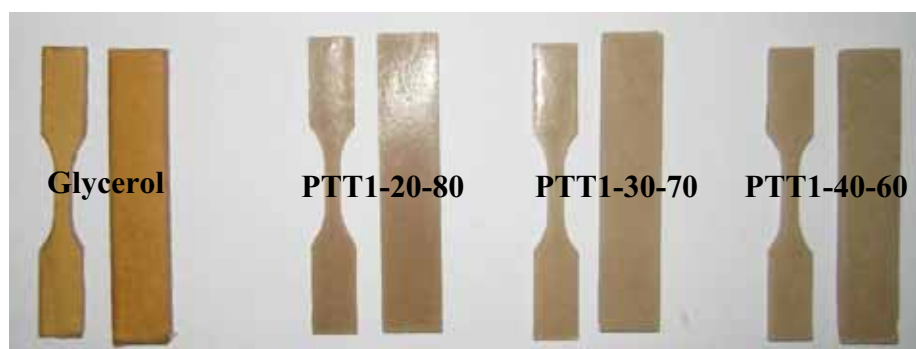
จากภาพที่ 35-36 ในการใช้อ่อนนุพันธ์ของ AADG0 (สูตรที่ใช้ AADG1 และ AADG2 เป็น mixed plasticizer) ซึ่งการใช้ปริมาณมากขึ้นเป็น 20% 30% และ 40% จะเห็นได้ว่ามีแนวโน้มที่จะทำให้ค่าแรงบิดคงที่มีค่าลดลง นั่นแสดงว่าการใช้อ่อนนุพันธ์ของสารดังกล่าวมีความสามารถในการช่วยทำให้สายโซ่โมเลกุลของแป้งเกิดการเคลื่อนผ่านกันได้มากขึ้น ส่งผลให้ความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวมีค่าต่ำลง เมื่อเทียบกับสูตรที่ใช้ glycerol เป็น plasticizer เพียงอย่างเดียว แต่ทั้งนี้ในการใช้ plasticizer ที่มีปริมาณหมู่ hydroxyl group สูงเป็น mixed plasticizer เช่น สูตรที่ใช้ AADG0 จะให้ผลตรงข้ามคือ เมื่อเพิ่มปริมาณ AADG0 มากขึ้นเป็น 20% 30% และ 40% จะทำให้ค่า

แรงบิดคงที่มีค่าสูงขึ้น เนื่องมาจาก plasticizer เกิดการสร้างพันธะ hydrogen กับโมเลกุลของแป้งจำนวนมาก ส่งผลให้ขณะเกิดการหลอมเหลว สายโซ่โมเลกุลแป้งเกิดการเคลื่อนที่ผ่านกันได้ยากขึ้น ดังนั้นความหนืดของระบบจึงสูงขึ้น [19]

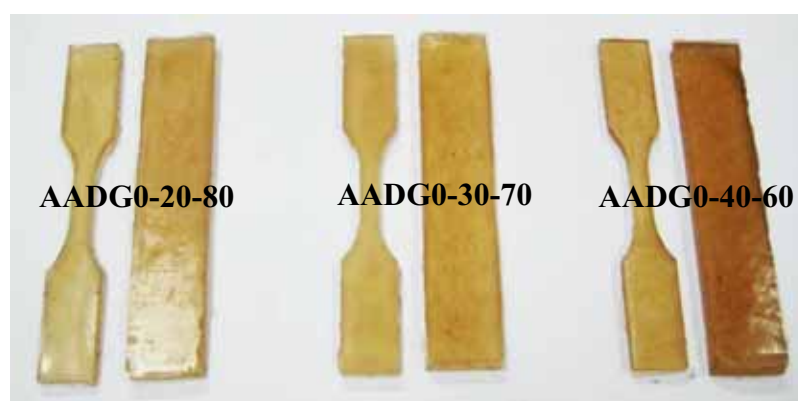


ภาพที่ 37 ลักษณะของ mixed starch ใน mixing chamber

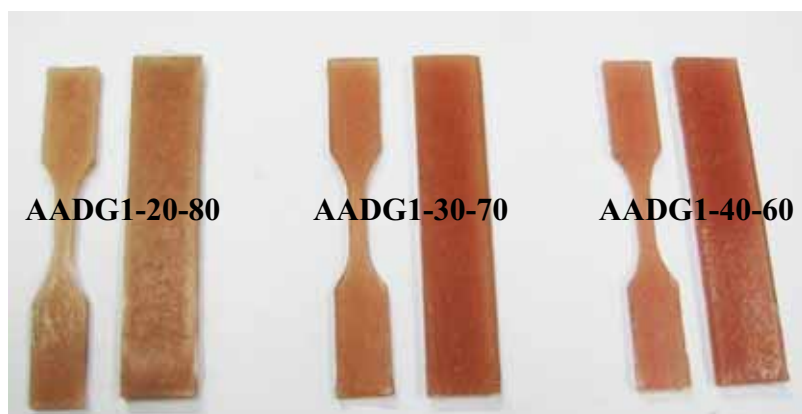
นอกจากนี้พบว่าการใช้อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 เป็น mixed plasticizer นอกจะช่วยลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวแล้วยังสามารถช่วยในการนำชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์ได้ดี ดังแสดงในภาพ 37 ภาพด้านซ้ายจะเห็นว่าแป้ง สูตร Glycerol จะติดกับ roller blade และผนังห้องผสม ส่วนภาพด้านขวาเป็นสูตร PTT1-20-80 จะเห็นได้ว่า แป้งที่ผสมแล้วจะมีลักษณะเป็นก้อน แทะออกจากห้องผสมได้ง่าย นอกจากนี้ยังสามารถขึ้นรูปได้ง่ายอีกด้วย



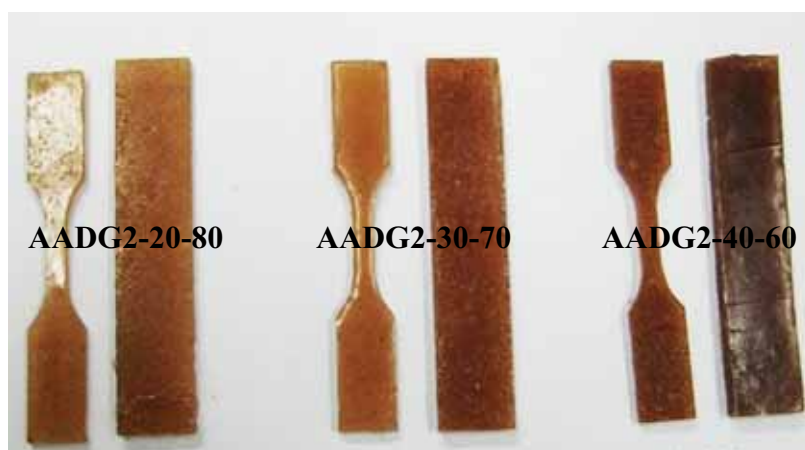
ภาพที่ 38 ลักษณะของชิ้นงานในสูตร Glycerol และอนุพันธ์ของ PTT



ภาพที่ 39 ลักษณะของชิ้นงานในสูตร AADG0



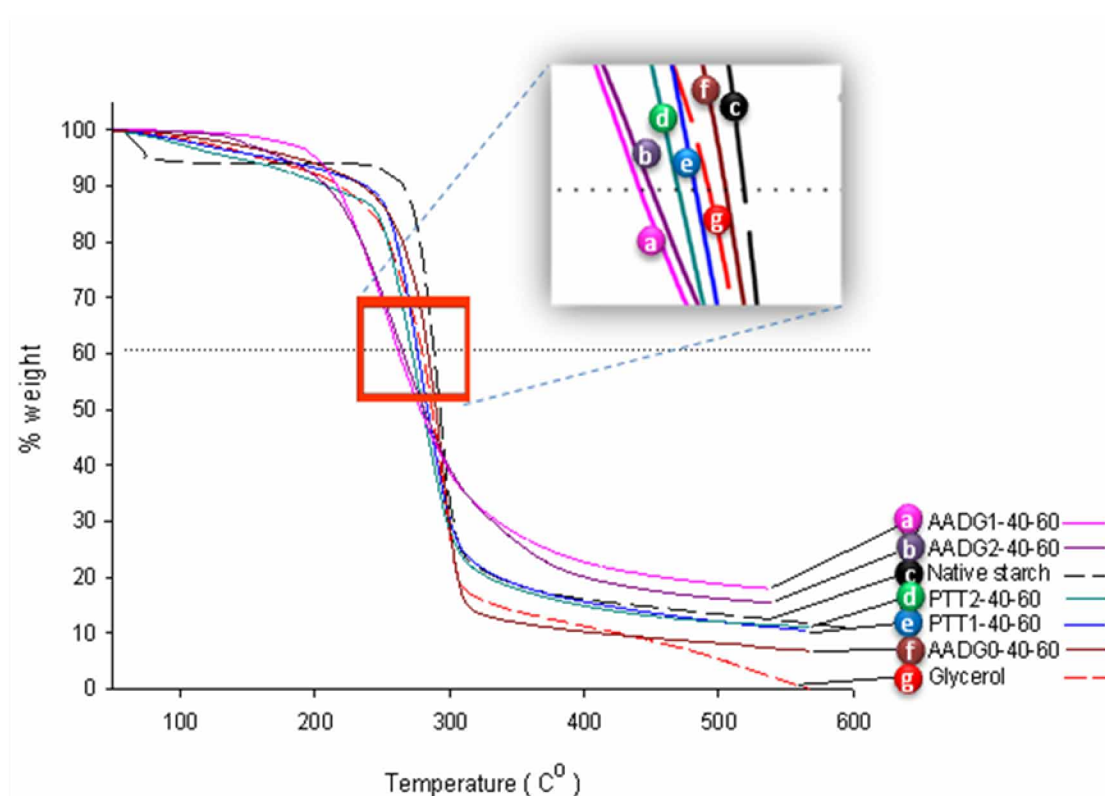
ภาพที่ 40 ลักษณะของชิ้นงานในสูตร AADG1



ภาพที่ 41 ลักษณะของชิ้นงานในสูตร AADG2

ตอนที่ 3 การศึกษาความเสถียรทางความร้อนและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจน ระหว่าง พลาสติกไซเซอร์กับโมเลกุลของแป้ง

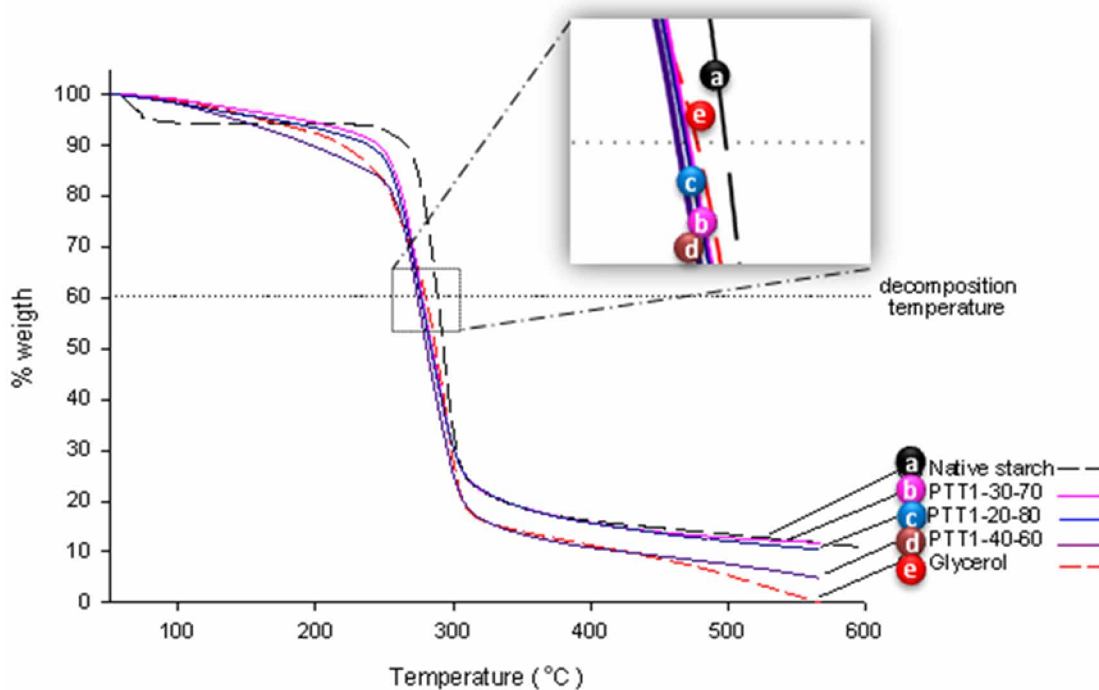
ในการศึกษาความเสถียรต่อความร้อนและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง plasticizer กับโมเลกุลแป้งโดยใช้เทคนิค TGA โดยให้ความร้อนตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 50-550 °C ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 °C/min ซึ่งจากผลการทดลองค่าแกน y คือ ร้อยละของน้ำหนักที่ลดลงเนื่องจากการสลายตัวและค่า x คือ อุณหภูมิการสลายตัวเฉลี่ย สำหรับการศึกษาความแข็งแรงของพันธะ hydrogen ในงานวิจัยนี้จะทำการเทียบกับอุณหภูมิการสลายตัวเฉลี่ยของ native starch (288.08 °C) ที่ % weight loss ประมาณ 60% โดยแสดงเป็นลักษณะเส้นประ[20] กับสูตรต่างๆ



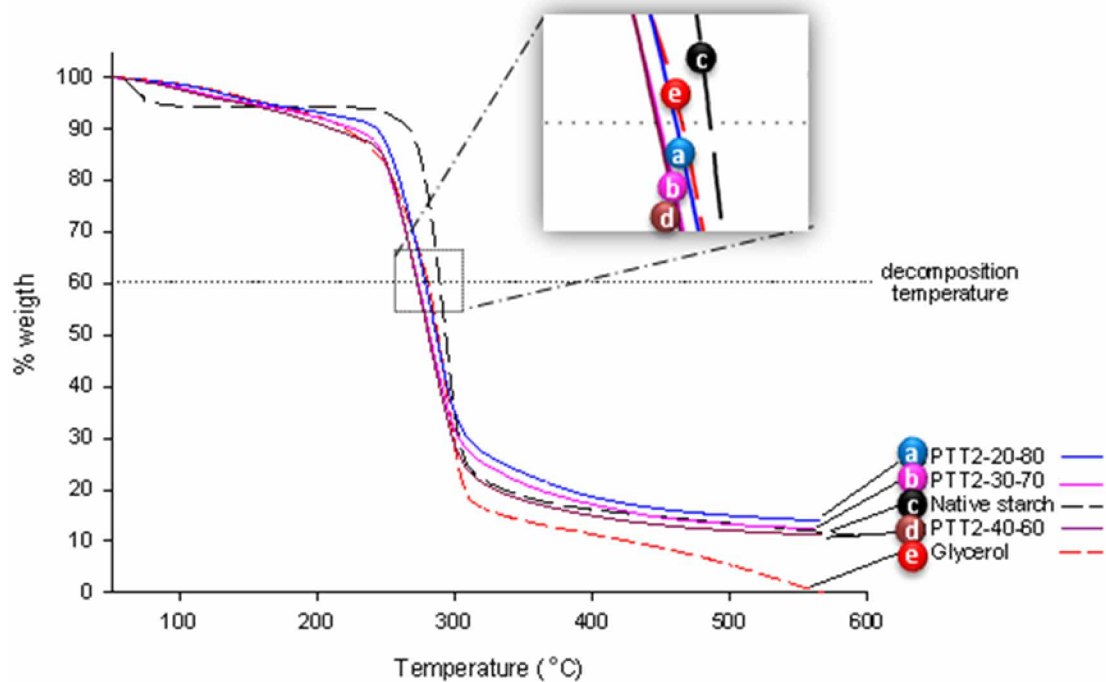
ภาพที่ 42 TGA thermogram เปรียบเทียบความแข็งแรงของพันธะ hydrogen ระหว่าง plasticizer กับ โมเลกุลแป้งของสูตรต่างๆ

จากภาพที่ 42 จะแสดงให้เห็นว่าการสลายตัวของ native starch มีสองช่วง คือ ช่วงแรกเริ่มเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C เนื่องมาจากการสลายตัวของน้ำและช่วงที่สองเริ่มเกิดการสลายตัวของโมเลกุลแป้งที่อุณหภูมิประมาณ 288 °C โดยเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับสูตรที่มีการใช้อุณหภูมิของ PTT0 และ AADG0 เป็น mixed plasticizer พบว่ามีค่าอุณหภูมิการสลายตัวที่ weight

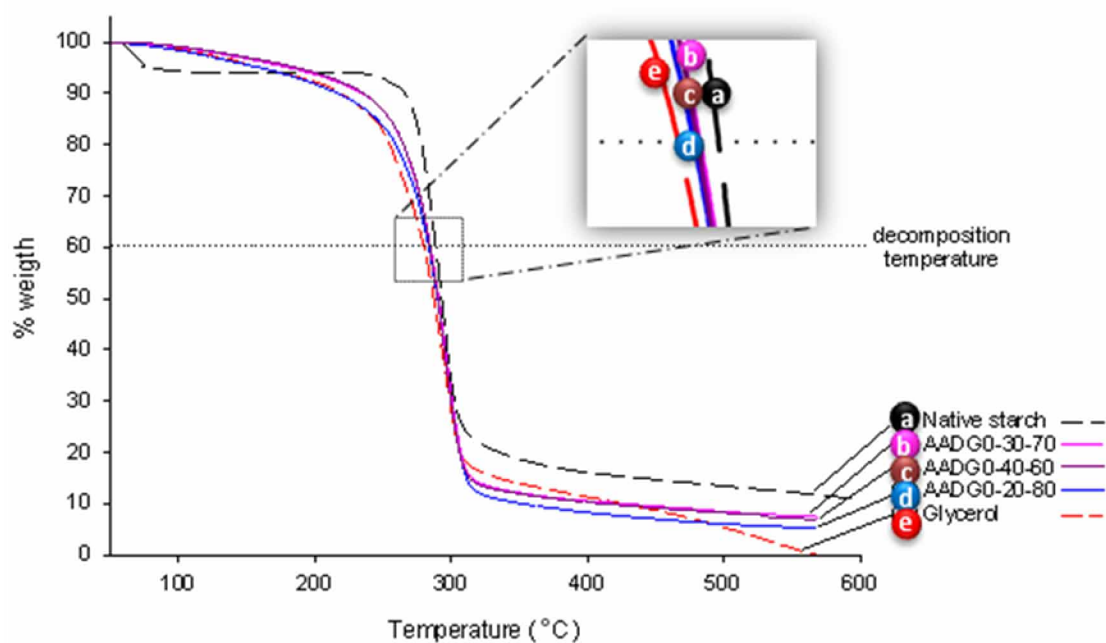
loss ที่ 60% แตกต่างกัน เรียงตามลำดับจากมากไปหาน้อยดังนี้ native starch (288.70 °C) > AADG0-40-60 (284.34 °C) > Glycerol (280.08 °C) > PTT1-40-60 (276.55 °C) > PTT2-40-60 (272.29 °C) > AADG1-40-60 (262.66 °C) > AADG2-40-60 (265.64 °C) ทั้งนี้เป็นเพราะ AADG0 มีปริมาณหมู่ -OH จำนวน 4 หมู่ ซึ่งสามารถเกิดพันธะ hydrogen bond กับโมเลกุลของแป้งได้มากที่สุด รองลงมาคือ Glycerol ซึ่งมีปริมาณ -OH จำนวน 3 หมู่ ส่วนสูตรที่ใช้อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 (PTT1, PTT2, AADG1, AADG2) เป็น plasticizer พบว่าจะมีอุณหภูมิการสลายตัวลดลง เมื่อโครงสร้างมี long aliphatic chain เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เพราะโครงสร้างดังกล่าวจะช่วยไปลดการเกิด hydrogen bond ระหว่างโมเลกุลแป้งได้ ส่วนการที่สูตรที่ใช้ AADG1 และ AADG2 มีค่าไม่ต่างกันมากนัก ซึ่ง AADG2 เริ่มเกิดการสลายตัวก่อน AADG1 ที่ประมาณ 200 °C แต่อย่างไรก็ตามถ้าหากเปรียบเทียบค่า inflection point ของสูตร AADG1-40-60 (214.6 °C) จะมีย่านค่ามากกว่าสูตร AADG2-40-60 (211.2 °C) ดังแสดงในตารางที่ 10



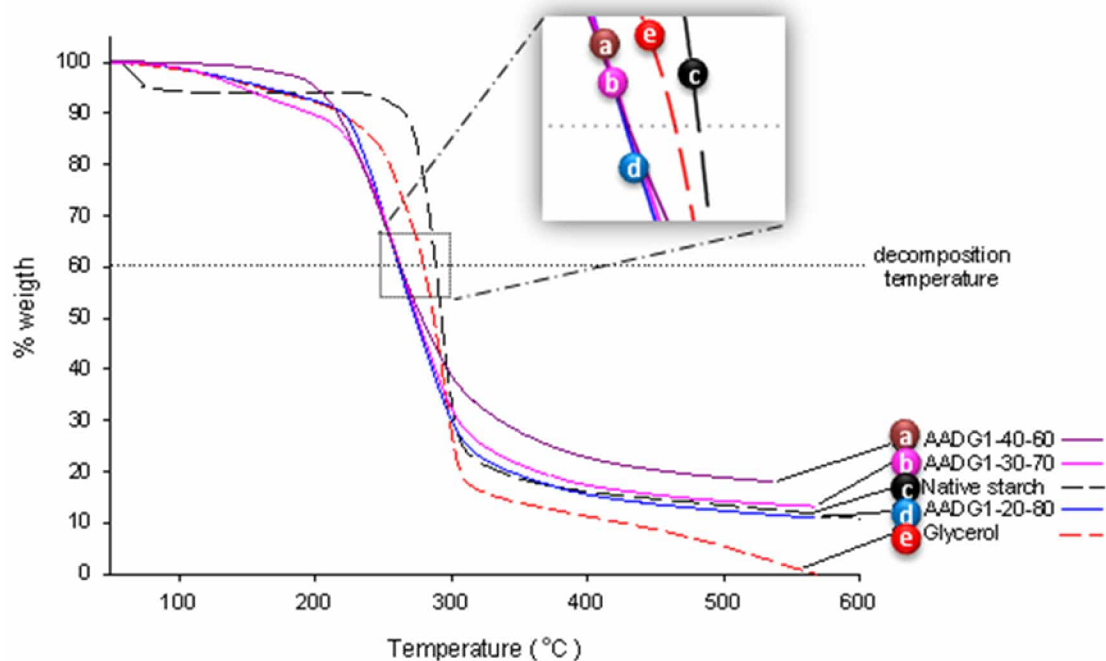
ภาพที่ 43 TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ PTT1 เป็น mixed plasticizer



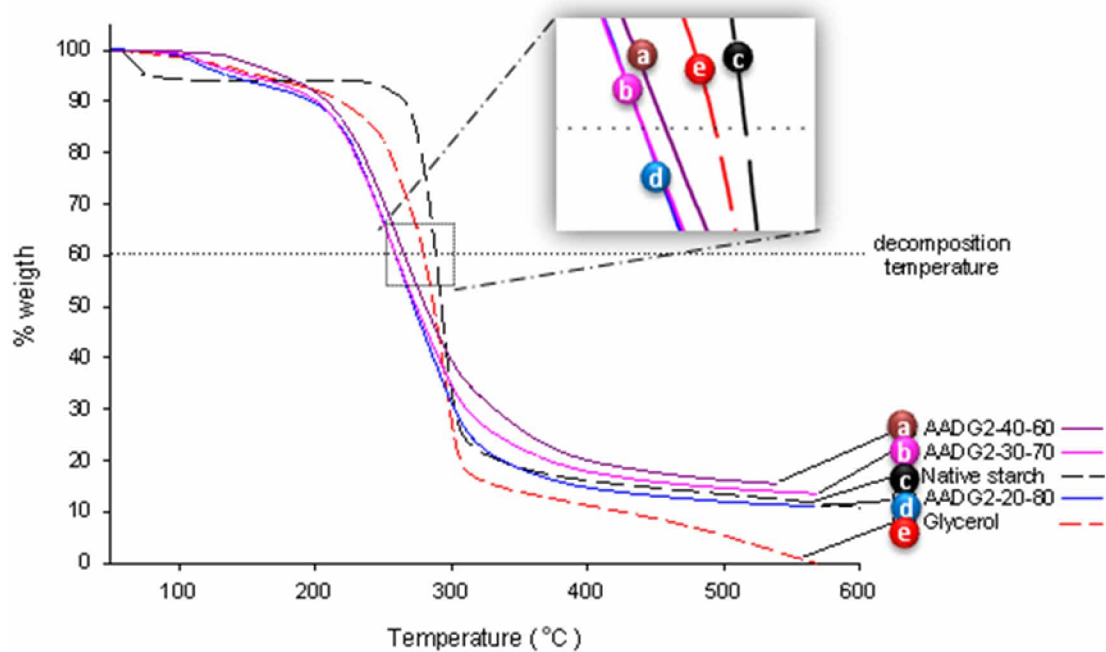
ภาพที่ 44 TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ PTT2 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 45 TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ AADG0 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 46 TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ AADG1 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 47 TGA thermogram ของสูตรที่ใช้ AADG2 เป็น mixed plasticizer

ตาราง 10 การศึกษาความเสถียรของความร้อนของชิ้นงานด้วยเทคนิค TGA

สูตร	อุณหภูมิเริ่มสลายตัว Onset temperature (°C)	อุณหภูมิการสลายเฉื่อย Inflection point temperature (°C)
Glycerol	293.5	266.2
PTT1-20-80	283.7	256.3
PTT1-30-70	279.8	250.8
PTT1-40-60	279.2	252.7
PTT2-20-80	273.8	260.5
PTT2-30-70	272.8	257.5
PTT2-40-60	273.8	256.5
AADG0-20-80	296.5	274.3
AADG0-30-70	295.4	272.2
AADG0-40-60	294.1	269.1
AADG1-20-80	266.6	230.1
AADG1-30-70	266.3	231.2
AADG1-40-60	257.7	214.6
AADG2-20-80	227.6	220.1
AADG2-30-70	227.6	216.8
AADG2-40-60	224.6	211.2

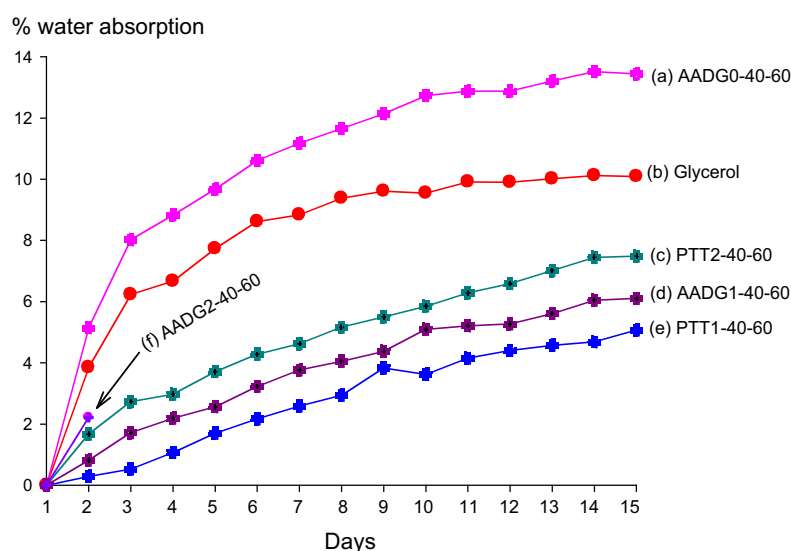
จะเห็นได้ว่าการใช้ปริมาณอนุพันธ์ของ PTT และ AADG เป็น 20% 30% และ 40% ของแต่ละ mixed plasticizer ไม่ค่อยมีผลทำให้ค่าอุณหภูมิการสลายตัว ที่ 60% เปลี่ยนแปลงมากนัก

การศึกษาความเสถียรต่อความร้อนของแต่ละสูตรโดยใช้เทคนิค TGA ให้ผลสอดคล้องกับการศึกษาความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวด้วยเครื่อง internal mixer

ตอนที่ 4 การศึกษาสมบัติพฤติกรรมการดูดความชื้นของชิ้นงาน

การศึกษาพฤติกรรมการดูดความชื้นของชิ้นงานสำหรับทดสอบ impact และ tensile พบว่า แป้งทุกสูตรสามารถเก็บไว้ที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์ 53% เป็นเวลา 15 วัน ได้ ยกเว้นสูตรที่มีการใช้ AADG2 เป็น mixed plasticizer เนื่องจากเมื่อเก็บชิ้นงานในสภาวะดังกล่าวมานานเพียง 2 วัน ทำให้ผิวของชิ้นงานทั้งที่เป็น impact และ tensile เกิดการเยิ้มเหนียวติดตะแกรงพักชิ้นงาน ดังนั้นผู้วิจัยจึงสามารถแสดงผลการทดสอบการดูดความชื้นของสูตรที่ใช้ AADG2 เพียงแค่ 2 วันเท่านั้น

จากการที่โมเลกุลของแป้งประกอบไปด้วยหน่วยซ้ำของ glucose ซึ่งมีหมู่ $-OH$ จำนวนมาก ทำให้ TPS มีความว่องไวต่อความชื้นสูง ในการใช้ plasticizer ที่แตกต่างกันส่งผลทำให้ชิ้นงานมีพฤติกรรมการดูดความชื้นที่ต่างกัน[4] ดังต่อไปนี้



ภาพที่ 48 พฤติกรรมการดูดความชื้นของชิ้นงาน tensile ของสูตรที่มี

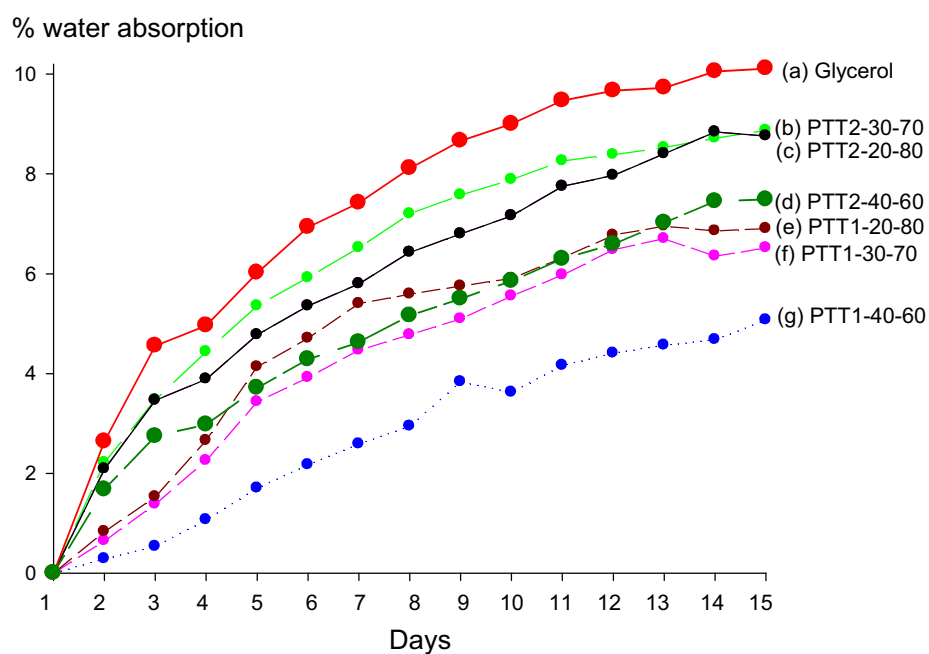
อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 40% ของ mixed plasticizer

จากภาพที่ 48 เป็นการเปรียบเทียบพฤติกรรมการดูดความชื้นของชิ้นงาน impact ที่ใช้ปริมาณอนุพันธ์ของ PTT และ AADG มากที่สุด คือ 40% ของ mixed plasticizer จากผลการทดลองจะเห็นได้ชัดว่าการใช้ plasticizer ที่มีปริมาณหมู่ $-OH$ มากจะส่งผลทำให้การดูดความชื้นของชิ้นงานมีค่าสูงขึ้น จากกราฟจะเห็นได้ว่ากราฟ (a) ซึ่งใช้ AADG0 เป็น mixed plasticizer ที่มีปริมาณหมู่ $-OH$ มากที่สุด รองลงมาคือ (b) ซึ่งใช้ Glycerol เป็น plasticizer ดังนั้น % water absorption ของชิ้นงาน (a) จึงสูงกว่า (b) ส่วนการใช้อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 เป็น mixed plasticizer ซึ่งจากการดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลของ plasticizer ให้มีหมู่ long aliphatic chain ในโครงสร้างจึงทำให้พันธะ hydrogen bond มีค่าลดลง นอกจากนี้ส่วนที่เป็น long aliphatic chain ยังมีความเป็น

hydrophobic ซึ่งสามารถช่วยลดปริมาณน้ำที่จะแทรกซึมเข้าไปใน starch matrix ได้ จากสาเหตุดังกล่าวจึงทำให้ สูตรที่ใช้ plasticizer ที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างจึงมี % water absorption ที่ลดลง แต่อย่างไรก็ตามค่า % water absorption ของสูตร PTT1-40-60 มีค่าต่ำกว่า สูตร PTT2-40-60 เป็นเพราะ PTT1 มีปริมาณ -OH สูงกว่า PTT2 จึงทำให้ PTT1 เกิดการสร้างพันธะ hydrogen bond กับโมเลกุลของแป้งได้มาก ส่งผลให้ starch matrix มีความแข็งแรงมาก โมเลกุลของน้ำจึงแทรกซึมเข้าไปใน matrix ได้ยาก ส่วน PTT2 มีความสามารถในการสร้างพันธะ hydrogen bond กับโมเลกุลแป้งได้น้อยและภายในโมเลกุลยังประกอบไปด้วย long aliphatic chain จำนวน 2 สาย ส่งผลทำให้เกิด free volume ใน starch matrix มาก ดังนั้นโมเลกุลของน้ำจึงสามารถแทรกตัวเข้าไปใน matrix ได้ดี ซึ่งในกรณีของสูตรที่ใช้ AADG1 และ AADG2 ก็ให้ผลมีแนวโน้มเหมือนกัน แต่โมเลกุลของ AADG1 และ AADG2 มีพันธะ ether linkage ในโครงสร้าง ซึ่งสามารถเกิดการรบกวนของพันธะได้ ส่งผลให้ chain mobility ใน starch matrix มากและนอกจากนี้ ether linkage สามารถเกิดพันธะ hydrogen bond กับโมเลกุลน้ำได้ ดังนั้นการใช้ AADG1 และ AADG2 เป็น mixed plasticizer จะทำให้ชิ้นงานมีค่า % water absorption สูงกว่าสูตรที่ใช้ PTT1 และ PTT2

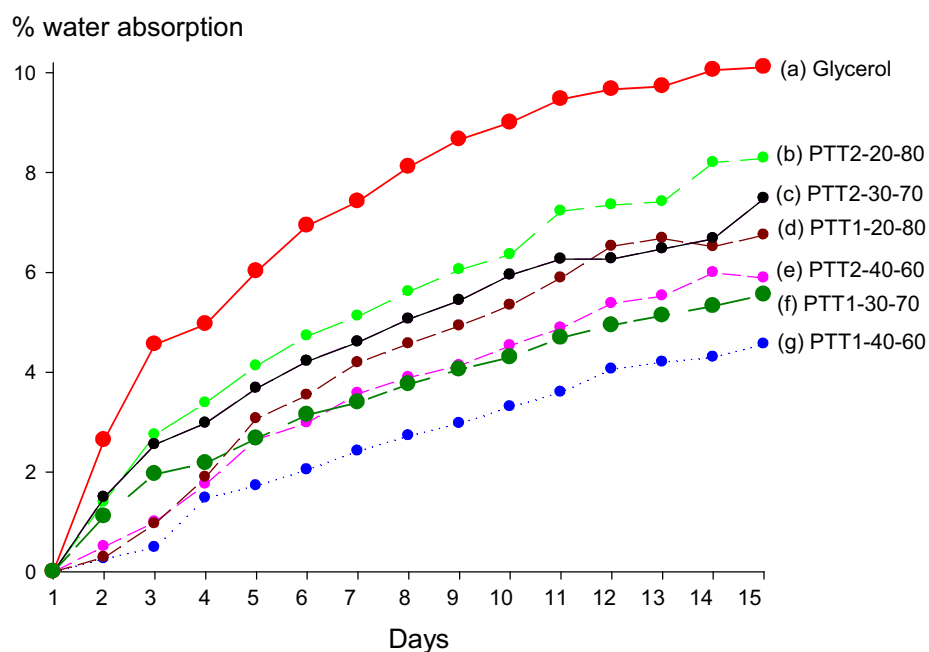
ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่า สูตรที่ใช้ AADG2 เป็น mixed plasticizer นั้น โดยบริเวณที่ผิวของชิ้นงานมีลักษณะเหนียวติดตะแกรงพักชิ้นงาน ทั้งนี้เป็นเพราะโมเลกุลของน้ำได้แทรกเข้าไปอยู่ใน starch matrix ได้มากและน้ำที่แทรกตัวเข้าไปยังช่วยทำหน้าที่เป็น plasticizer จึงส่งผลให้โมเลกุลของแป้งเคลื่อนไหวได้มากขึ้น [21] ดังนั้นเมื่อเก็บไว้ใน chamber ที่ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ 53% เพียง 2 วัน ชิ้นงานก็เกิดการเสียสภาพ จนไม่สามารถจะทำการทดสอบต่อไปได้อีก

นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาปริมาณของอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ที่ใช้ใน mixed plasticizer ว่าส่งผลต่อพฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงานแตกต่างกันอย่างไร ดังแสดงในภาพที่



ภาพที่ 49 พฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน tensile ของสูตร

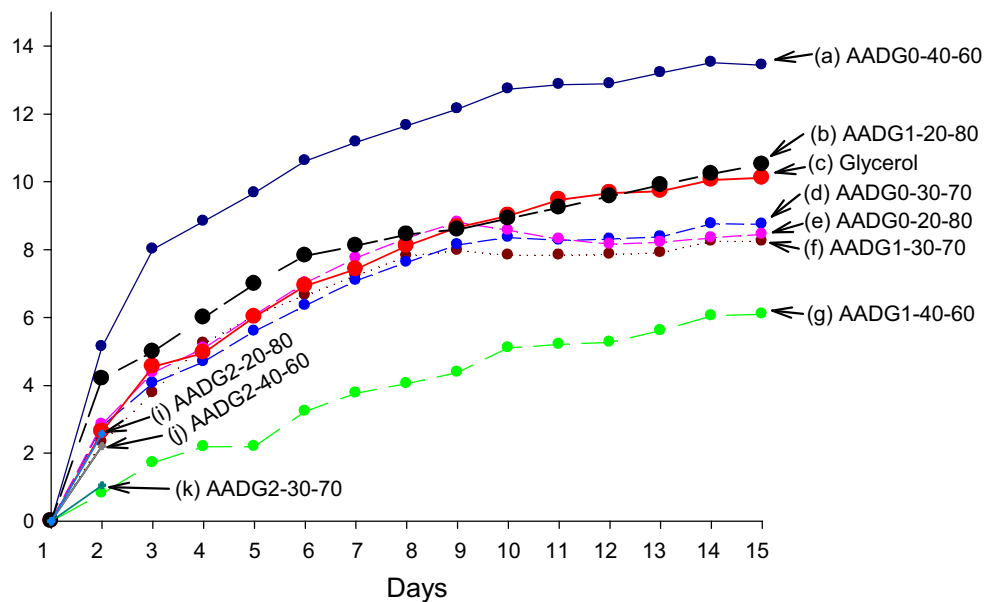
ที่ใช้ PTT1 และ PTT2 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 50 พฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน impact ของสูตร

ที่ใช้ PTT1 และ PTT2 เป็น mixed plasticizer

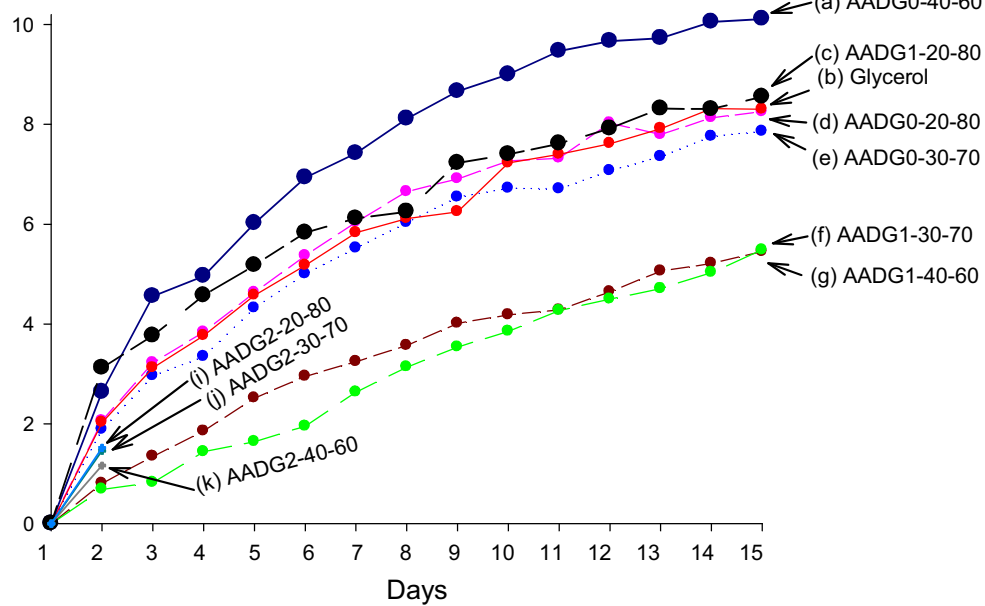
% water absorption



ภาพที่ 51 พฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน tensile สูตรที่ใช้

AADG0,AADG1 และ AADG2 เป็น mixed plasticizer

% water absorption



ภาพที่ 52 พฤติกรรมการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน impact สูตรที่ใช้

AADG0,AADG1 และ AADG2 เป็น mixed plasticizer

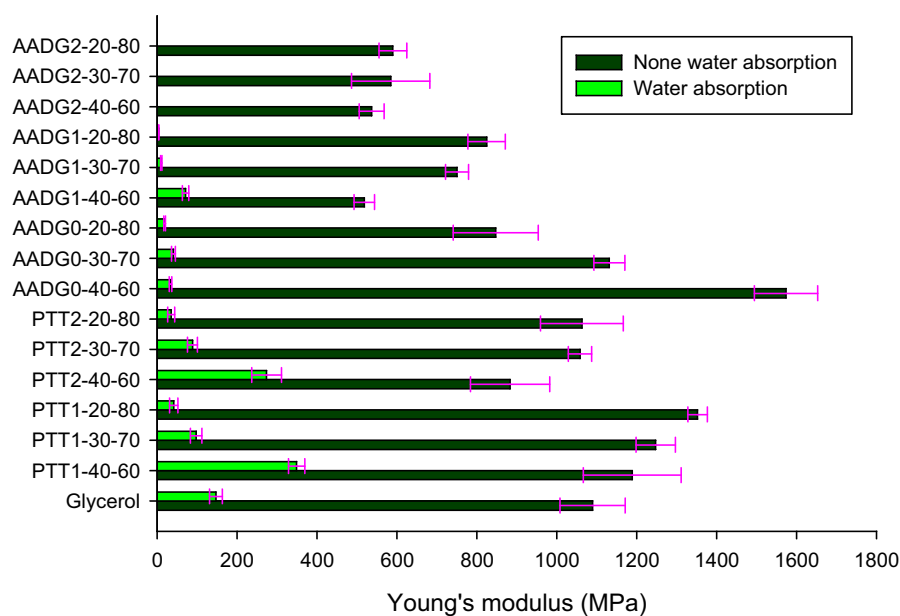
จากภาพที่ 49-52 แสดงพฤติกรรมการดูดซึมน้ำของสูตรที่ใช้ PTT1 PTT2 AADG0 AADG1 และ AADG2 เป็น mixed plasticizer ในอัตราส่วนต่างๆ ซึ่งจะเห็นได้ว่าทั้งชิ้นงาน impact และ tensile แสดงพฤติกรรมการดูดความชื้นที่มีแนวโน้มเหมือนกัน คือ เมื่อใช้ปริมาณ glycerol สูงขึ้นเป็น 60% 70% และ 80% ของ mixed plasticizer ชิ้นงานจะแสดงพฤติกรรมการดูดความชื้นมากขึ้น ในขณะที่การใช้อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 เป็น mixed plasticizer ซึ่งมีการดัดแปลงโครงสร้าง polyol ให้มี aliphatic chain อยู่ในโมเลกุลจะส่งผลทำให้ค่า % water absorption มีค่าต่ำลง เมื่อมีสัดส่วนใน mixed plasticizer เพิ่มขึ้น

จากผลการทดลองข้างต้นสามารถยืนยันได้ว่าการใช้อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 เป็น mixed plasticizer จะสามารถช่วยปรับปรุงคุณสมบัติการดูดความชื้นของชิ้นงานได้ เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ glycerol เป็น plasticizer

ตอนที่ 5 การศึกษาสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน

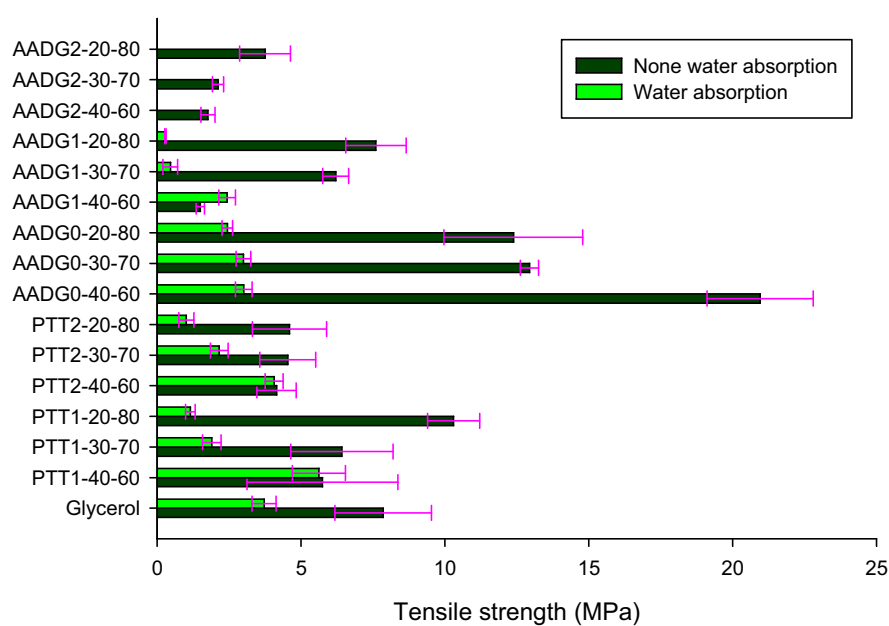
การศึกษาศสมบัติเชิงกลของชิ้นงานแต่ละสูตรจะแบ่งเป็น 2 สภาวะ คือ ชิ้นงานสัมผัสความชื้นและชิ้นงานที่ไม่ได้สัมผัสความชื้น ทำให้สามารถทราบได้ว่า นอกจากชิ้นงานในแต่ละสูตรจะมีความสามารถในการดูดความชื้นแตกต่างกันแล้ว (จากการวัดค่า water absorption) และความชื้นยังมีผลต่อสมบัติเชิงกลของชิ้นงานในแต่ละสูตรอย่างไรบ้าง โดยการทดสอบนี้จะทำการยืนยันผลการทดลองทางสถิติด้วย one-way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

1. การศึกษาสมบัติความต้านทานต่อการดึงยืด (tensile properties) ของชิ้นงานแต่ละสูตรก่อนและหลังเก็บไว้ในความชื้นสัมพัทธ์ 53% เป็นเวลา 15 วัน



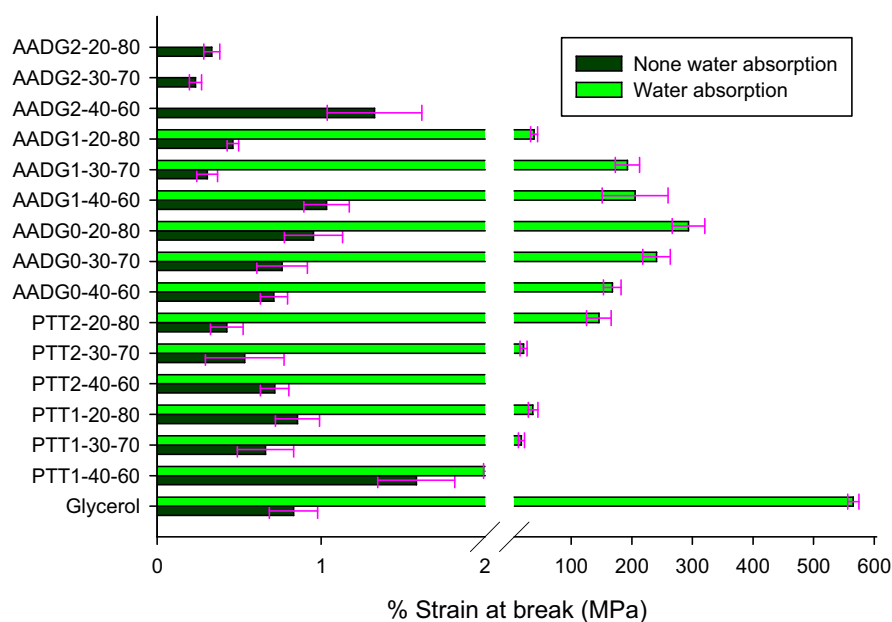
ภาพที่ 53 ค่า Young's modulus ของชิ้นงานทุกสูตร

ก่อนและหลังเก็บไว้ในความชื้นสัมพัทธ์ 53% 15 วัน



ภาพที่ 54 ค่า tensile strength ของชิ้นงานทุกสูตร

ก่อนและหลังเก็บไว้ในความชื้นสัมพัทธ์ 53% 15



ภาพที่ 55 ค่า percent strain at break ของชิ้นงานทุกสูตร

ก่อนและหลังเก็บไว้ในความชื้นสัมพัทธ์ 53% 15 วัน

1.1 สมบัติความต้านทานต่อการดึงยืด (tensile properties) ของชิ้นงาน ก่อนสัมผัส

ความชื้น

เนื่องจาก TPS มีสมบัติแข็งแรงเปราะที่อุณหภูมิห้อง โดยชิ้นงานในแต่ละสูตรที่ใช้ส่วนผสมของ PTT0 และ AADG0 เป็น mixed plasticizer จะเห็นได้ว่าค่า Young's modulus และค่า tensile strength จะมีค่าลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 มากขึ้น ทั้งนี้สาเหตุอาจเกิดจากการเติมอนุพันธ์ของสารดังกล่าวในปริมาณสูงมากเกินไป โดยจะไปทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันเองของ plasticizer ได้ ในการกลับกันถ้าใช้ส่วนผสมของ PTT0 และ AADG0 ในสัดส่วนที่น้อย คือ 20% ของ mixed plasticizer พบว่าจะทำให้ค่า Young's modulus และค่า tensile strength จะมีค่าสูง โดยสูตร PTT1-20-80 จะมีค่า Young's modulus และค่า tensile strength สูงถึง 1352 MPa และ 10.30 MPa ตามลำดับ ซึ่งค่าดังกล่าวมีค่ามากกว่าสูตรที่ใช้ glycerol เพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เป็นเพราะ PTT1 สามารถเกิดพันธะ hydrogen bond กับเฟสของแป้งและเฟสของ glycerol เนื่องจาก PTT1 มีหมู่ -OH เท่ากับ glycerol นอกจากนี้จากการทดสอบ DMA พบว่ายังอาจเป็นผลของการเกิด antiplasticization ซึ่งจะมีผลทำให้ chain mobility ลดลง ส่วนสูตร AADG0-40-60 เป็น mixed plasticizer จะส่งผลทำให้มีค่า tensile strength และค่า Young's

modulus สูงที่สุด มีค่าเท่ากับ 20.95 MPa และ 1574 MPa ตามลำดับ เนื่องจากโมเลกุลของ AADG0 มี -OH จำนวน 4 หมู่ จึงเกิดการสร้างพันธะ hydrogen bond กับเฟสของแป้งได้มาก[22]

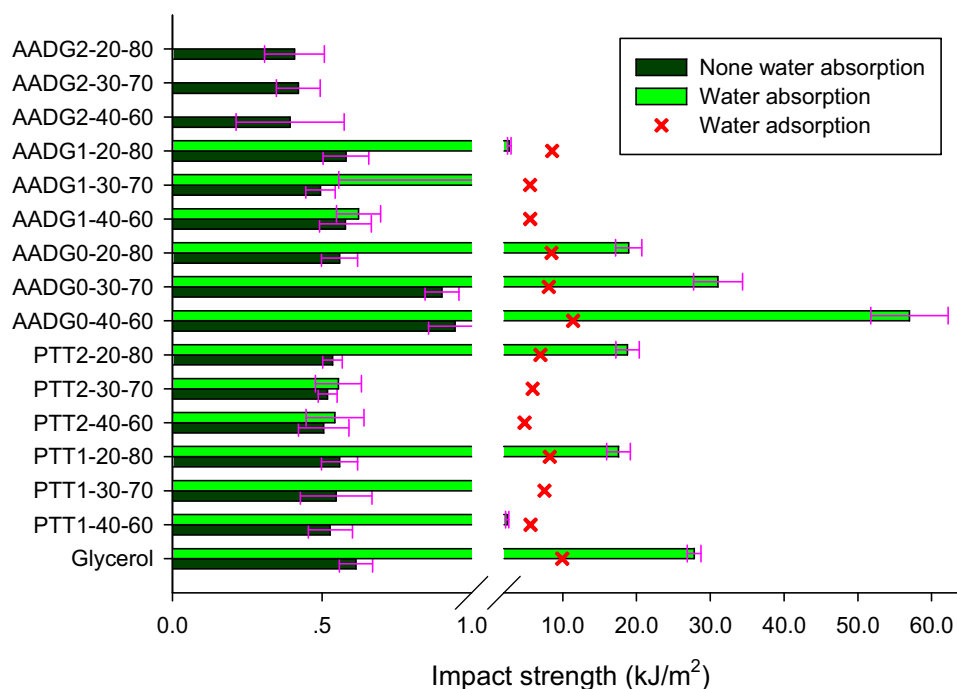
เมื่อพิจารณาสูตรที่ใช้สัดส่วนอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ในปริมาณที่สูง คือ ที่ 40% ของ mixed plasticizer พบว่า ทำให้ค่า percentage strain at break มีค่าสูงขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ในโครงสร้างโมเลกุลจะมี long aliphatic chain ซึ่งจะไปช่วยลดพันธะ hydrogen bond ระหว่างโมเลกุลของแป้ง ดังนั้นขณะทำการดึงยืดด้วยอัตราเร็ว 10 mm/min จะทำให้สายโมเลกุลของแป้งเคลื่อนผ่านกันได้ง่ายขึ้น

1.2 สมบัติความต้านทานต่อการดึงยืด (tensile properties) หลังสัมผัสความชื้น

สัมพัทธ์ 53% เป็นเวลา 15 วัน

จากผลการทดลองในภาพที่ 53-55 แสดงให้เห็นชัดว่าเมื่อชิ้นงานสัมผัสความชื้นแล้วส่งผลทำให้สมบัติด้าน tensile properties เปลี่ยนไปอย่างชัดเจน โดยโมเลกุลของน้ำที่ชิ้นงานดูดซึมเข้าไปใน starch matrix จะประพฤติตัวเป็น plasticizer [23] โดยไปลดความแข็งแรงของพันธะ hydrogen bond ระหว่างโมเลกุลแป้งให้น้อยลง ส่งผลทำให้ค่า Young's modulus และค่า tensile strength ของชิ้นงานทุกสูตรมีค่าต่ำลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากปริมาณของน้ำที่ถูกดูดซึมเข้าไปใน starch matrix ซึ่งจากผลการทดลองในตอนต้นที่ 4 การศึกษาพฤติกรรมการดูดความชื้นของชิ้นงานแต่ละสูตร พบว่าสูตรที่ใช้อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ในอัตราส่วนที่มากขึ้น จะส่งผลทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของค่า tensile strength และค่า Young's modulus ก่อนและหลังเก็บในความชื้นสัมพัทธ์มีค่าต่างกันน้อย ซึ่งเป็นเพราะว่าการใช้อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ซึ่งมีความสามารถในการลดปริมาณความชื้นที่แทรกเข้าไปอยู่ใน starch matrix ได้มาก ส่งผลให้โมเลกุลของน้ำที่เข้าไปทำหน้าที่เป็น plasticizer เพื่อลดความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลของแป้งมีปริมาณน้อย จึงทำให้ชิ้นงานยังคงสภาพแข็งแรงอยู่ โดยสังเกตชิ้นงานในสูตรที่มีปริมาณการใช้อนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ที่ปริมาณ 40% ของ mixed plasticizer มีค่า tensile strength และ ค่า Young's modulus สูงถึง 5.62 ± 0.91 MPa และ 348.84 ± 20 MPa ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่าสูตร glycerol และสูตรที่ใช้ AADG0 เป็น mixed plasticizer

2. สมบัติความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงาน (impact properties)



ภาพที่ 56 ค่า impact strength ของชิ้นงานทุกสูตร

ก่อนและหลังเก็บไว้ในความชื้นสัมพัทธ์ 53% 15 วัน

2.1 สมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) ของชิ้นงานก่อนสัมผัส

ความชื้น

จากภาพที่ 56 จะเห็นได้ว่าค่า impact strength ของทุกสูตรก่อนสัมผัสความชื้น โดยมีค่าอยู่ประมาณ 0.39-0.95 kJ/m² ซึ่งมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก (ยืนยันด้วยผลการทดสอบโดยใช้ one way ANOVA test) เมื่อเปรียบเทียบค่า impact strength ของสูตรที่ใช้สัดส่วนอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ในปริมาณ 40% ของ mixed plasticizer พบว่าการใช้ plasticizer ที่มีความสามารถในการสร้างพันธะ hydrogen กับโมเลกุลของแป้งสูง จะทำให้ค่า impact strength สูงขึ้น โดยสูตร AADG0-40-60 มีค่าสูงสุด (0.95 kJ/m²) เนื่องจาก AADG0 มีความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลแป้งได้มากที่สุดและสูตร AADG2-40-60 (0.39 kJ/m²) มีค่าน้อยที่สุดเพราะ AADG2 สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับแป้งได้น้อยที่สุด ส่วนสูตรอื่นๆ ก็จะมีค่าที่อยู่ระหว่างสูตร 0.39-0.95 kJ/m² ตามความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับ โมเลกุลแป้ง

2.2 สมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) หลังสัมผัสความชื้นสัมพัทธ์ เป็นเวลา 15 วัน

จากภาพที่ 56 จะเห็นได้ว่าความชื้นมีผลต่อค่า impact strength อย่างมาก [25] โดยสังเกตจากชิ้นงานก่อนและหลังสัมผัสความชื้นที่มีค่า impact strength ต่างกันมาก โดยสูตรที่มีค่า % water adsorption สูง (สูตรที่มีปริมาณ glycerol อยู่มาก) โดยปริมาณน้ำที่แทรกตัวอยู่ใน starch matrix จะทำให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลแบ่งลดลง ชิ้นงานจึงมีความอ่อนตัวและนิ่มมากขึ้น ในขณะที่สูตรที่ใช้ปริมาณอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 มากขึ้นจะมีความชื้นในชิ้นงานอยู่น้อย ทำให้ชิ้นงานยังคงสภาพแข็งแรง เมื่อทำการรับแรงกระแทกภายในเวลาสั้น โมเลกุลเกิดการกระจายแรงไปใน matrix ไม่ทัน จึงเกิดการสะสมของแรงเพียงจุดเดียว ส่งผลให้วัสดุเกิดการแตกหักแบบทันที (complete break) ทั้งนี้ค่า impact strength ก็ยังขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง plasticizer กับโมเลกุลแป้งด้วย เช่น สูตร AADG1-20-80 และ AADG0-20-80 มีการใช้ปริมาณ mixed plasticizer ที่เท่ากัน คือ 20% และมีค่า % water absorption ที่ใกล้เคียงกัน เท่ากับ 10.84% และ 8.46% ตามลำดับ แต่จากกราฟในภาพ 56 จะเห็นว่าค่า impact strength ของสูตร AADG0-20-80 ($18.93 \pm 1.78 \text{ kJ/m}^2$) มีค่าสูงกว่า AADG1-20-80 ($2.74 \pm 0.242 \text{ kJ/m}^2$) ก็เพราะ AADG0 มี -OH 4 หมู่ จึงสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงกับโมเลกุลของแป้งได้ดีกว่า AADG1 ซึ่งมี -OH 3 หมู่และ long chain aliphatic 1 สาย

3. การยืนยันผลการทดลองสมบัติเชิงกลด้วย One way ANOVA

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลจะทำให้ได้ค่าเฉลี่ย Young's modulus, tensile strength, percent strain at break และค่าเฉลี่ย impact strength ของสูตรต่างๆ จะนำมาเปรียบเทียบโดยใช้ one-way ANOVA และ post-hoc Scheffe's tests ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ($p < 0.05$) ทำให้ทราบว่าในแต่ละสูตรให้ค่าเฉลี่ยที่มีค่าแตกต่างกันหรือไม่

ตารางที่ 11 ค่าเฉลี่ยสมบัติเชิงกลของชิ้นงานก่อนสัมผัสความชื้นและหลังสัมผัสความชื้น^u

สมบัติเชิงกล									
ผู้ตร	ชิ้นงานที่ไม่ถูกความชื้น					ชิ้นงานที่ถูกความชื้นสัมพัทธ์ 53% RH เวลา 15 วัน			
	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	% strain at break	Impact strength (kJ/m ²)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	% strain at break	Impact strength (kJ/m ²)	
Glycerol	1089±81 ^e	7.86±1.6 ^{c,d}	0.83±0.1 ^{c,d}	0.56±0.06 ^a	146.76±16 ^d	3.71±0.41 ^{e,f}	565±9.24 ^f	27.79±0.92 ^e	
PTT1-20-80	1352±24 ^{e,f}	10.3±0.9 ^{d,e}	0.86±0.1 ^{c,d}	0.56±0.06 ^a	41.43±10 ^{b,b}	1.15±0.16 ^{a,b}	145±20.20 ^b	17.55±1.6 ^b	
PTT1-30-70	1247±49 ^{e,f}	6.42±1.7 ^{b,c}	0.66±0.1 ^{a,b,c,d}	0.55±0.12 ^a	97.65±14 ^e	1.89±0.31 ^{b,c}	21±5.71 ^a	1.51±0.23 ^a	
PTT1-40-60	1188±122 ^f	5.74±2.6 ^{a,b,c}	1.58±0.2 ^{d,a,f}	0.53±0.07 ^a	348.84±20 ^f	5.62±0.91 ^g	4±0.42 ^a	2.45±0.19 ^a	
PTT2-20-80	1063±103 ^{d,e}	4.6±1.2 ^{b,c}	0.42±0.1 ^{a,b,c}	0.54±0.03 ^a	35.26±8.6 ^{a,b}	1.01±0.26 ^{a,b}	37±7.81 ^a	18.76±1.57 ^b	
PTT2-30-70	1058±29 ^{d,e}	4.54±0.9 ^{a,b,c}	0.53±0.2 ^{a,b,c,d}	0.52±0.03 ^a	90.08±11 ^c	2.19±0.27 ^{c,d}	17±4.42 ^a	0.55±0.07 ^a	
PTT2-40-60	883±98 ^{c,d}	4.15±0.6 ^{a,b,c}	0.72±0.1 ^{b,c,d}	0.51±0.08 ^a	273.81±37 ^e	4.06±0.31 ^f	2.4±0.48 ^a	0.54±0.09 ^a	
AADG0-20-80	847±106 ^c	12.38±2.4 ^e	0.71±0.1 ^{d,e}	0.95±0.09 ^b	18.47±2.1 ^a	2.44±0.18 ^{c,d}	293±26.75 ^e	18.93±1.78 ^b	
AADG0-30-70	1131±38 ^{c,e}	12.94±0.3 ^e	0.76±0.1 ^{b,c,d}	0.9±0.06 ^b	40.7±4.7 ^{a,b}	2.99±0.25 ^{d,e}	240±22.7 ^d	31.03±3.31 ^c	
AADG0-40-60	1574±79 ^{b,c}	20.95±1.8 ^f	0.95±0.1 ^{b,c,d}	0.63±0.06 ^a	33.33±3.1 ^{a,b}	3.00±0.29 ^{d,e}	167±14.5 ^{b,c}	56.97±5.23 ^d	
AADG1-20-80	824±46 ^c	7.6±1.0 ^d	0.46±0.03 ^{a,b,c}	0.58±0.08 ^a	3.96±0.2 ^a	0.29±0.24 ^a	205±54.5 ^{c,d}	2.74±0.242 ^a	
AADG1-30-70	750±28 ^b	6.21±0.4 ^b	0.31±0.06 ^{a,b}	0.50±0.05 ^a	10.32±1.5 ^a	0.46±0.25 ^a	192±19.9 ^{b,c,d}	1.16±0.609 ^a	
AADG1-40-60	518±25 ^a	1.5±0.1 ^a	1.03±0.1 ^e	0.52±0.08 ^a	70.76±8.0 ^{b,c}	2.42±1.4 ^d	38±5.69 ^a	0.62±0.07 ^a	
AADG2-20-80	590±34 ^{a,b}	3.75±0.8 ^{a,b}	0.33±0.05 ^{a,b}	0.41±0.10 ^a	N/A	N/A	N/A	N/A	
AADG2-30-70	584±97 ^{a,b}	2.12±0.1 ^{a,b}	0.23±0.04 ^{a,b}	0.42±0.07 ^a	N/A	N/A	N/A	N/A	
หมายเหตุ - ค่าเฉลี่ยที่ตัวอักษรภาษาอังกฤษเหมือนกันแสดงว่ามีค่าเฉลี่ย ไม่แตกต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่น 95%									
AADG2-40-60	N/A	N/A	1.33±0.3 ^{c,f}	0.39±0.18 ^a	N/A	N/A	N/A	N/A	
- N/A - ไม่สามารถทำการทดสอบได้ ^u									

ตอนที่ 6 การศึกษาสมบัติการเกิด retrogradation ของชิ้นงาน

ในการศึกษาการเกิด retrogradation ของชิ้นงานแต่ละสูตรที่ใช้ปริมาณอนุพันธ์ของ PTT0 และ AADG0 ที่อัตราส่วน 40% ของ mixed plasticizer ก่อนและหลังเก็บไว้ภายใต้สภาวะความชื้นสัมพัทธ์ 53% ในระยะเวลาที่แตกต่างกันโดยใช้เทคนิค XRD ที่สภาวะ $2\theta = 10^\circ\text{--}30^\circ$ ซึ่งชิ้นงานทุกสูตรสามารถทำการทดสอบได้ในระยะเวลาที่กำหนด ยกเว้นสูตร AADG1-40-60 และ AADG2-40-60 ซึ่งไม่สามารถนำมาทำการทดสอบตามระยะเวลาที่กำหนดได้เพราะชิ้นงานที่ทดสอบเกิดการดูดซึมน้ำมาก ทำให้ชิ้นงานอ่อนนุ่มและเหนียวติดกับ sample holder ผลึกของแป้งส่วนใหญ่จะเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ชัดเจน จากผลการทดลองจะเห็นการเปลี่ยนแปลงของ %crystallinity [26] และรูปแบบของผลึกที่แตกต่างกันดังต่อไปนี้

1. การศึกษาปริมาณผลึกที่เปลี่ยนแปลงที่ระยะเวลาต่างๆ ในสภาวะความชื้นสัมพัทธ์

53%

จากตารางที่ 12 จะเห็นได้ว่าปริมาณผลึกของ native starch มีค่าสูงสุดเนื่องจากผลึกของแป้งใน starch granule ยังไม่ถูกทำลายโดยความร้อนและพลาสติกไซเซอร์ ส่วนการเก็บชิ้นงานไว้ภายใต้สภาวะความชื้นมีผลต่อการเกิด retrogradation ของชิ้นงาน

ตารางที่ 12 แสดงปริมาณผลึกของชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลาในสภาวะความชื้นสัมพัทธ์ 53%

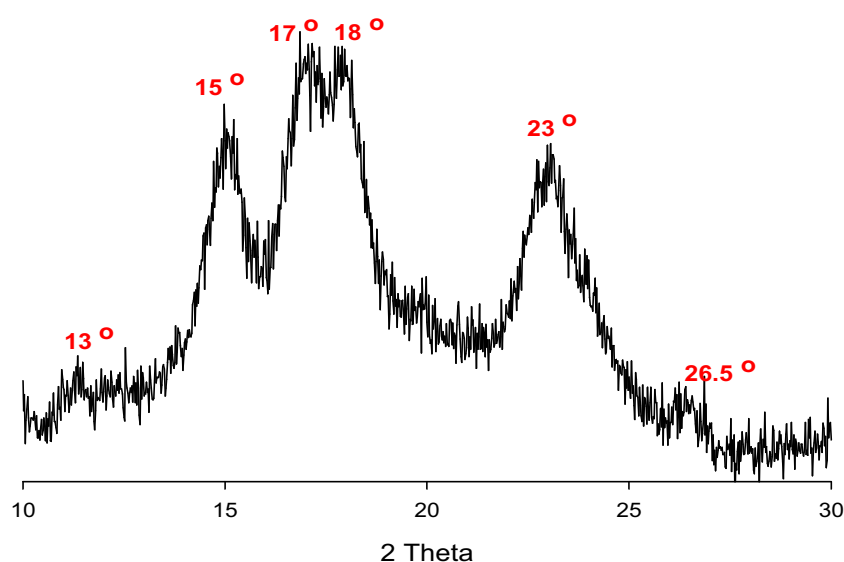
สูตร	ปริมาณผลึก (%X _c)				
	0 วัน	7 วัน	14 วัน	30 วัน	56 วัน
Native starch	51.71	-	-	-	-
Glycerol	4.22	8.95	11.85	13.34	15.6
PTT1-40-60	10.53	8.01	11.2	9.31	9.15
PTT2-40-60	15.07	15.76	14.08	16.08	17.4
AADG0-40-60	3.58	3.98	4.23	4.77	9.67
AADG1-40-60	7.37	5.91	5.26	2.86	-
AADG2-40-60	3.39	4.02	4.89	-	-

เนื่องจากมากโมเลกุลของน้ำที่แทรกตัวเข้าไปใน starch matrix จะทำให้โมเลกุลของแป้งสามารถเคลื่อนที่มาสร้างพันธะไฮโดรเจนกันได้อีก ส่งผลทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น โดยจากตารางค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลึกจะมีค่าแปรผันตรงกับความสามารถของพลาสติกไซเซอร์ที่สร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลแป้งและขนาดโมเลกุล ซึ่งจะเห็นได้ว่าสูตร glycerol และ AADG0-40-60 จะทำให้การเปลี่ยนแปลงมีค่ามากที่สุด

ส่วนการใช้อนุพันธ์ของ PTT และ AADG ในสัดส่วน 40% เป็น mixed plasticizer จะเห็นได้ว่าในสูตร PTT1-40-60 และ PTT2-40-60 มีการเปลี่ยนแปลงของผลึกน้อย ทั้งนี้อาจเป็นเพราะโครงสร้างทางเคมีที่มีส่วนของ long aliphatic chain ในโมเลกุลจะไปทำให้เกิดการขัดขวางโมเลกุลของแป้งสร้างพันธะไฮโดรเจนเพื่อจะเกิดผลึก แต่ในสูตร AADG1 มีแนวโน้มว่าปริมาณผลึกลดลง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะปริมาณโมเลกุลน้ำเข้าไปใน starch matrix มากเกินไปในขณะที่ AADG1 อยู่ในระบบ ทำให้ผลึกที่มีอยู่ถูกทำลาย [27]

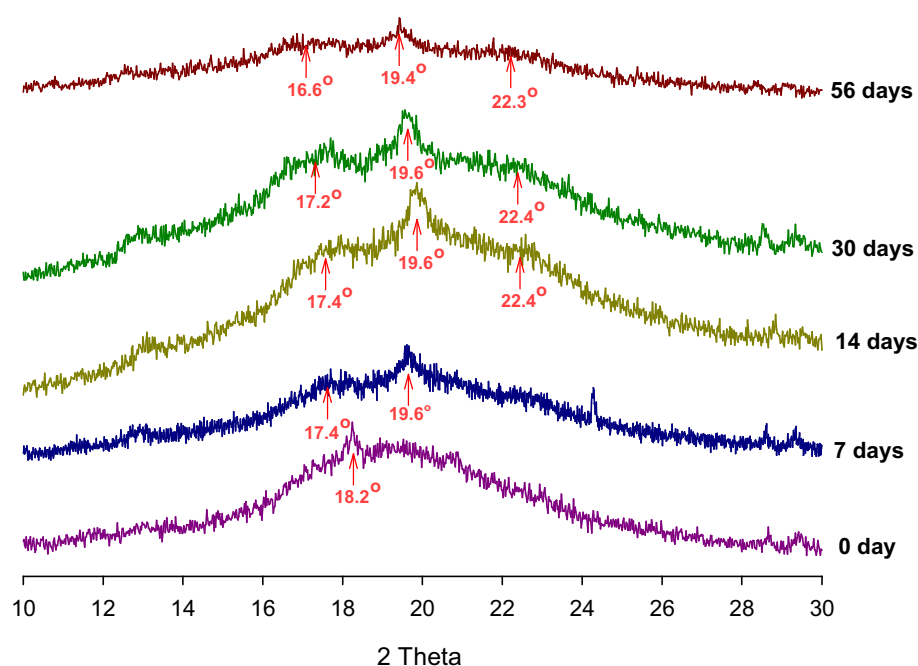
2. การศึกษาชนิดของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไปในระยะเวลาต่างๆ ในความชื้นสัมพัทธ์

53%



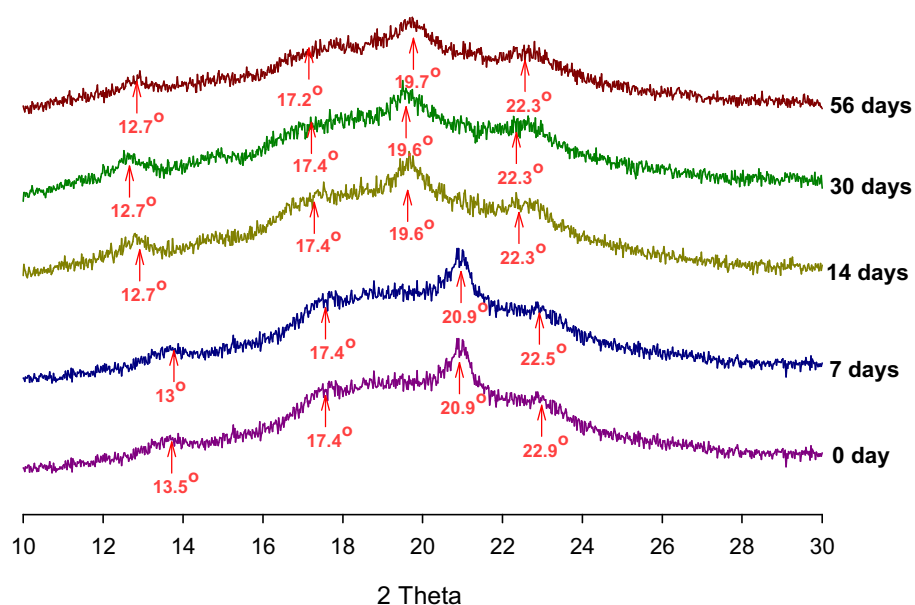
ภาพที่ 57 XRD diffractogram ของ native starch ที่ระยะเวลา 0 วัน

จากภาพที่ 57 แสดงลักษณะผลึกของผงแป้งมันสำปะหลัง เกิด peak ที่ชัดเจน $2\theta = 15^\circ$ 17° 18° 23° เป็นรูปแบบผลึกชนิดแบบ A ซึ่งมีปริมาณ intensity สูงเนื่องจากมีปริมาณผลึกมาก ซึ่งการเกิดผลึกแบบ A type เกิดจากการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแป้งที่เป็นเกลียวคู่ที่หนาแน่นมากและมีปริมาณความชื้นต่ำ[5]



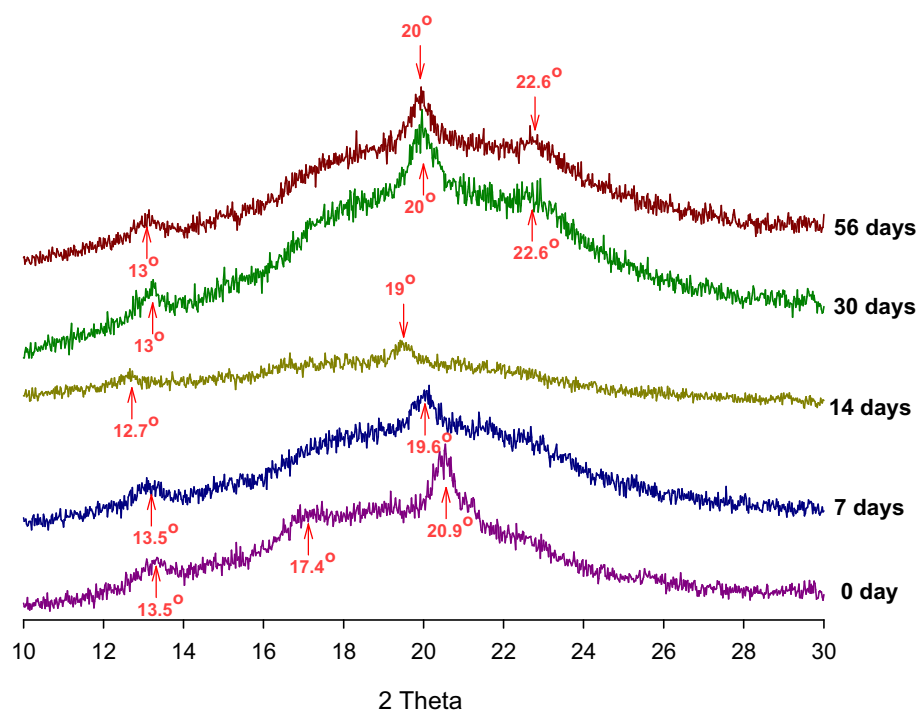
ภาพที่ 58 XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึกที่เปลี่ยนแปลงในระยะเวลาที่แตกต่างกันของ glycerol

รูปแบบผลึกของสูตร glycerol จะมีการเปลี่ยนทั้งรูปแบบและปริมาณผลึกดังนี้ โดย (วันที่ 0) จะเห็นได้ว่าเห็น peak ชัดเจนที่ $2\theta = 18.2^\circ$ มีรูปแบบผลึกแบบ B type ซึ่งเกิดจากการจัดเรียงกันแบบหลวมๆ ของโมเลกุลแป้งที่เป็นเกลียวคู่และมี โมเลกุลของน้ำแทรกตัวอยู่ [28] วันที่ 7 รูปแบบผลึกจาก B type เริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเป็น $2\theta = 17.4^\circ$ 19.6° (V_H type) แต่ยังไม่ชัดเจน สำหรับวันที่ 14, 30 และ 56 จะมีลักษณะผลึกแบบ V_H type มีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นและตำแหน่งของ V_H type crystal เปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย โดยการเกิดผลึกแบบ V_H type มีช่องว่างระหว่างโมเลกุลแป้งมากและมีโมเลกุลของน้ำอยู่จำนวนมาก [29]



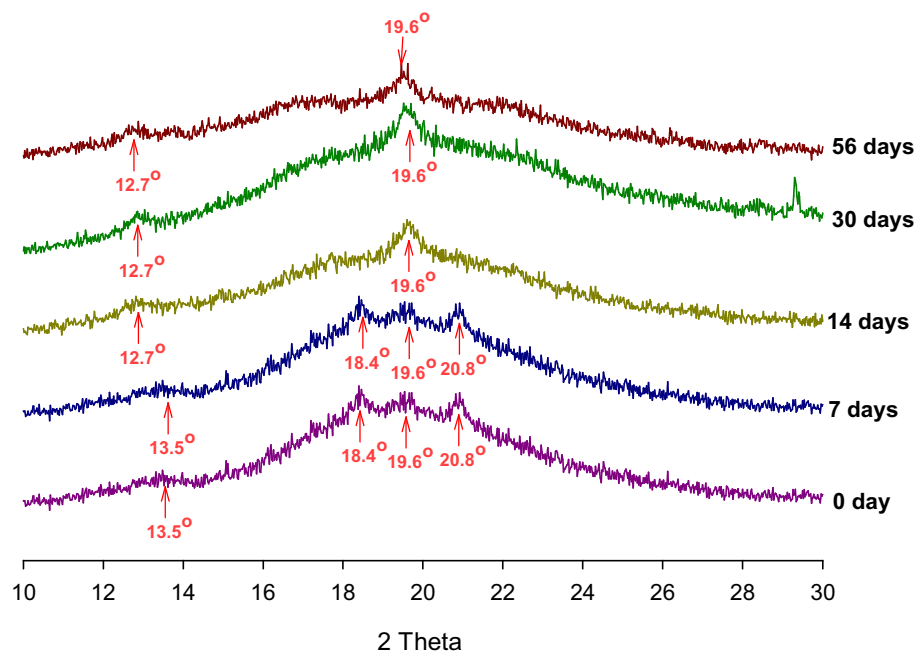
ภาพที่ 59 XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึก
ที่เปลี่ยนแปลงในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร PTT1-40-60

รูปแบบผลึกของสูตร PTT1-40-60 จะมีการเปลี่ยนทั้งรูปแบบและปริมาณผลึกดังนี้ โดย วันที่ 0 จะเห็นได้ว่าเห็น peak ชัดเจนที่ $2\theta = 13.5^\circ$ 17.4° 20.9° 22.9° มีรูปแบบผลึกแบบ V_H type วันที่ 7 ภาพแบบผลึกไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน แต่สำหรับวันที่ 14, 30 และ 56 จะมีการเปลี่ยนจากตำแหน่ง $2\theta = 20.9^\circ$ ไปเป็น 19.6° โดยที่รูปแบบผลึกยังคงเป็นแบบ V_H type และปริมาณผลึกเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย



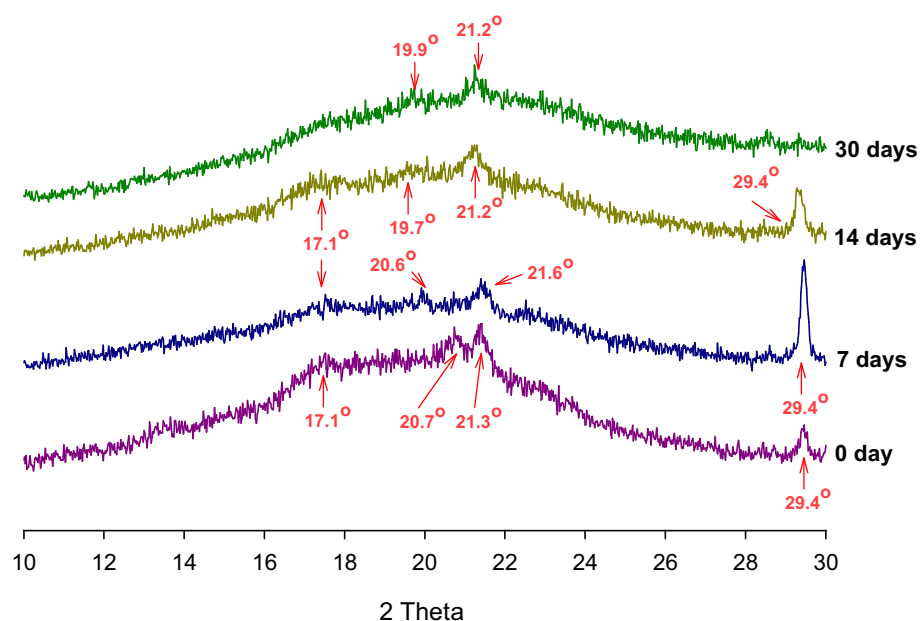
ภาพที่ 60 XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึก
ที่เปลี่ยนแปลงในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร PTT2-40-60

รูปแบบผลึกของสูตร PTT2-40-60 จะมีการเปลี่ยนทั้งรูปแบบและปริมาณผลึกดังนี้ โดย วันที่ 0 จะเห็นได้ว่าเห็น peak ชัดเจนที่ $2\theta = 13.5^\circ$ 17.4° 20.9° มีรูปแบบผลึกแบบ V_H type แต่ตำแหน่งที่ $2\theta = 17.4^\circ$ ยังไม่ชัดเจน ในวันที่ 7 รูปแบบผลึกไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน แต่สำหรับวันที่ 14, 30 และ 56 จะมีการเปลี่ยนจากตำแหน่ง $2\theta = 20.9^\circ$ ไปเป็น 19.6° , $2\theta = 13.5^\circ$ ไปเป็น 13° และพิก $2\theta = 16.6^\circ$ ในวันที่ 30 และ วันที่ 56 จะเห็นชัดเจนมากขึ้น โดยที่รูปแบบผลึกยังคงเป็นแบบ V_H type และปริมาณผลึกเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย



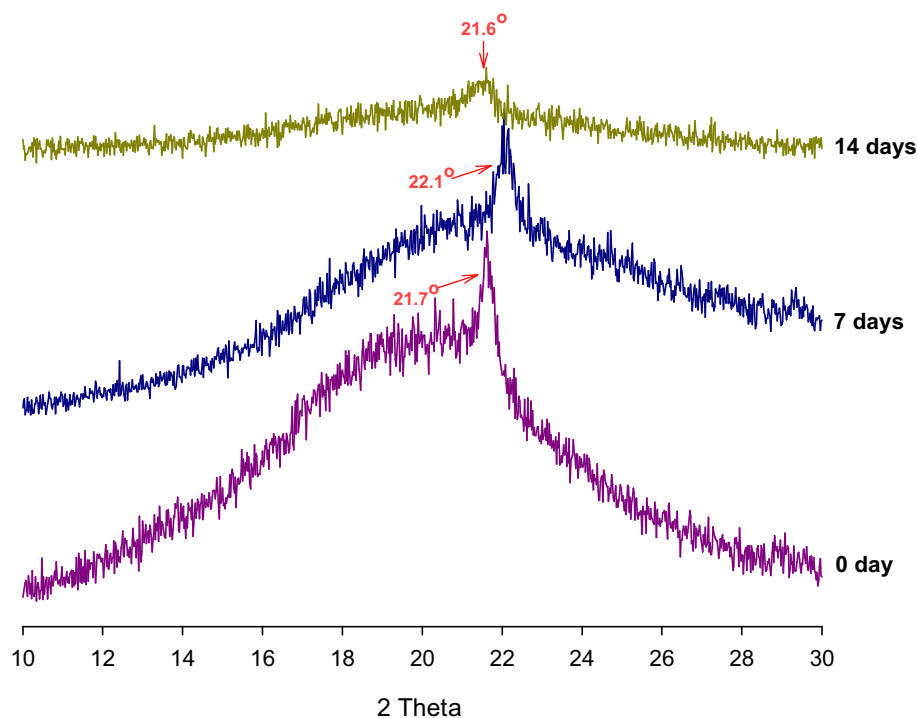
ภาพที่ 61 XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึก
ที่เปลี่ยนแปลงในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร AADG0-40-60

รูปแบบผลึกของสูตร AADG0-40-60 จะมีการเปลี่ยนทั้งรูปแบบและปริมาณผลึกดังนี้ โดย วันที่ 0 จะเห็นได้ว่าเห็น peak ชัดเจนที่ $2\theta = 18.4^\circ$ 19.6° 20.8° รูปแบบผลึกยังไม่มีรายงานไว้ แต่ในวันที่ 14 รูปแบบผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงจาก $2\theta = 18.4^\circ$ 19.6° 20.8° เปลี่ยนไปเป็นแบบ V_H type ที่ $2\theta = 12.7^\circ$ 19.6° นอกจากนี้ปริมาณผลึกยังมีค่าเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 62 XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึก
ที่เปลี่ยนแปลงในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร AADG1-40-60

รูปแบบผลึกของสูตร AADG1-40-60 จะมีการเปลี่ยนทั้งรูปแบบและปริมาณผลึกดังนี้ โดย วันที่ 0 จะเห็นได้ว่าเห็น peak ชัดเจนที่ $2\theta = 13.5^\circ$ 17.1° 20.7° 21.3° มีรูปแบบผลึกแบบ B type แต่เมื่อเวลาผ่านไปในวันที่ 14 และ 30 จะมีการเปลี่ยนจากตำแหน่ง $2\theta = 29.4^\circ$ โดยมีค่า intensity ลดลง ทั้งนี้อาจเกิดจากโมเลกุลของน้ำที่ขึ้นงานดูดซึมเข้าไปทำลายผลึกด้วยเหตุนี้จึงไม่สามารถทดสอบขึ้นงานในวันที่ 56 ได้

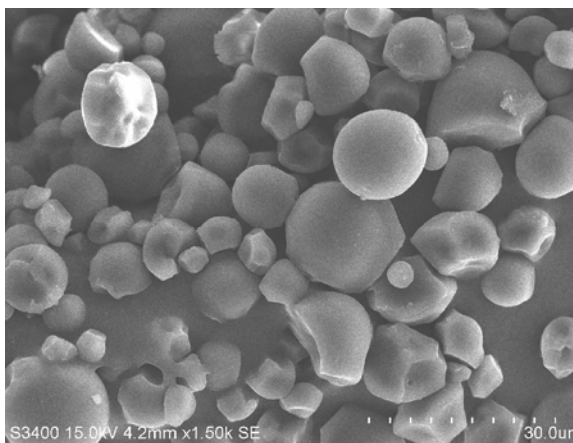


ภาพที่ 63 XRD diffractogram แสดงการเปลี่ยนแปลงชนิดของผลึกที่เปลี่ยนแปลง
ในระยะเวลาที่แตกต่างกันของสูตร AADG2-40-60

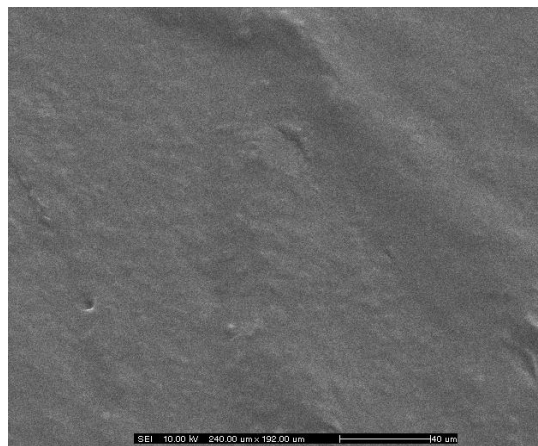
รูปแบบผลึกของสูตร AADG2-40-60 จะมีการเปลี่ยนทั้งรูปแบบและปริมาณผลึกดังนี้ โดย วันที่ 0 จะเห็นได้ว่าเห็น peak ชัดเจนที่ $2\theta = 21.7^\circ$ ไม่พบภาพแบบผลึกที่รายงานไว้ แต่เมื่อเวลาผ่านไปในวันที่ 7 และ 17 จะมีการเปลี่ยนจากตำแหน่ง $2\theta = 21.7^\circ$ ไปเป็น 22.1° ชี้นงานในสูตรนี้จะมีค่า % water absorption สูงและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนต่ำ ทำให้โมเลกุลของน้ำที่เข้าไปส่งผลทำให้ชี้นงานน้มนม จนไม่สามารถทดสอบในวันที่ 30 และ 56 ได้

ตอนที่ 7 การศึกษาพื้นฐานวิทยาของพื้นผิวชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM

ในระหว่างกระบวนการ plasticization เม็ดแป้งซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 17.5 micron ดังภาพ 4.52 (a) จะถูกทำให้แตกออก ภายใต้สภาวะความร้อนและแรง shear จนเกิดเป็นลักษณะ gel โดยทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถของ plasticizer ในการที่จะไปลดพลังงานพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลของ amylose และ amylopectin ซึ่งถ้าเม็ดแป้งถูกทำลายโดยสมบูรณ์วัสดุจะมีความเป็น amorphous มากขึ้น ซึ่งจะเห็นผิวของชิ้นงานมีลักษณะเรียบเป็นเนื้อเดียวกัน ดังภาพ 64 (b) จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่าการใช้ glycerol ทำให้ปริมาณ %Xc ของแป้งลดลงจาก 51.17% เหลือเพียง 4.22%

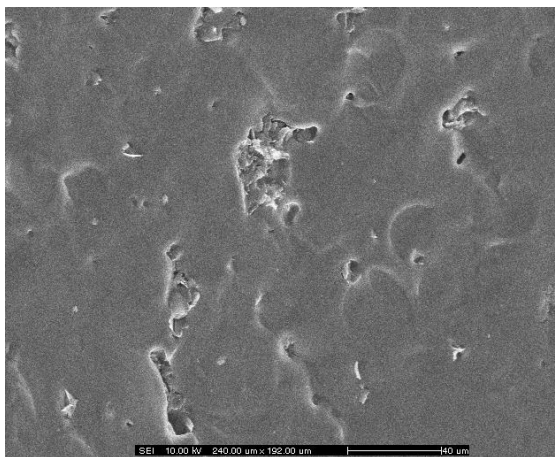


(a) เม็ดแป้งมันสำปะหลัง

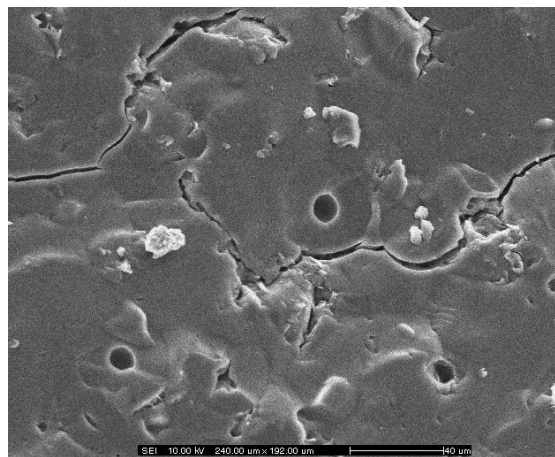


(b) ชิ้นงานสูตร Glycerol

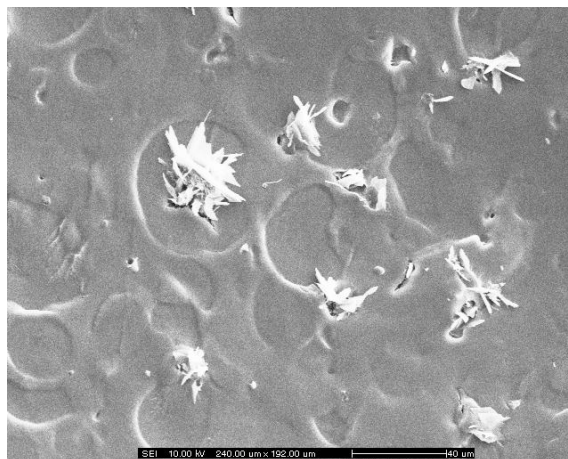
ภาพที่ 64 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของเม็ดแป้งมันสำปะหลัง
และชิ้นงานสูตร glycerol ที่กำลังขยาย 500 เท่า



(c) ชี้นงานสูตร PTT1-20-80

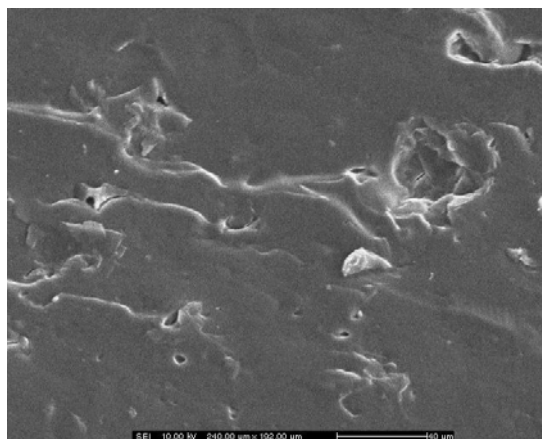


(d) ชี้นงานสูตร PTT1-30-70

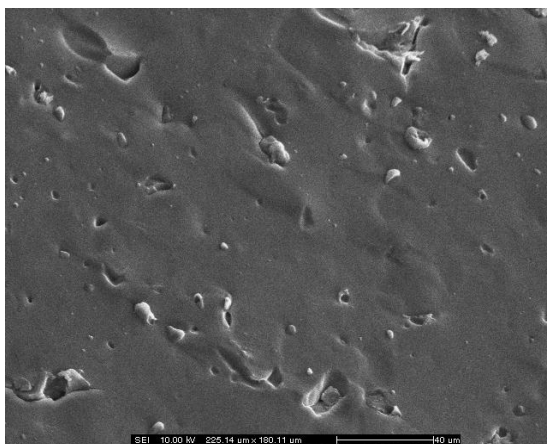


(e) ชี้นงานสูตร PTT1-40-60

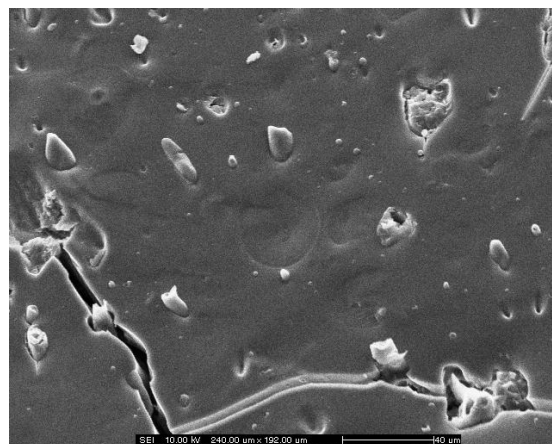
ภาพที่ 65 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชี้นงานสูตร PTT1 ที่กำลังขยาย 500 เท่า



(f) ชิ้นงานสูตร PTT2-20-80

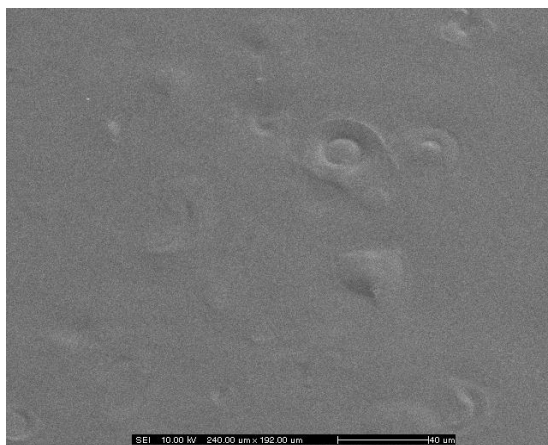


(g) ชิ้นงานสูตร PTT2-30-70

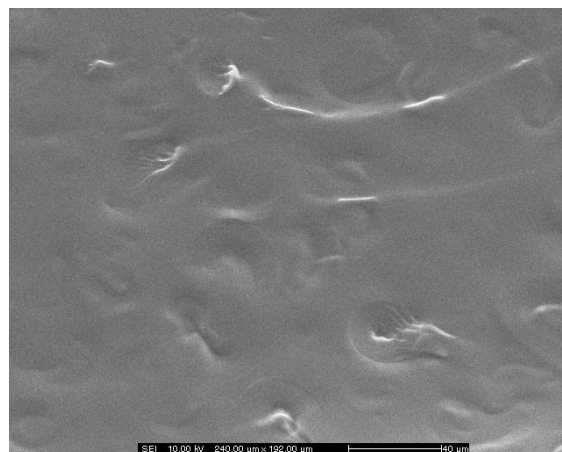


(h) ชิ้นงานสูตร PTT2-40-60

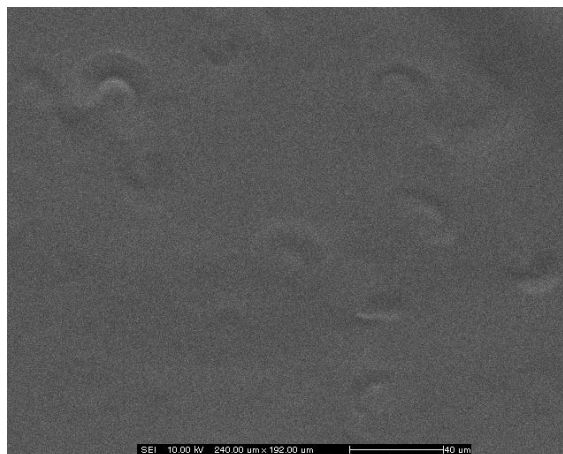
ภาพที่ 66 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานสูตร PTT2 ที่กำลังขยาย 500 เท่า



(i) ชีงงานสูตร AADG0-20-80

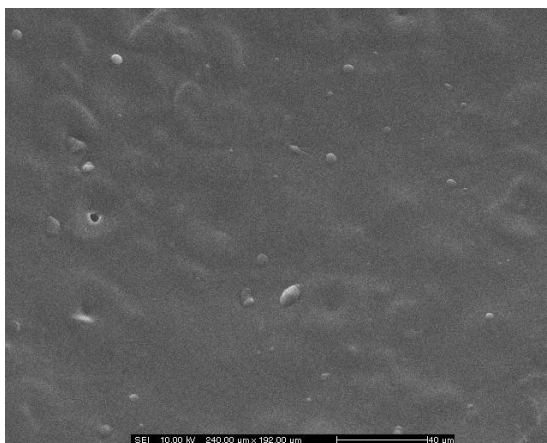


(j) ชีงงานสูตร AADG0-30-70

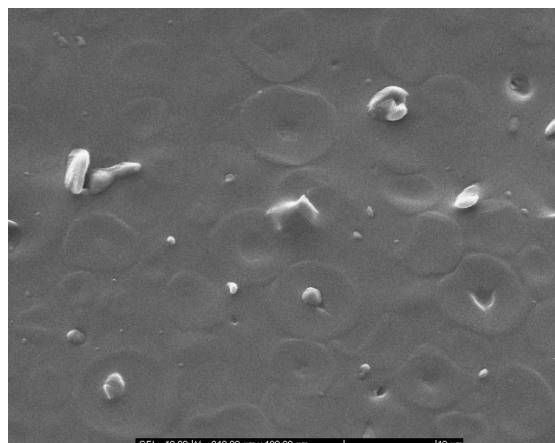


(k) ชีงงานสูตร AADG0-20-80

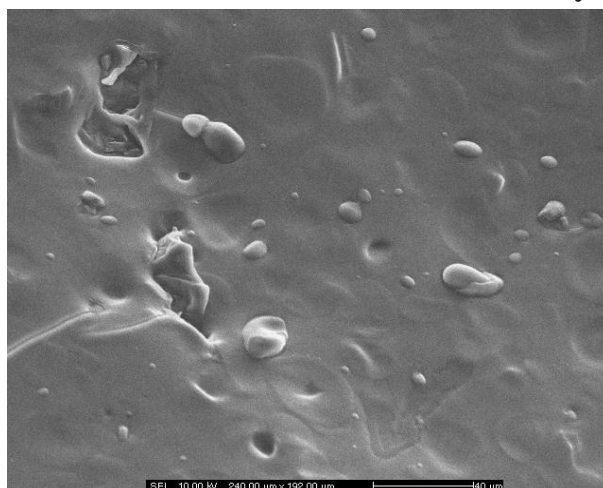
ภาพที่ 67 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชีงงานสูตร AADG0 ที่กำลังขยาย 500 เท่า



(l) ชี้นงานสูตร AADG1-20-80

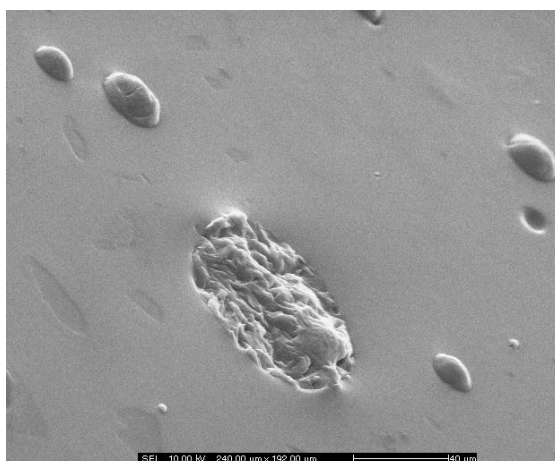


(m) ชี้นงานสูตร AADG1-30-70

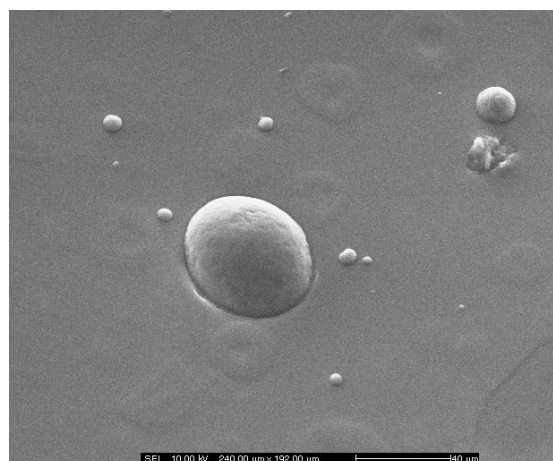


(n) ชี้นงานสูตร AADG1-40-60

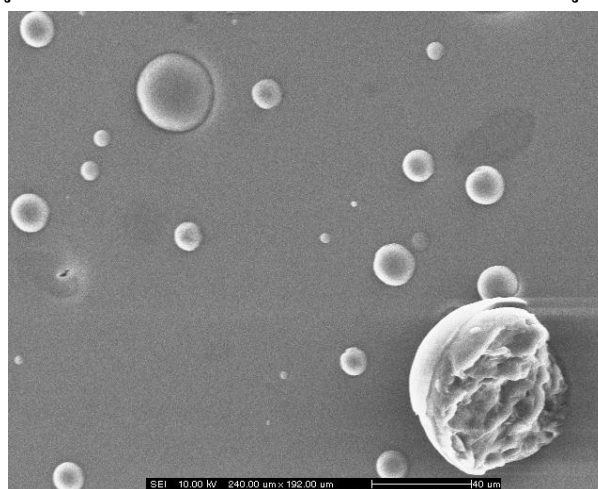
ภาพที่ 68 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชี้นงานสูตร AADG1ที่กำลังขยาย 500 เท่า



(o) ชิ้นงานสูตร AADG0-20-80



(p) ชิ้นงานสูตร AADG0-30-70



(q) ชิ้นงานสูตร AADG0-40-60

ภาพที่ 69 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานสูตร AADG2 ที่กำลังขยาย 500 เท่า

เช่นเดียวกันกับชิ้นงานที่ใช้ AADG0 ซึ่งมีความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับแป้งได้มากเป็น mixed plasticizer พบว่าในภาพที่ 67 (i-k) ชิ้นงานมีผิวเรียบมากและเม็ดแป้งแตกออกสมบูรณ์มากที่สุด จากผลการทดสอบ XRD พบว่ามีผลึกต่ำมาก ($X_c = 3.58\%$)

ชิ้นงานที่ใช้ PTT1 เป็น mixed plasticizer ซึ่งเป็นสูตรที่สมบัติเชิงกลดีที่สุด พบว่าการแตกหักที่ผิวของชิ้นงานเป็นแบบขรุขระ ดังแสดงในภาพ 65 ซึ่งแสดงถึงลักษณะของ semicrystalline material โดยจะเห็นได้ว่าชิ้นงานของสูตร PTT1-20-80 (c) เป็นสูตรที่ใช้ปริมาณ PTT1 น้อยที่สุด คือ 20% ของ mixed plasticizer โดยชิ้นงานมีผิวรอยแตกที่มีลักษณะขรุขระ ซึ่งเป็นลักษณะของวัสดุที่แข็งเปราะมากและลักษณะของ matrix เป็นเนื้อเดียวกันดี แต่ถ้าหากเพิ่มปริมาณการใช้ PTT1 เป็น 30% และ 40% ของ mixed plasticizer จะทำให้สมบัติเชิงกลลดลง

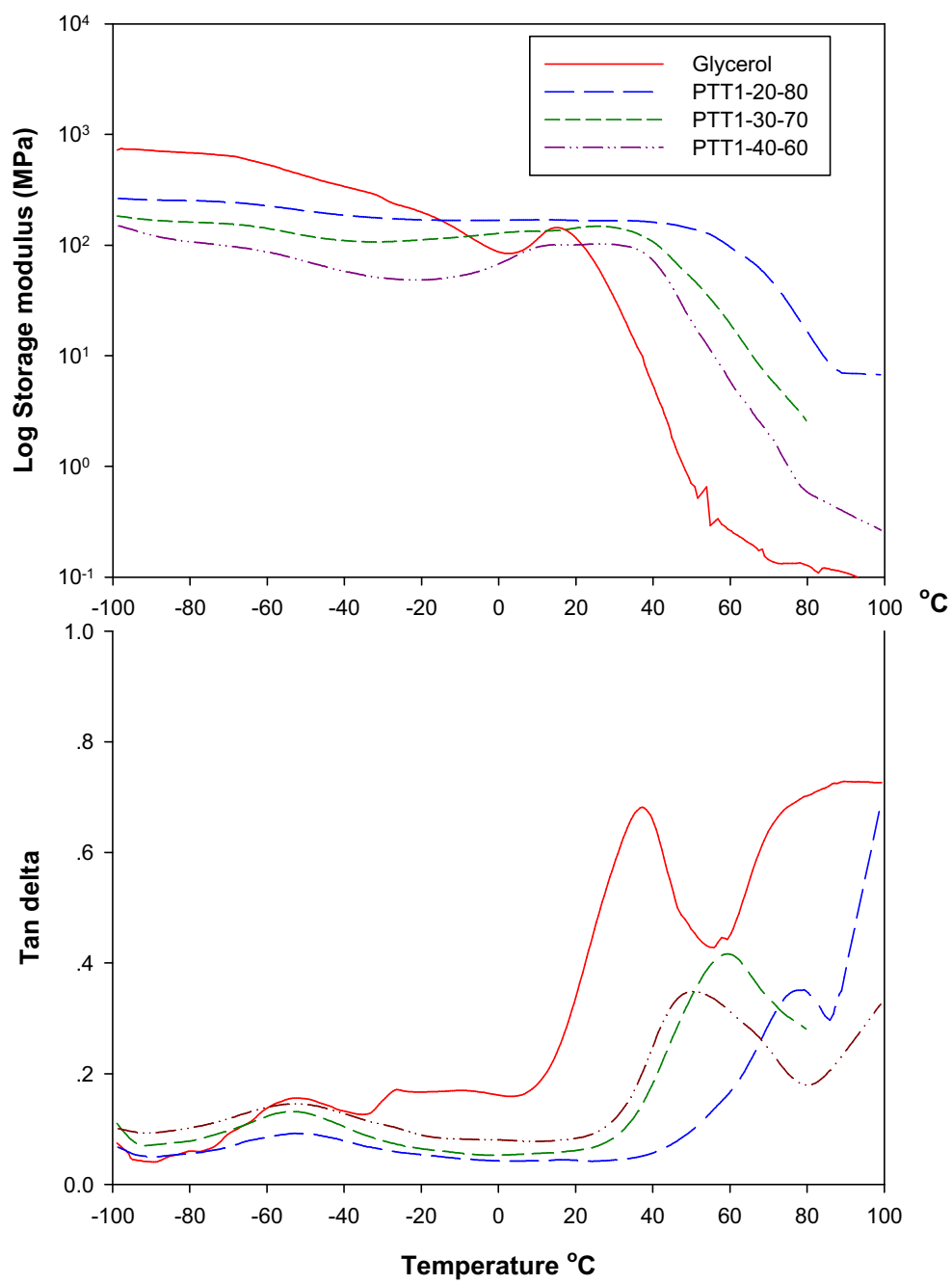
เนื่องจาก plasticizer เกิดการแยกเฟสออกมาจาก starch matrix จะเห็นได้จากภาพ 65 (d) และ (e) โดยเฟสของ PTT1 ที่เกาะกลุ่มกันขนาดใหญ่ขึ้นจะเป็นเหตุให้เป็นจุดที่เกิดการแตกหักได้ง่าย จะเห็นได้ว่าเกิดการแยกออกจากเฟสของ PTT1 ในภาพ (e) ส่วนชิ้นงานที่ใช้ PTT2 เป็น mixed plasticizer ในภาพ 66 (f-h) ให้ผลคล้ายกันกลับสูตรที่ใช้ PTT1

ส่วนการใช้ AADG1 และ AADG2 เป็น mixed plasticizer ในภาพ 68 – 69 มีลักษณะคล้ายกัน คือ ผิว matrix โดยรวมค่อนข้างจะเรียบเป็นเนื้อเดียวกันดี แต่ถ้าหากใช้ปริมาณ AADG0 derivative มากขึ้นก็จะเริ่มเกิดการแยกเฟสเกาะกลุ่มกัน โดยสูตรที่ใช้ AADG1 มีการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคนาขนาดเล็กกว่า การใช้ AADG2 เนื่องจาก AADG2 มีความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนต่ำและการที่มีปริมาณ aliphatic chain ในโครงสร้างมาก จึงชอบเกาะกลุ่มกันมากเกิดเป็นอนุภาคที่ใหญ่ ทำให้สมบัติเชิงกลในสูตรดังกล่าวไม่ดีมากนัก

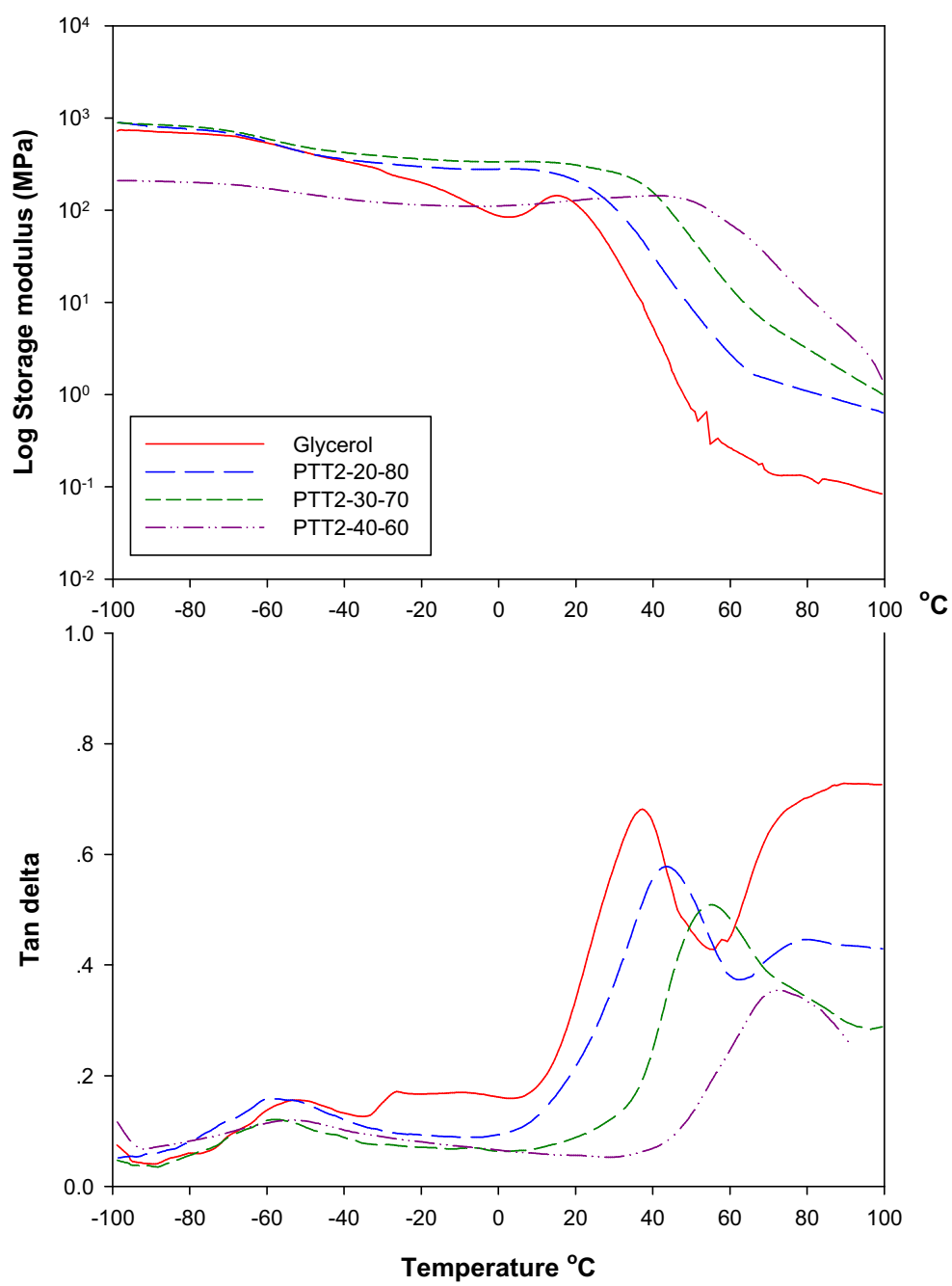
ตอนที่ 8 การทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงานด้วยเทคนิค DMA

จากผลการทดลองจะแสดงด้วยกราฟของค่า Log storage modulus และค่า tan delta ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังแสดงในภาพที่ 70-74 โดยลักษณะของกราฟจะมีความคล้ายกัน คือ ค่า storage modulus มีการลดลง 2 ตำแหน่ง โดยที่ตำแหน่งของค่า storage modulus ลดลงนั้น ค่า Tan delta จะมีค่าสูงขึ้น ซึ่งเป็นการแสดงถึงการเกิด relaxation ของพอลิเมอร์ โดยตำแหน่งแรกจะเกิดบริเวณที่อุณหภูมิประมาณ -50°C โดยที่อุณหภูมินี้จะเป็นการเกิด relaxation ของ glycerol rich phase และอีกตำแหน่งที่อุณหภูมิ $0-95^{\circ}\text{C}$ เป็นการ relaxation ของ starch rich phase ซึ่งมีค่าไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับชนิดของ plasticizer และปริมาณที่ใช้ จากการเห็นเฟสทั้ง 2 ที่เกิดขึ้นสรุปได้ว่าในระบบการใช้ glycerol และอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 เป็น plasticizer ทำให้เกิดการผสมเป็นแบบ partially miscible blend

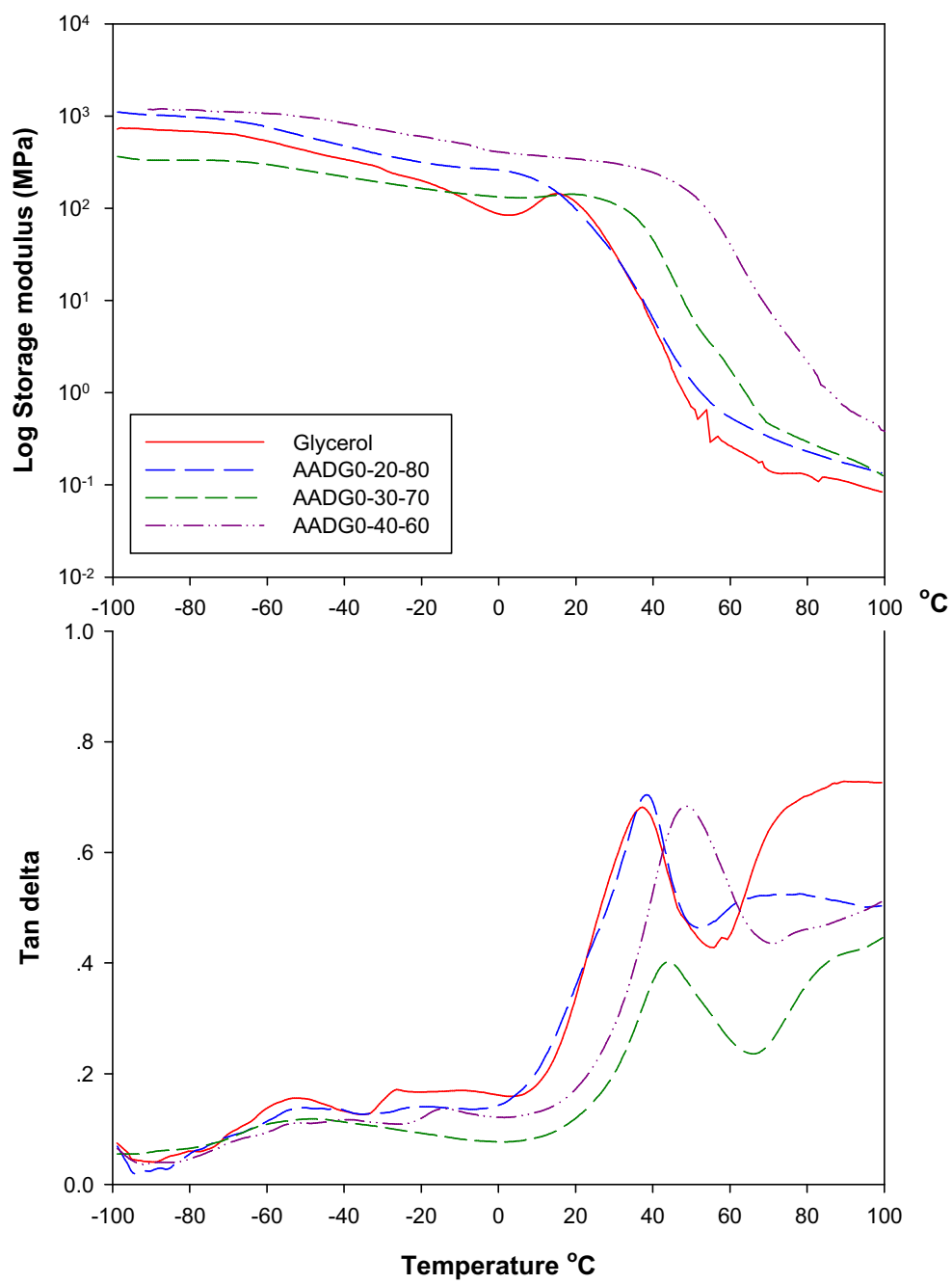
นอกจากนี้ข้อมูลจากกราฟที่ได้ทำให้ทราบข้อมูลที่สำคัญของวัสดุ ดังแสดงในตารางที่ 13 โดยค่า T_{gly} คือ อุณหภูมิการเกิด relaxation ของ glycerol rich phase , T_s คือ อุณหภูมิการเกิด relaxation ของ starch rich phase ซึ่งถือได้ว่าเป็น glass transition temperature (T_g) ของ thermoplastic starch , T_{deform} เป็นอุณหภูมิที่ชิ้นงานเริ่มเกิดการเสียรูปและค่า G' คือ ค่า Storage modulus ของชิ้นงานที่อุณหภูมิต่างๆ



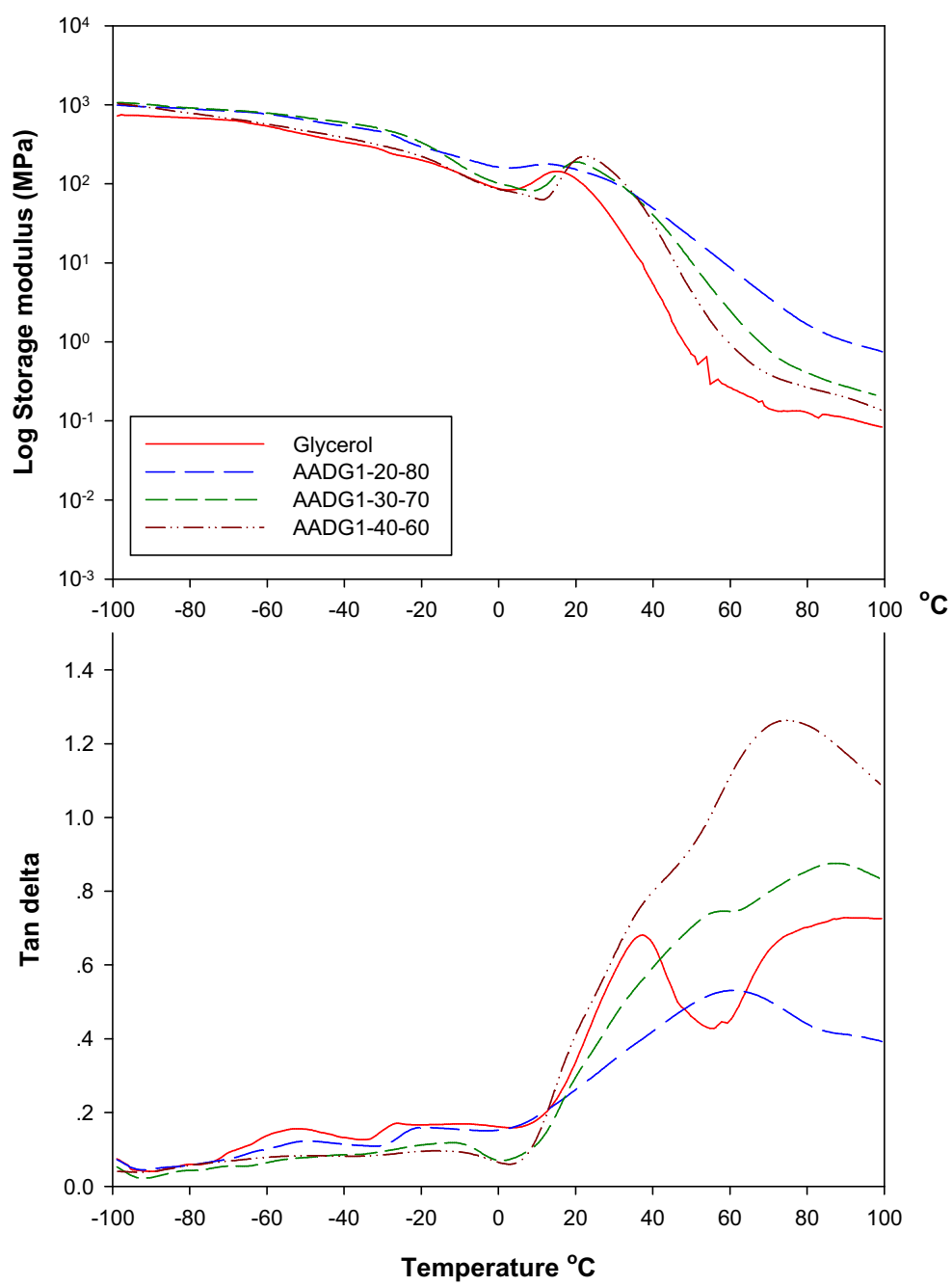
ภาพที่ 70 ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ PTT1 เป็น mixed plasticizer



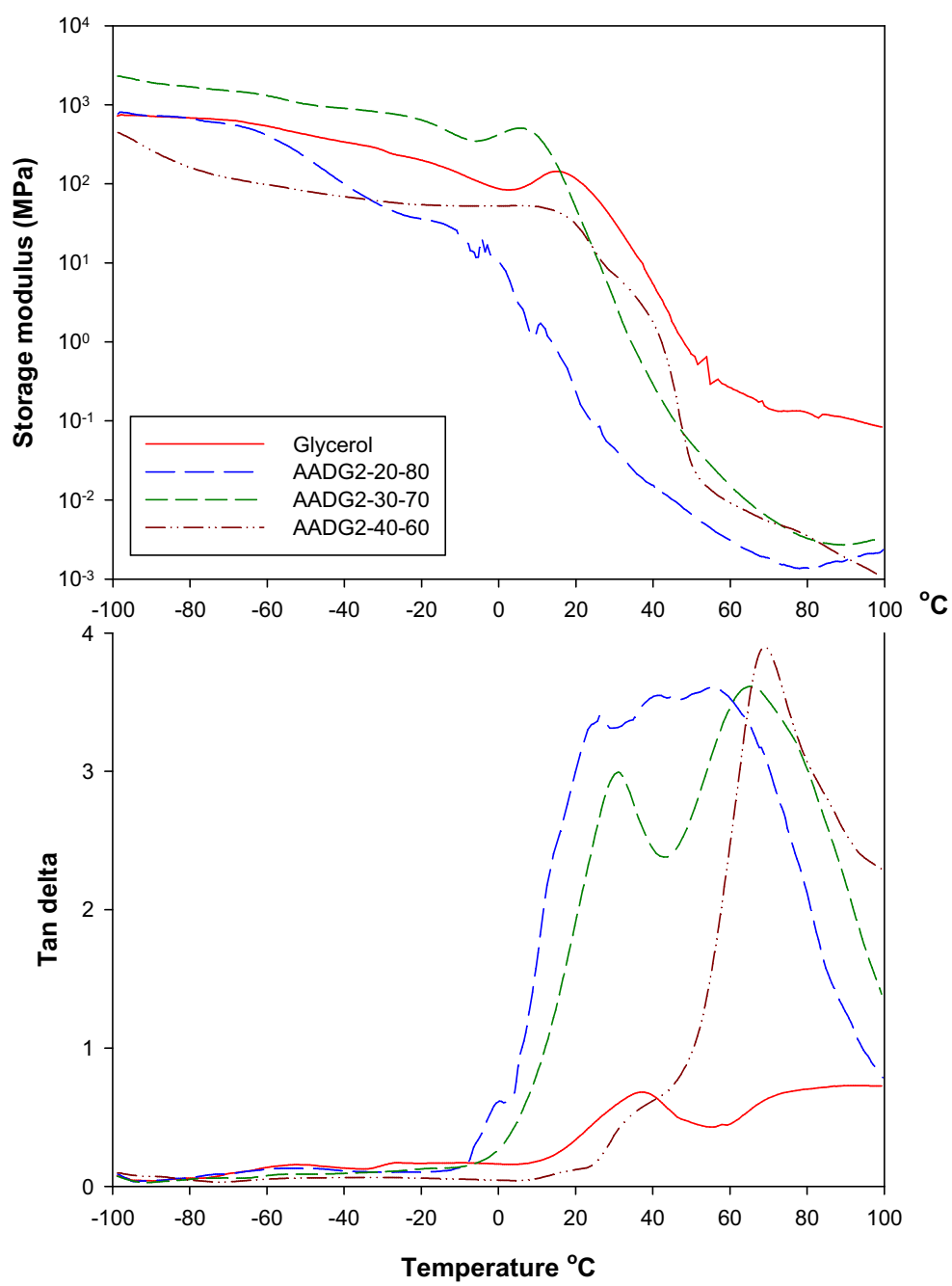
ภาพที่ 71 ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ PTT2 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 72 ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ AADG0 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 73 ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ AADG1 เป็น mixed plasticizer



ภาพที่ 74 ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ของชิ้นงานที่ใช้ AADG2 เป็น mixed plasticizer

ตารางที่ 13 ผลการทดสอบ dynamic mechanical analysis ของชิ้นงานในแต่ละสูตร

Sample	T _{gly} (°C)	T _s ,T _g (°C)	T _{deform} (°C)	G' at T _{gly} (MPa)	G' at ,T _g (MPa)	G' at -50 °C (MPa)	G' at 25 °C (MPa)
Glycerol	-50	35	43	429	11	429	65
PTT1-20-80	-55	85	90	203	9.5	204	166
PTT1-30-70	-55	59	80	122	20.1	122	147
PTT1-40-60	-55	43	70	258	24.4	258	130
PTT2-20-80	-50	43	60	487	37.8	432	155
PTT2-30-70	-50	55	90	537	23.5	480	280
PTT2-40-60	-50	73	90	162	21.7	149	133
AADG0-20-80	-50	38	50	599	9.6	599	57
AADG0-30-70	-50	43	50	256	26.2	256	130
AADG0-40-60	-50	48	62	825	14.8	825	224
AADG1-20-80	-50	*	20	644	8.3	644	125
AADG1-30-70	-50	*	17	650	7.6	650	125
AADG1-40-60	-11	*	12	170	49	747	40
AADG2-20-80	-50	*	5	205	9.0	229	53
AADG2-30-70	-30	*	10	799	*	1027	*
AADG2-40-60	-34	*	35	63	*	81	*

* หมายถึง ข้อมูลที่ไม่ชัดเจน

จากผลสรุปข้อมูลจากการทดลองในตารางที่ 13 เมื่อพิจารณาถึงค่า T_g ของวัสดุสามารถบอกถึงความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ได้ โดยสูตรที่ใช้ AADG0 พบว่าเมื่อใช้ในปริมาณที่สูงขึ้นจะทำให้ค่า T_g สูงขึ้น เนื่องจาก AADG0 มีความสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลแป้งได้มาก สายโซ่โมเลกุลแป้งจึงเคลื่อนไหวได้ยาก ส่วนการใช้ PTT2 ในปริมาณที่สูงขึ้นแล้วทำให้ T_g สูงขึ้น น่าจะเป็นผลมาจากการเกิดปรากฏการณ์ antiplasticization effect ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นการเกิดการเกาะกลุ่มกันเองของ plasticizer แทนที่จะทำให้โมเลกุลแป้งเกิดการเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้นแต่กลับเข้าไปขัดขวางทำให้สายโซ่เคลื่อนไหวได้ยาก

กว่าเดิม ส่งผลทำให้ T_g ของวัสดุมีค่าสูงขึ้น (ผลการทดลองคล้ายกับผู้ทำการวิจัยโดยใช้ ethylene glycol และ propylene glycol เป็น plasticizer สำหรับเตรียม TPS) โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวอาจจะส่งผลทำให้ค่า modulus และค่า strength สูงขึ้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถของ plasticizer โดย plasticizer ที่สามารถเกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวอาจมีลักษณะต่อไปนี้เป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก, มีความเข้ากันได้กับ polymer matrix และส่วนใหญ่จะมี specific atom อยู่ในโครงสร้าง เช่น halogen atom เป็นต้น โดยลักษณะดังกล่าวค่อนข้างที่จะตรงกับโครงสร้างทางเคมีของ PTT2 ซึ่งผลจากการที่ในโครงสร้างมีสายโซ่ aliphatic 2 สาย จึงทำให้โอกาสที่จะเกิดการเกาะกลุ่มกันมากกว่า ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี

ส่วนการใช้ PTT1 เมื่อใช้ปริมาณขึ้นพบว่าส่งผลให้ค่า T_g มีค่าต่ำลง เนื่องจากในโมเลกุลมีหมู่ -OH 3 หมู่สามารถเข้าไปทำการ plasticize กับโมเลกุลของแป้งได้มากกว่าแทนที่จะเกิดการเกาะกลุ่มกันเอง

ส่วนการใช้ AADG1 และ AADG2 มีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดการ softening ใน starch matrix เนื่องจากค่า Tan delta เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิต่ำและมีค่า intensity สูงมาก ซึ่งแสดงถึงความสามารถของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดการ relaxation ได้มาก โดย AADG1 เริ่มเปลี่ยนแปลงที่ประมาณ $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ส่วน AADG2 เริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ intensity ของ AADG2 มีค่าสูงกว่า AADG1 เกือบ 3 เท่า ดังนั้นการใช้ AADG2 จึงทำให้เกิด relaxation มากกว่าเนื่องจากโครงสร้าง ether linkage ที่สามารถงอได้และสายโซ่ aliphatic chain 2 สายจึงทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนไหวได้มากขึ้น

เมื่อพิจารณาถึงค่า Storage modulus ที่อุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่ามีแนวโน้มที่คล้ายกับค่า Young's modulus ที่ได้จากการทดสอบ tensile properties และยังทำให้ทราบข้อมูลเพิ่มเติมจากเทคนิค DMA ที่สนับสนุนว่าทำไมชิ้นงานสูตร glycerol มีค่า Young's modulus ต่ำกว่า สูตร PTT1-20-80 ทั้งๆ ที่ glycerol มีความสามารถในการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลแป้งได้มากกว่า (จากเทคนิค TGA) เพราะว่าการใช้ PTT1 นั้นส่งผลให้โมเลกุลของแป้งเคลื่อนไหวได้ยากขึ้นสังเกตจากค่า T_g ที่สูงขึ้น จึงทำให้ค่า modulus สูงขึ้นนั่นเอง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์อนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 ซึ่งสามารถใช้เป็นพลาสติกไฮเซอรัลชนิดใหม่สำหรับเตรียมเทอร์โมพลาสติกจากแป้ง โดยการทำปฏิกิริยา esterification ของสาร polyol จำพวก pentaerythritol (PTT0) และ α - α -diglycerol (AADG0) กับ palmitoyl chloride ในอัตราส่วนโดยโมลที่แตกต่างกัน การพิสูจน์เอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 โดยใช้เทคนิค FT-IR และ C^{13} NMR ในขั้นตอนการ plasticization ระหว่างแป้งกับ plasticizer องค์ประกอบดังกล่าวจะถูกผสมโดยใช้เครื่อง internal mixer โดยใช้พลาสติกไฮเซอรัลในระบบ mixed plasticizer ของ glycerol ผสมกับอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 ในสัดส่วนที่แตกต่างกัน คือ PTT0/AADG0 derivatives ต่อ glycerol เท่ากับ (20:80) (30:70) และ (40:60) %w/w ซึ่งในขณะทำการผสมในเครื่อง internal mixer ค่า torque ที่เวลาต่างๆ ของแต่ละสูตรผสมจะถูกเก็บและนำมาเปรียบเทียบค่าพลังงานในการผสม (plasticization energy) และความหนืดของส่วนผสมในขณะไหลอมเหลว (steady torque) ซึ่งพบว่าสูตรที่ใช้อนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 จะทำให้ค่า steady torque และค่า plasticization energy มีค่าลดลง ในการศึกษาพฤติกรรมการดูดความชื้นของชิ้นงาน ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าการใช้ plasticizer ที่มีปริมาณหมู่ -OH มากจะส่งผลให้ % water adsorption ของชิ้นงานมีค่าสูงขึ้น ส่วนสูตรที่มีการใช้อนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 เป็นส่วนผสมจะมีพฤติกรรมการดูดความชื้นที่ต่ำกว่า เนื่องจากโครงสร้างส่วนที่เป็น aliphatic ในโมเลกุลเป็นส่วนที่เป็น hydrophobic part และการดัดแปลงโมเลกุลให้มี aliphatic chain 2 สายในโมเลกุลจะทำให้ชิ้นงานมีการดูดความชื้นมากกว่าโมเลกุลที่มี aliphatic chain 1 สาย เนื่องจากการมี aliphatic chain 2 จะทำ chain mobility มากขึ้น โมเลกุลของน้ำจึงแทรกเข้าไปใน starch matrix ได้ดี โดยสูตร PTT1-40-60 มีค่า %water adsorption ต่ำที่สุดคือ 5.24% ในการศึกษาสมบัติเชิงกลด้าน tensile properties และ impact properties ของชิ้นงานที่ไม่สัมผัสความชื้นและชิ้นงานที่สัมผัสความชื้นเป็นระยะเวลา 15 วัน พบว่าค่า tensile strength และค่า Young's modulus ของชิ้นงานที่ไม่สัมผัสความชื้นมีค่าสูง เมื่อใช้ปริมาณอนุพันธ์ของ PTT0/AADG0 ในปริมาณน้อย (20% ของ mixed plasticizer) แต่ในขณะใช้ปริมาณมากขึ้น

ก็จะทำให้สมบัติเชิงกลมีค่าลดลง เนื่องมาจากเกิดการแยกเฟสใน starch matrix เหตุการณ์ดังกล่าว ยืนยันด้วยการศึกษา morphology ของชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM นอกจากนี้ค่าเฉลี่ยของสมบัติเชิงกล จะทำการวิเคราะห์โดยใช้ one-way ANOVA analysis ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ส่วนการทดสอบ สมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่สัมผัสความชื้นสัมพัทธ์ 53%RH เป็นเวลา 15 วันพบว่า ความชื้นทำให้ค่า tensile strength และ Young's modulus ต่ำลง แต่ค่า elongation at break และ impact strength กลับ มีค่าสูงขึ้น การทดสอบ dynamic mechanical properties พบว่า plasticizer ที่เติมเข้าไปในระบบแล้ว ทำให้ อุณหภูมิการ relaxation ของ starch rich phase (T_g) มีค่าสูงขึ้นเนื่องมาจากอิทธิพลของสอง ปัจจัย คือ ในการสูตร AADG0 เป็นอิทธิพลของการที่ plasticizer สร้างพันธะไฮโดรเจนที่รุนแรงกับ โมเลกุลของแป้ง ส่วนในสูตร PTT2 เป็นอิทธิพลของการเกิด antiplasticization effect ซึ่งเหตุการณ์ ดังกล่าวจะทำให้ chain mobility มีค่าลดลง ส่วนสูตรที่ใช้ AADG1 และ AADG2 จะมีผลทำให้ โมเลกุลเกิดการ relaxation ที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากมีค่า $\tan \delta$ สูง ในการศึกษาพฤติกรรมเกิดการ retrogradation ในชิ้นงาน พบว่าผงแป้งมันสำปะหลังมีรูปแบบผลึกแบบ A type ส่วนชิ้นงานที่ใช้ glycerol เป็น plasticizer จะมีรูปแบบผลึกแบบ B type ส่วนชิ้นงานที่ใช้ PTT1 และ PTT2 มี รูปแบบผลึกแบบ V_H type ส่วนรูปแบบผลึกในสูตรอื่นๆ ยังไม่มีการรายงานชนิดของผลึก นอกจากนี้ที่สภาวะความชื้นสัมพัทธ์ 53% ชิ้นงานที่ใช้ glycerol จะมีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นและ ชิ้นงานที่ใช้ส่วนผสมของ PTT0/AADG0 เป็น mixed plasticizer มีการเปลี่ยนแปลงของปริมาณผลึก ไม่มากนักและมีรูปแบบผลึกเปลี่ยนไปเป็นแบบ V_H type และ intensity ของ peak จะมีค่าสูงขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้เลือกสาร polyol ที่ใช้คือ pentaerythritol และ α - α -diglycerol ซึ่งเป็น สารที่มีปริมาณหมู่ -OH เพียง 4 หมู่ในโครงสร้าง โดยจากงานวิจัยนี้พบว่าสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน มีค่าสูงพอสมควร แต่ถ้าหากเปลี่ยนสาร polyol ปริมาณหมู่ -OH ที่มากกว่า 4 หมู่เช่น Xylitol, sorbitol, glucose หรือ polyol อื่นๆ โดยนำมาดัดแปลงโมเลกุลให้มีส่วนของ aliphatic chain ซึ่งการ ที่มีหมู่ -OH จำนวนมากขึ้นอาจทำให้สมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น แต่อาจจะส่งผลต่อสมบัติการดูดความชื้น ของชิ้นงานได้

นอกจากนี้อาจจะเปลี่ยน mixed plasticizer เป็นระบบอื่นๆ นอกจาก glycerol ก็อาจจะ ทำให้เกิดการปรับสูตรผสม จนทำให้ได้ชิ้นงานที่มีสมบัติต่างๆ ที่ดีขึ้นได้เช่นกัน

บรรณานุกรม

1. Hongsheng Liu, Fengwei Xie and Long Yu, "Thermal processing of starch-based polymers.", Progress in Polymer Science, In Press, Corrected Proof.
2. F. J. Rodriguez-Gonzalez, B. A. Ramsay and B. D. Favis, "Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content.", Carbohydrate Polymers, Volume 58, Issue 2, 15 June 2004, Pages 139-147.
3. Annika Altskär, Roger Andersson, Antal Boldizar, "Some effects of processing on the molecular structure and morphology of thermoplastic starch.", Carbohydrate Polymers, Volume 71, Issue 4, 2 July 2007, Pages 591-597.
4. Yongshang Lu, Lan Tighzert and Françoise Berzin, "Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources.", Carbohydrate Polymers, Volume 61, Issue 2, 22 April 2005, Pages 174-182.
5. Jeroen J. G. van Soest, S. H. D. Hulleman and D. de Wit, "Crystallinity in starch bioplastics.", Industrial Crops and Products, Volume 5, Issue 1, 5 October 1995, Pages 11-22.
6. Xiaofeng Sun, R. C. Sun and J. Tomkinson, "Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst.", Carbohydrate Polymers, Volume 53, Issue 4, 8 May 2003, Pages 483-495.
7. กล้าณรงค์ ศรีรอด, กาญจนา ภูโธจนวงศ์ และวิไล สันติโสภาสรี, 2541, "โครงสร้างของอะไมโลสอะไมโลเพคตินและคุณสมบัติของแป้งมันสำปะหลังที่สกัดได้จากเกษตรศาสตร์ 50 ในอายุต่าง ๆ กัน", ใน การประชุมวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 36, 3-5 กุมภาพันธ์ 2541, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
8. กล้าณรงค์ ศรีรอด และ เกื้อกูล ปิยะจอมขวัญ, 2543, เทคโนโลยีของแป้ง, พิมพ์ครั้งที่ 2, สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ, หน้า 8.
9. Pirkko M. Forsell, Jaana M. Mikkilä and Graham K. Moates, "Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch.", Carbohydrate Polymers, Volume 34, Issue 4, 9 September 1997, Pages 275-282.
10. E.M. Teixeira, A.L. Da Róz and A.J.F. Carvalho, "The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch.",

- Carbohydrate Polymers, Volume 69, Issue 4, 29 January 2007, Pages 619-624.
11. Carmen M.O. Müller, João Borges Laurindo and Fabio Yamashita, "Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values.", Carbohydrate Polymers, Volume 77, Issue 2, 10 June 2009, Pages 293-299.
 12. Vanessa Dias Alves, Suzana Mali and Adelaide Beléia, "Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties.", Journal of Food Engineering, Volume 78, Issue 3, February 2007, Pages 941-946.
 13. Jian She Zhang, Jiu Gao Yu and Ying Wu, "Synthesis of aliphatic amidediol and used as a novel mixed plasticizer for thermoplastic starch.", Chinese Chemical Letters, Volume 19, Issue 4, April 2008, Pages 395-398.
 14. Rui Shi, Zizheng Zhang and Quanyong Liu, "Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending.", Carbohydrate Polymers, Volume 69, Issue 4, 2 July 2007, Pages 748-755.
 15. Feng Xu, Jian-Xing Jiang and Run-Cang Sun, "Rapid esterification of wheat straw hemicelluloses induced by microwave irradiation.", Carbohydrate Polymers, Volume 73, Issue 4, 5 September 2008, Pages 612-620.
 16. Feng Xu, Jian-Xing Jiang and Run-Cang Sun, Dai She, "Controlling the degree of esterification in lipase catalysed synthesis of xylitol fatty acid esters.", Enzyme and Microbial Technology, Volume 41, Issue 3, Pages 346-352.
 17. Jacob F. Cramer, Morten S. Dueholm and Søren B. Nielsen, "Chemical synthesis and NMR characterization of structured polyunsaturated triacylglycerols.", Chemistry and Physics of Lipids, Volume 139, Issue 2, 2 August 2007, Pages 125-136.
 18. Andrés Córdoba, Nicolás Cuéllar and Mauricio González, "The plasticizing effect of alginate on the thermoplastic starch/glycerin blends.", Carbohydrate Polymers, Volume 73, Issue 3, 1 August 2008, Pages 409-416.
 19. Marion Pommet, Andréas Redl and Stéphane Guilbert, "Intrinsic influence of various plasticizers on functional properties and reactivity of wheat gluten thermoplastic materials.", Journal of Cereal Science, Volume 42, Issue 1, July 2005, Pages 81-91.

20. Jin-hui Yang, Jiu-gao Yu and Xiao-fei Ma, "Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS)", Carbohydrate Polymers, Volume 66, Issue 1, 5 October 2006, Pages 110-116.
21. Yu-Rong Zhang, Shui-Dong Zhang and Xiu-Li Wang, "Effect of carbonyl content on the properties of thermoplastic oxidized starch.", Carbohydrate Polymers, Volume 78, Issue 1, 4 August 2009, Pages 157-161.
22. A.L. Da Róz, A.J.F. Carvalho and A. Gandini, "The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing.", Carbohydrate Polymers, Volume 63, Issue 3, 3 March 2006, Pages 417-424.
23. X.F. Ma, J.G. Yu and J.J. Wan, "Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch.", Carbohydrate Polymers, Volume 64, Issue 2, 11 May 2006, Pages 267-273.
24. Yang, J.-H., J.-G. Yu and X.-F. Ma, "Preparation and properties of ethylenebisformamide plasticized potato starch (EPTPS).", Carbohydrate Polymers, Volume 63, Issue 2, 3 February 2006, Pages 218-223.
25. N. Follain, C. Joly and P. Dole, "Quaternary starch based blends: Influence of a fourth component addition to the starch/water/glycerol system.", Carbohydrate Polymers, Volume 63, Issue 3, 3 March 2006, Pages 400-407.
26. Kris Frost, Daniel Kaminski and Gemma Kirwan, "Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering.", Carbohydrate Polymers, Volume 78, Issue 3, 15 October 2009, Pages 543-548.
27. Åsa Rindlava, Stephan H. D. Hulleman and Paul Gatenholma, "Formation of starch films with varying crystallinity.", Carbohydrate Polymers, Volume 34, Issue 1-2, 5 December 1997, Pages 25-30.
28. S. H. D. Hulleman, M. G. Kalisvaart and F. H. P. Janssen, "Origins of B-type crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches", Carbohydrate Polymers, Volume 39, Issue 4, August 1999, Pages 351-360.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นาย พงศ์พล เอกบุตร
ที่อยู่	26/1 ม.1 ต.ชัยนารายณ์ อ.ชัยบาดาล จ.ลพบุรี 15130
โทรศัพท์	086-6110799
อีเมลล์	pongpol_eka@hotmail.com
โฮมเพจ	http://www.raikulrada.com

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2546	สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น-ปลาย โรงเรียนจุฬาภรณราชวิทยาลัย ลพบุรี
พ.ศ. 2550	สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร
พ.ศ. 2551	ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประสบการณ์ฝึกงาน

ห้องปฏิบัติการวิเคราะห์และตรวจคุณภาพ
บริษัท ปตท. เคมีคัล จำกัด

ผลงานทางวิชาการ

1. สมจิตร ลาภโนนเขวา, พงศ์พล เอกบุตร, พรพงษ์ อนุจารวัฒน์ และ ภูวิช พนิตกมล, "MIL-STD-105E Sampling Plan Program", การประชุมวิชาการข่ายงานวิศวกรรมอุตสาหกรรม ครั้งที่ 16 , โรงแรมThe Royal Phuket City Hotel จังหวัดภูเก็ต, 2550
2. พงศ์พล เอกบุตร, วันชัย เลิศวิจิตรจรัส และ อำนาจ สิทธิตระกูล, "การใช้พลาสติกไซเซอร์ผสม ระหว่าง glycerol กับอนุพันธ์ของ pentaerythritol ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกที่เตรียมจากแป้ง", การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 35, โรงแรม The Tide Resort จังหวัดชลบุรี, 2552