

# ไฮดรอกซีโพรพิเลชันของแป้งมันสำปะหลัง

นางสาวพิมพ์อร บัวจรัส

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

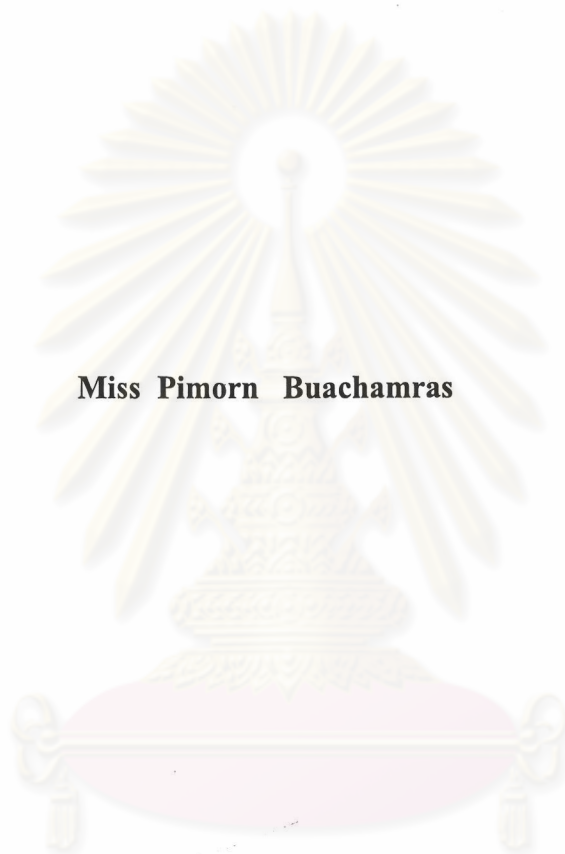
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-1276-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# **HYDROXYPROPYLATION OF TAPIOCA STARCH**

**Miss Pimorn Buachamras**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science  
Program of Petrochemistry and Polymer Science**

**Faculty of Science**

**Chulalongkorn University**

**Academic Year 2002**

**ISBN 974-17-1276-6**

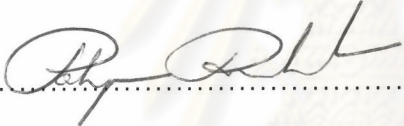
**Thesis Title** Hydroxypropylation of Tapioca Starch  
**By** Miss Pimorn Buachamras  
**Field of Study** Petrochemistry and Polymer Science  
**Thesis Advisor** Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.  
**Thesis Co-advisor** Werawat Lertwanawatana, Ph.D.


---


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

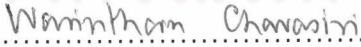
  
.....Dean of Faculty of Science  
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

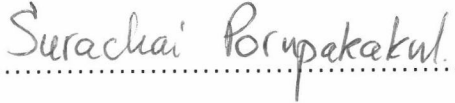
**Thesis Committee**

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

  
.....Thesis Advisor  
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

  
.....Thesis Co-advisor  
(Werawat Lertwanawatana, Ph.D.)

  
.....Member  
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

  
.....Member  
(Assistant Professor Surachai Pornpakakul, Ph.D.)

พิมพ์ออร์ บัวจำรัส : ไฮดรอกซีโพรพิลเลชันของแป้งมันสำปะหลัง (HYDROXYPROPYLATION OF TAPIOCA STARCH) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร. วีรวัฒน์ เลิศวนวัฒนา 88 หน้า. ISBN 974-17-1276-6.

แป้งไฮดรอกซีโพรพิลเลชันสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างแป้งมันสำปะหลังและโพรพิลีนออกไซด์ โดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวกลางของระบบที่ใช้ในการสังเคราะห์แป้งไฮดรอกซีโพรพิลเลชันแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ น้ำและของผสมระหว่างน้ำและเอทานอลต่างๆ ปฏิกิริยาใช้แป้งมันสำปะหลังเข้มข้นร้อยละ 40 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง ในตัวกลางที่เป็นน้ำ เปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโพรพิลีนออกไซด์ร้อยละ 5-20 โซเดียมซัลเฟตร้อยละ 8-15 โซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.5-2.0 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง ทำปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นของผสมระหว่างน้ำและเอทานอลและไม่ใช้โซเดียมซัลเฟต โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเอทานอลในน้ำร้อยละ 30-70 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง วิเคราะห์ดีกรีการแทนที่โดยวิธีคัลเลอรีเมตริก พบว่า ดีกรีการแทนที่สูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมซัลเฟต โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพรพิลีนออกไซด์ เวลาในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ภาวะที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยาในตัวกลางที่เป็นน้ำได้ดีกรีการแทนที่สูงสุดเท่ากับ 0.0927 เมื่อใช้โซเดียมซัลเฟตร้อยละ 15 โซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1.5 โพรพิลีนออกไซด์ร้อยละ 9 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้ตัวกลางเป็นเอทานอลในน้ำร้อยละ 70 โดยน้ำหนักแป้งแห้ง ได้ดีกรีการแทนที่สูงสุดเท่ากับ 0.2057 ได้ใช้โปรตรอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปีวิเคราะห์ดีกรีการแทนที่ของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลด้วย ศึกษาสมบัติของแป้งไฮดรอกซีโพรพิลเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติพบว่าอุณหภูมิการเกิดเจลลดลงและความหนืดสูงขึ้นกว่าแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ ศึกษาลักษณะของเม็ดแป้ง พบว่าเม็ดแป้งไฮดรอกซีโพรพิลมีลักษณะใกล้เคียงกับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
หลักสูตร ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
ปีการศึกษา 2545

ลายมือชื่อนิสิต พิมพ์ออร์ บัวจำรัส

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ศุภวรรณ ตันตยานนท์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม วีรวัฒน์ เลิศวนวัฒนา

##4272352023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE  
 KEYWORD : HYDROXYPROPYLATION / HYDROXYPROPYLATED STARCH /  
 TAPIOCA STARCH / DEGREE OF SUBSTITUTION/ GELATINIZATION  
 PIMORN BUACHAMRAS : HYDROXYPROPYLATION OF TAPIOCA  
 STARCH. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SUPAWAN TANTAYANON,  
 Ph.D., THESIS COADVISOR : WERAWAT LERTWANAWATANA, Ph.D.,  
 88 pp. ISBN 974-17-1276-6.

The hydroxypropylated starch was synthesized by the reaction of tapioca starch and propylene oxide in the presence of sodium hydroxide. Two types of the reaction medium, water and the mixture of water and ethanol, were used. Tapioca starch 40% based on the dry starch weight was used for all reactions. In case of the reaction in water, propylene oxide 5-20%, sodium sulfate 8-15%, sodium hydroxide 0.5-2.0% based on the dry starch weight, the reaction time 6-24 hours and the temperature 30-50°C were varied. When the mixture of water and ethanol was used, no sodium sulfate was added. Various percentages of ethanol in water, 30-70%, were attempted. The degree of substitution of each product was determined by colourimetric method. It was found that the degree of substitution increased when the concentration of sodium sulfate, sodium hydroxide, propylene oxide, reaction time and temperature increased. The best condition of the reaction in water that gave the highest degree of substitution, 0.0927, was sodium sulfate 15%, sodium hydroxide 1.5%, propylene oxide 9% based on the dry starch weight, the reaction time 12 hours and the temperature 40°C. However, the reaction in 70% ethanol in water provided higher degree of substitution, 0.2057. The <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy was also applied for measuring the degree of substitution. The physical properties of the hydroxypropylated tapioca starch with highest degree of substitution were investigated and compared with the native tapioca starch. It was revealed that its gelatinization temperature was lower and the viscosity was higher. In addition, the granule morphology of the hydroxypropylated starch was nearly the same as the native tapioca starch.

Program Petrochemistry and Polymer Science

Student's signature.....Pimorn Buachamras

Field of study Petrochemistry and Polymer Science

Advisor's signature.....Supawan

Academic year 2002

Co-advisor's signature.....Werawat

Werawat

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, my advisor, for her suggestions, guidance and encouragement during my research and for reviewing my thesis.

In addition, I want to thank Dr. Werawat Lertwanawatana, my co-advisor and Associate Professor Dr. Laddavan Ratsamitat for their suggestions, guidance, encouragement and supporting during my research.

I am also grateful to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri and Assistant Professor Dr. Surachai Pornpakakul for serving as chairperson and members of the thesis committee, respectively.

I would like to thank Siam Modified Starch Co., Ltd. (SMS) for donating the native tapioca starch and propylene oxide and access to their instruments. Special thanks are extended to SMS's staff for guidance my research, Chulalongkorn University and Technical Information Access Center (TIAC) for allowing me to use their library facilities. Furthermore, the Thai Research Fund (TRF) for supporting. Without all of these kinds of support my research would not have been possible.

Finally, I would like to express my gratitude to my family especially my mother for their encouragement and moral support. Many thanks to my friends in Program of Petrochemistry and Polymer Science and Department of Chemistry, Faculty of Science, who contributed suggestions and support during the course of my research.

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF FIGURES.....	xiii
LIST OF SCHEME.....	xv
CHAPTER I: INTRODUCTION.	
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objective.....	2
1.3 Scope of the Research.....	2
CHAPTER II: THEORETICAL BACKGROUND	
2.1 Tapioca.....	3
2.2 Starch.....	7
2.2.1 Characteristics of Starch Granules.....	8
2.2.2 Chemical Structure of Starch.....	8
2.2.3 Gelatinization Phenomena.....	12
2.3 Modified Starches.....	14
2.3.1 Chemically Modified Starches.....	15
2.3.1.1 Acid Conversions or Acid-Modified Starch.....	15
2.3.1.2 Hydroxyethylated Starch.....	15

## CONTENTS (continued)

	PAGE
2.3.1.3 Starch Phosphate Monoesters.....	16
2.3.1.4 Cross-linked Starch.....	16
2.3.1.5 Acetylated Starch.....	17
2.4 Hydroxypropylated Starch.....	17
2.4.1 Reaction Mechanism.....	17
2.4.2 Reaction Conditions.....	19
2.4.2.1 Aqueous Reactions.....	19
2.4.2.2 Nonaqueous Reactions.....	21
2.4.2.2.1 Dry Reaction.....	21
2.4.2.2.2 Organic Liquid Slurry Reaction.....	22
2.4.3 Degree of Substitution.....	22
2.4.4 Brabender Viscoamylograph.....	24
2.5 Literature Reviews.....	25
<b>CHAPTER III: EXPERIMENTAL PROCEDURE</b>	
3.1 Materials.....	31
3.1.1 Tapioca Starch.....	31
3.1.2 Hydroxypropylating Agents.....	31
3.2 Instruments.....	31
3.3 Experimental Procedure.....	32
3.3.1 Preliminary Study of Hydroxypropylation of Tapioca Starch.....	32
3.3.2 Effect of Sodium Sulfate on Degree of Substitution.....	32
3.3.3 Effect of Sodium Hydroxide on Degree of Substitution.....	32



## CONTENTS (continued)

	PAGE
3.3.4 Effect of Propylene Oxide Concentration on Degree of Substitution.....	32
3.3.5 Effect of the Reaction Time on Degree of Substitution.....	33
3.3.6 Effect of Temperature on Degree of Substitution.....	33
3.3.7 Effect of the Reaction Medium on Degree of Substitution.....	33
3.3.8 High Degree of Substitution of Hydroxypropylated Tapioca Starch.....	33
3.4 Determination of Degree of Substitution by Colourimetry.....	34
3.4.1 Preparation of Standard Curve.....	34
3.4.2 Sample Preparation.....	34
3.4.3 Analysis.....	34
3.5 Determination of Degree of Substitution by <sup>1</sup> H-NMR.....	35
3.6 Examination of Physical Properties.....	35
3.6.1 Gelatinization Temperature.....	35
3.6.2 Moisture.....	35
3.6.3 Starch Morphology.....	36
<b>CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Examination of Physical Properties of Native Tapioca Starch.....	37
4.2 Preliminary Study of Hydroxypropylation of Tapioca Starch.....	39
4.3 Effect of Sodium Sulfate on Degree of Substitution.....	41
4.4 Effect of Sodium Hydroxide on Degree of Substitution.....	43
4.5 Effect of Propylene Oxide Concentration on Degree of Substitution.....	46
4.6 Effect of the Reaction Time on Degree of Substitution.....	48
4.7 Effect of Temperature on Degree of Substitution.....	49
4.8 Effect of the Reaction Medium on Degree of Substitution.....	51

## CONTENTS (continued)

	PAGE
4.9 High Degree of Substitution of Hydroxypropylated Tapioca Starch.....	52
4.10 Determination of Degree of Substitution by <sup>1</sup> H-NMR.....	54
4.11 Examination of Physical Properties.....	57
4.11.1 Gelatinization Temperature.....	57
4.11.2 Moisture.....	62
4.11.3 Granule Morphology.....	63
<b>CHAPTER V: CONCLUSION AND SUGGESTION</b>	
5.1 Conclusion.....	64
5.2 Suggestion of Further Work.....	65
REFERENCES.....	66
APPENDICES.....	69
APPENDIX A.....	70
APPENDIX B.....	72
APPENDIX C.....	73
APPENDIX D.....	75
APPENDIX E.....	77
APPENDIX F.....	79
APPENDIX G.....	82
APPENDIX H.....	84
APPENDIX I.....	85
APPENDIX J.....	86

**CONTENTS (continued)**

	PAGE
APPENDIX K.....	87
VITA.....	88



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
2.1 Cassava: Harvested area and production in 1998-2000.....	4
2.2 Typical composition of mature cassava roots.....	5
2.3 Percent of amylose and amylopectin in reserve plant starch.....	9
2.4 Starch granule characteristics.....	13
2.5 Properties of various corn starches.....	18
4.1 Degree of substitution of hydroxypropylated tapioca starch from primary condition.....	40
4.2 Effect of the quantity of sodium sulfate on degree of substitution.....	42
4.3 Effect of the quantity of sodium hydroxide on degree of substitution.....	44
4.4 Effect of propylene oxide concentration on degree of substitution.....	47
4.5 Effect of the reaction time on degree of substitution.....	48
4.6 Effect of temperature on degree of substitution.....	50
4.7 Effect of the ethanol concentration on degree of substitution.....	51
4.8 Degree of substitution of hydroxypropylated tapioca starch.....	53
4.9 Degree of substitution values of hydroxypropylated tapioca starch determined by colourimetry and $^1\text{H-NMR}$ .....	54
4.10 Effect of degree of substitution on gelatinization temperature of hydroxypropylated tapioca starch.....	58

## LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
2.1 Pasting history of corn, sorghum and wheat starches with tapioca added for comparison.....	6
2.2 Representation partial structures of amylose and amylopectin.....	11
2.3 Typical pasting behavior of starches from three genotypes of maize.....	14
4.1 Scanning electron micrograph of native tapioca starch.....	37
4.2 Brabender viscograph of native tapioca starch.....	38
4.3 The plot of the quantity of Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> versus degree of substitution.....	42
4.4 The plot of the quantity of NaOH versus degree of substitution.....	44
4.5 The plot of the concentration of propylene oxide versus degree of substitution.....	46
4.6 The plot of the reaction time versus degree of substitution.....	49
4.7 The plot of temperature versus degree of substitution.....	50
4.8 The <sup>1</sup> H-NMR spectra of native tapioca starch.....	55
4.9 The <sup>1</sup> H-NMR spectra of hydroxypropylated tapioca starch (DS=0.2130).....	56
4.10 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.0664) compare with native tapioca starch.....	59
4.11 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.0752) compare with native tapioca starch.....	59
4.12 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.0927) compare with native tapioca starch.....	60
4.13 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.1013) compare with native tapioca starch.....	60
4.14 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.2130) compare with native tapioca starch.....	61

**LIST OF FIGURES (continued)**

FIGURES	PAGE
4.15 Scanning electron micrographs of native and hydroxypropylated tapioca starch.....	63
A.1 The plot of propylene glycol concentration versus absorbance at $\lambda_{\max}$ 590 nm....	70



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF SCHEME

SCHEME	PAGE
2.1 The generally accepted mechanism for the reaction of propylene oxide and starch under alkaline conditions.....	20
4.1 The side reaction between propylene oxide and chloride ion.....	41
4.2 Base-catalyzed hydrolysis of propylene oxide.....	45



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย