

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 แป้ง (Starch) [2,3,4]

แป้งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักที่สะสมไว้ในเมล็ด หัว และรากของพืช แป้งเป็นวัตถุดิบที่สามารถหาได้ง่าย ราคาถูก และสามารถใช้เป็นแหล่งพลังงานได้ แป้งแต่ละชนิดจะมีส่วนประกอบต่างกัน จึงทำให้แป้งมีสมบัติในทางโภชนาการ ทางเคมี และทางกายภาพที่แตกต่างกันออกไปด้วย แป้งเป็นของแข็งสีขาว ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส และไม่ละลายในน้ำเย็น ถ้าส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์จะเห็นแป้งมีลักษณะเป็นเม็ดเล็กๆ รูปร่างและขนาดต่างๆ กันไปตามชนิดของพืช มีความหนาแน่นประมาณ 1.5×10^3 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 1-100 ไมโครเมตร ขึ้นอยู่กับแหล่งผลิต เม็ดแป้งขนาดใหญ่ที่สุดมีขนาดตั้งแต่ 25-35 ไมโครเมตร และเม็ดแป้งขนาดเล็กที่สุดมีขนาดตั้งแต่ 5-15 ไมโครเมตร

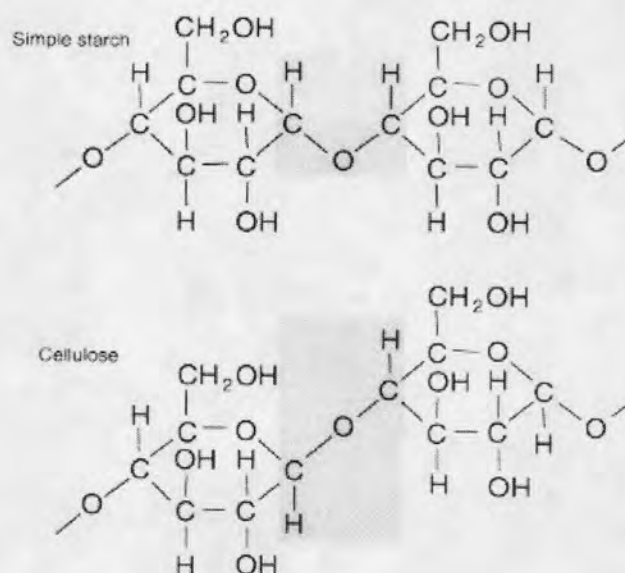
แป้งเป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึก ดังนั้น แป้งจึงไม่สามารถละลายได้ในน้ำเย็น แต่เกิดการดูดซึมน้ำและบวมตัว โดยทั่วไปแป้งมีคาร์โบไฮเดรตเป็นองค์ประกอบมากที่สุด โดยแป้งเป็นคาร์โบไฮเดรตเชิงซ้อนที่เกิดจากกลูโคสแต่ละหน่วยมาต่อกันเป็นสายยาว รองลงมาคือ โพรตีน นอกจากนี้ยังมีไขมัน เถ้า วิตามิน สารสี เอนไซม์ และความชื้น หน่วยย่อยที่สุดของแป้งประกอบด้วยคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนในอัตราส่วน 6:10:5 สามารถเขียนสูตรเคมีได้เป็น $C_6H_{10}O_5$ แป้งจัดเป็นพอลิเมอร์แบบควบแน่นของกลูโคส หน่วยของกลูโคสที่อยู่ในแป้งจัดเป็นหน่วยของกลูโคสที่ปราศจากน้ำ (anhydroglucose unit) น้ำในโมเลกุลของกลูโคสนั้นหายไปขณะที่มีการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขั้น (step polymerization)

ประเภทของแป้งสามารถแยกได้ตามสมบัติเป็น 2 ประเภท คือ

1. สตาร์ช (Starch) ผลิตได้จากพืชผลทางการเกษตรหลายชนิด เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี และจากพืชหัวชนิดต่างๆ เช่น มันฝรั่ง มันสำปะหลัง สำหรับการผลิตแป้งต้องใช้เวลาเปียก (Wet Grinding) ซึ่งจะทำให้แยกสตาร์ชออกมาได้
2. ฟลาวร์ (Flour) ผลิตจากการโม่แบบแห้ง และยังคงเหลือองค์ประกอบของโปรตีนอยู่ด้วย จึงทำให้มีสมบัติต่างไปจากสตาร์ช

2.1.1 โครงสร้างทางเคมีของแป้ง [5, 6]

แป้งเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) เกิดจากมอนอเมอร์ที่เรียกว่า แอนไฮโดรกลูโคไพราโนส (anhydroglucopyranose) เช่นเดียวกับเซลลูโลส แต่ต่างกันที่มาต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1,4-ไกลโคซิดิก (α -1,4-glycosidic) ดังรูปที่ 2.1 จึงทำให้แป้งมีสมบัติที่แตกต่างไปจากเซลลูโลส



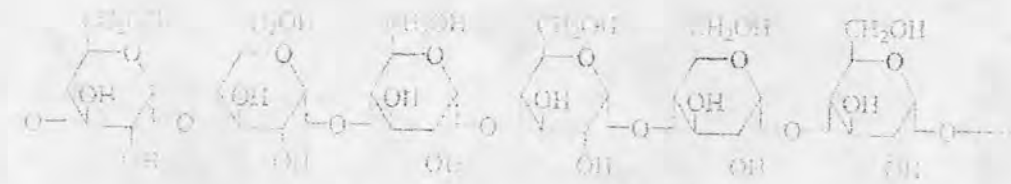
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของแป้งและเซลลูโลส [5]

แป้งประกอบไปด้วยโมเลกุลหลัก 2 ชนิด คือ อะไมโลส (amylose) และอะไมโลเพกติน (amylopectin) โดยปกติแป้งมีอะไมโลสประมาณ 20-30 เปอร์เซ็นต์ และมีอะไมโลเพกตินประมาณ 70-80 เปอร์เซ็นต์ โดยโครงสร้างของอะไมโลสนั้นเป็นส่วนที่ทำให้เกิดความแข็งแรง เนื่องจากมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่แน่นกว่าและเป็นระเบียบมากกว่า เกิดเป็นส่วนที่มีลักษณะเป็นผลึก (crystalline region) ส่วนอะไมโลเพกตินนั้นมีการจัดเรียงตัวที่ไม่แข็งแรง ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างโมเลกุล เกิดเป็นส่วนอสัณฐาน (amorphous region) ขึ้น นอกจากนี้ แป้งยังอาจมีส่วนประกอบที่เป็นไขมัน โปรตีน และฟอสฟอรัสอีกในปริมาณเล็กน้อย

2.1.1.1 อะไมโลส (Amylose) [5,6]

อะไมโลสเป็นพอลิเมอร์สายยาวที่ประกอบด้วยหน่วยของแอนไฮโดรกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1,4-ไกลโคซิดิก (α -1,4-glycosidic) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 2,000 ถึง 500,000 กรัมต่อโมล ทั้งนี้อะไมโลสในแป้งแต่ละชนิดมีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับแหล่งที่ให้แป้งและภาวะของกระบวนการที่ใช้แยกแป้ง อะไมโลสประกอบด้วยแอนไฮโดรกลูโคไพราโนส

ประมาณ 200-2,000 หน่วย โดยแบ่งส่วนใหญ่มีอะไมโลสเป็นองค์ประกอบประมาณร้อยละ 25 ในธรรมชาติพบว่า อะไมโลสมีกิ่งอยู่บ้างแต่ไม่มาก อะไมโลสสามารถทำปฏิกิริยากับไอโอดีน และ สารประกอบอินทรีย์อื่นๆ เช่น บิวทานอล กรดไขมัน สารลดแรงตึงผิว ฟีนอล และ ไฮโดรคาร์บอน ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่ละลายน้ำ โดยอะไมโลสจะพันเกลียวล้อมรอบ สารอินทรีย์ นอกจากนี้อะไมโลสที่รวมตัวกับไอโอดีนจะให้สีน้ำเงิน ซึ่งใช้เป็นลักษณะเฉพาะที่บ่งบอกถึงแป้งที่มีองค์ประกอบของอะไมโลส

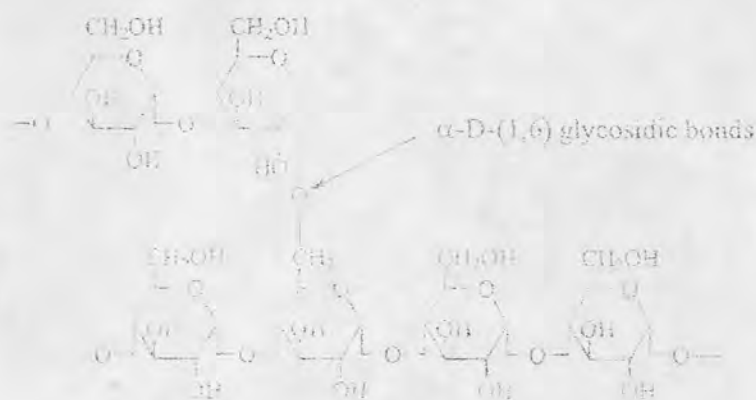


รูปที่ 2.2 โครงสร้างโมเลกุลของอะไมโลส [5]

ผลจากการที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ในโมเลกุลเป็นจำนวนมาก ทำให้อะไมโลสเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะชอบน้ำ (hydrophilic characteristic) กล่าวคือ สามารถดูดความชื้นได้ นอกจากนี้ การที่อะไมโลสมีโครงสร้างเป็นเส้นตรงและเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้ว จึงทำให้อะไมโลสมีแนวโน้มสามารถเกิดการจัดเรียงตัวแบบขนานและอยู่ใกล้กันมากจนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลที่อยู่ใกล้เคียงกัน ทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติทึบแสงและเกิดการละลายได้น้อยลง ในสารละลายเจือจาง พอลิเมอร์สามารถเกิดการรวมกลุ่มกัน ทำให้มีโอกาสตกตะกอนเพิ่มขึ้น ส่วนในสารละลายเข้มข้น ความเกะกะของหมู่ด้านข้างสายโซ่โมเลกุลเข้าไปขัดขวางการจัดเรียงตัวในบางส่วนของพอลิเมอร์ ทำให้เกิดเป็นเจลที่มีลักษณะเป็นโครงสร้างร่างแห 3 มิติ โมเลกุลจึงหดตัวลงและมีความหนาแน่นมากขึ้น ปรากฏการณ์ที่โมเลกุลของแป้งเกิดการรวมตัวกัน และตกตะกอนออกมาในสารละลายเข้มข้นของแป้งนี้ เรียกว่า รีโทรเกรดชัน (retrogradation)

2.1.1.2 อะไมโลเพกติน (Amylopectin) [5]

อะไมโลเพกตินเป็นพอลิเมอร์ที่แตกสาขามากมาย โครงสร้างเป็นสาย ประกอบด้วย กลูโคสเชื่อมต่อกันเป็นเส้นตรงด้วยพันธะแอลฟา-1,4-ไกลโคซิดิก (α -1,4-glycosidic) ส่วนบริเวณรอยต่อระหว่างโซ่หลักกับกิ่งจะต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1,6-ไกลโคซิดิก (α -1,6-glycosidic) ดังรูปที่ 2.3 อะไมโลเพกตินเป็นโมเลกุลของพอลิเมอร์ ที่มีขนาดใหญ่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าอะไมโลส ประมาณ 1,000 เท่า



รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลของอะไมโลเพกติน [5]

อะไมโลเพกตินจะทำปฏิกิริยากับไอโอดีนให้สีม่วงถึงม่วงแดง อัตราส่วนของอะไมโลสต่ออะไมโลเพกตินมีผลต่อการพองตัวของเม็ดแป้ง ความหนืด ความใสและการเกิดรีโทรเกรดชันของแป้งเปียก เนื่องจากสมบัติของอะไมโลสและอะไมโลเพกตินมีความแตกต่างกัน คือ อะไมโลสเป็นส่วนใหญ่ที่ละลายน้ำได้ดี เมื่อต้มในน้ำเดือดจะมีความหนืดน้อยกว่า แต่ข้นมากกว่าอะไมโลเพกติน เมื่อทิ้งไว้ให้เย็น อะไมโลสมีอัตราการเกิดรีโทรเกรดชันสูงกว่าอะไมโลเพกติน เนื่องจากอะไมโลเพกตินมีลักษณะโครงสร้างที่เป็นกิ่ง แป้งที่มีปริมาณอะไมโลเพกตินสูงจะมีอุณหภูมิในการพองตัวสูงกว่าปกติเมื่อทำให้เกิดการพองตัวอย่างสมบูรณ์ แป้งที่มีน้ำหนักโมเลกุลของอะไมโลสแตกต่างกัน อัตราในการเกิดรีโทรเกรดชันจะแตกต่างกัน

สมบัติที่สำคัญมากที่สุดของแป้ง คือ การเกิดความหนืดเมื่อรวมตัวกับน้ำ ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดเจลาติไนเซชัน (gelatinization) ในแป้ง กล่าวคือน้ำสามารถเข้าไปในโมเลกุลของแป้งในส่วนที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบได้ ถ้าให้ความร้อนกับแป้งที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส แป้งจะเกิดการพองตัว อุณหภูมิในช่วงนี้เรียกว่า อุณหภูมิเจลาติไนเซชัน (gelatinization temperature) ณ อุณหภูมินี้ โมเลกุลของแป้งในส่วนที่เป็นระเบียบจะคลายตัวลงเกิดการดูดน้ำได้เป็นสารละลายแป้งที่มีความหนืดและใสขึ้น นอกจากนี้ ความหนืดของแป้งยังเป็นผลมาจากการมีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระ ซึ่งทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของแป้ง ทำให้สารละลายแป้งมีความหนืด

ส่วนของแป้งที่เอื้ออำนวยต่อการย่อยสลายด้วยจุลินทรีย์ คือ โครงสร้างที่เป็นสายตรง โดยจุลินทรีย์ที่ย่อยสลายด้วยเอนไซม์เบตาอะไมเลส (β -amylase) ทำลายเฉพาะพันธะไกลโคซิดิกแบบ α -1,4 เท่านั้น ส่วนพันธะไกลโคซิดิกแบบ α -1,6 ไม่สามารถทำลายได้ ดังนั้น

การย่อยแป้งซึ่งส่วนใหญ่มีโครงสร้างเป็นอะไมโลเพกติน จึงได้เป็นสายสั้นของแป้งที่เรียกว่า เดกซ์ทริน (dextrin) เท่านั้น

ตารางที่ 2.1 ปริมาณอะไมโลสและอะไมโลเพกตินของแป้งแต่ละชนิด [7]

ชนิดแป้ง	ปริมาณอะไมโลส (เปอร์เซ็นต์)	ปริมาณอะไมโลเพกติน (เปอร์เซ็นต์)
ข้าวโพด	28	72
มันฝรั่ง	21	79
ข้าวสาลี	28	72
มันสำปะหลัง	17	83
ข้าวเหนียว	0	100
ข้าวฟ่าง	28	72
ข้าว	17	83
สา쿠	27	73
ข้าวยายม่อม	20	80
ข้าวโพด (amylase maize)	50-80	20-50

2.1.2 สมบัติทางกายภาพของแป้งข้าวเหนียว [2]

แป้งข้าวเหนียวมีปริมาณอะไมโลเพกตินเป็นส่วนใหญ่และมีอะไมโลสเพียง 0-2 เปอร์เซ็นต์ เม็ดแป้งข้าวเหนียวมีลักษณะเป็นรูปหลายเหลี่ยม (polyhedric) และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ตั้งแต่ 3-8 ไมครอน แป้งข้าวเหนียวมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 8.9×10^7 ดาลตัน อุณหภูมิในการเกิดเจลาคือ 64.5 องศาเซลเซียส

2.1.3 การนำแป้งมาทำเป็นเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Thermoplastic starch (TPS)) [8]

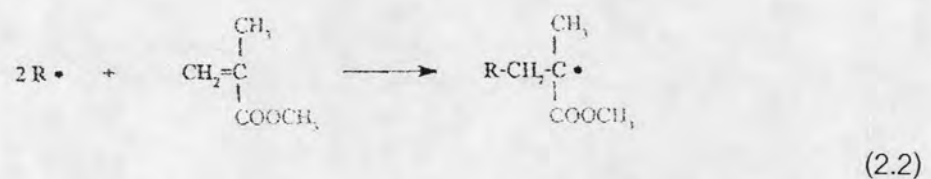
ในระยะเริ่มต้นมีการใช้แป้งเป็นสารตัวเติม (filler) ในพอลิโอเลฟินส์ (polyolefins) ต่อมาได้มีการปรับปรุงโครงสร้างของแป้งให้สามารถขึ้นรูปได้ด้วยกระบวนการอัดรีดกลายเป็นแผ่นฟิล์มที่มีสมบัติคล้ายคลึงกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ แป้งไม่ใช่เทอร์โมพลาสติกอย่างแท้จริง แต่เมื่อมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ที่เหมาะสม เช่น น้ำ กลิเซอรอล ซอร์บิทัล (sorbital) ภายใต

อุณหภูมิสูงประมาณ 90-180 องศาเซลเซียส และได้รับแรงเฉือนอย่างเพียงพอ จะทำให้แบ่งสามารถหลอมและไหลได้ ซึ่งสามารถนำมาขึ้นรูปขึ้นงานด้วยกระบวนการอัดฉีด (injection) อัดรีด (extrusion) หรือเป่าขึ้นรูป (blow molding) ได้ เช่นเดียวกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ทั่วไป

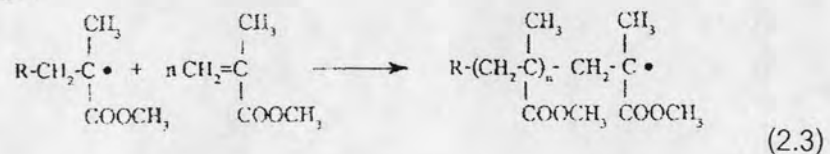
2.2 พอลิเมทิลเมทาคริเลต (Poly(methyl methacrylate), PMMA) [9,10]

พอลิเมทิลเมทาคริเลต (poly(methyl methacrylate), PMMA) เป็นพอลิเมอร์ที่สำคัญชนิดหนึ่งในพอลิเมอร์ประเภทอะคริลิก มีลักษณะโปร่งใส ไม่มีสี และแข็ง สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ ประเภทฟรีเรดิคัล (free radical chain polymerization) ของเมทิล เมทาคริเลตมอนอเมอร์ ซึ่งส่วนมากมักสังเคราะห์จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) และกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลก์หรือแมส (bulk or mass polymerization) อันเป็นกระบวนการที่นำมอนอเมอร์มาพอลิเมอไรซ์ โดยปราศจากตัวทำละลาย ซึ่งกระบวนการนี้เป็นที่นิยมในการผลิต PMMA ในรูปของแท่ง ท่อ และแผ่นอะคริลิก โดยสามารถขึ้นรูปได้จากของเหลวหนืดที่ถูกพอลิเมอไรซ์บางส่วน กลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ ปฏิกิริยาเริ่มต้น (initiation) ปฏิกิริยาเติบโต (propagation) และปฏิกิริยาสิ้นสุด (termination) ดังต่อไปนี้

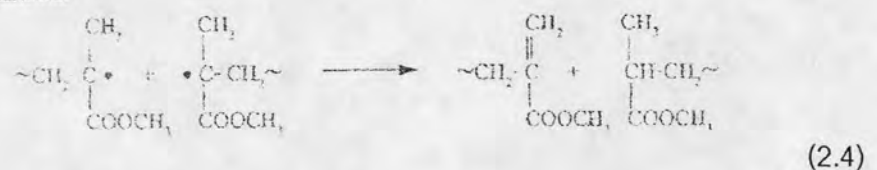
Initiation



Propagation



Termination



พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สังเคราะห์โดยกลไกแบบฟรีแรดิคัลมักมีโครงสร้างเชิงน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยประมาณ 60,000 ไม่ค่อยมีความเป็นผลึก ส่วนใหญ่จะเป็นลักษณะอสัณฐานเนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบอะแทกติก อย่างไรก็ตาม อาจมีซินดิโอแทกติกและไอโซแทกติกปนอยู่ด้วย มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) 105 องศาเซลเซียส และจุดหลอมตัวสูงกว่า 200 องศาเซลเซียส สมบัติของพอลิเมอร์ชนิดนี้คือ ไม่มีสีและใสเหมือนแก้ว ยอมให้แสงผ่านได้ถึง 92 เปอร์เซ็นต์ มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกค่อนข้างสูง เพราะมีหมู่ที่มีขั้ว จึงไม่เหมาะที่จะใช้งานเป็นฉนวนไฟฟ้า นอกจากนี้แล้วยังแข็งแรงกว่าและทนทานต่อดินฟ้าอากาศได้ดีกว่าพอลิสไตรีน แต่ทนทานต่อการสึกหรอได้ไม่ดีเท่าแก้ว

พอลิเมทิลเมทาคริเลตละลายได้ดีในตัวทำละลายหลายชนิด ได้แก่ แอโรแมติกไฮโดรคาร์บอน เช่น เบนซีนและโทลูอีน คลอริเนตไฮโดรคาร์บอน เช่น คลอโรฟอร์มและเอทิลีนคลอไรด์ และสารจำพวกเอสเทอร์ เช่น เอทิลแอซีเตต สารอินทรีย์บางชนิด เช่น แอลกอฮอล์ทั่วไปและเอมีน ถึงแม้จะไม่ละลายพอลิเมอร์นี้ แต่ทำให้พอลิเมอร์นี้เกิดการบวมตัวได้

พอลิเมทิลเมทาคริเลตสามารถทนทานต่อน้ำและสารละลายอินทรีย์ทั่วไปได้เป็นอย่างดี รวมทั้งกรดอ่อน เบสอ่อน และปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (saponification) แต่กรดไฮโดรไซยานิก (HCN) ไฮโดรฟลูออริก (HF) และกรดออกซิไดส์ที่เข้มข้น เช่น โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) สามารถทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์นี้ได้

ดังนั้น พอลิเมอร์ชนิดนี้จึงนิยมใช้เป็นส่วนประกอบของเครื่องไฟฟ้า มากกว่าที่จะใช้เป็น ส่วนประกอบของรถยนต์ เช่น พลาสติกหุ้มพวงมาลัย ไฟท้าย ไฟเลี้ยว และหน้าปัดเข็มไมล์ (หรือกิโลเมตร) ประโยชน์การใช้งานอื่น ๆ ได้แก่ สัญญาณจราจร เลนส์ หน้าปัดนาฬิกา และเครื่องประดับนาฬิกา เป็นต้น

2.3 การจำแนกประเภทของพอลิเมอโรเซชัน [11]

กระบวนการพอลิเมอโรเซชันนั้นสามารถจำแนกได้เป็น 2 ระบบ ดังนี้

1.) ระบบเนื้อเดียวกัน (Homogeneous System)

ระบบพอลิเมอโรเซชันนี้ ทั้งสารตั้งต้นคือ มอนอเมอร์หรือคู่มอนอเมอร์ ตัวทำละลาย (ถ้ามี) สารเร่งปฏิกิริยาหรือสารเริ่มปฏิกิริยา ตลอดจนผลิตภัณฑ์คือ พอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์สามารถละลายซึ่งกันและกันได้โดยตลอด กระบวนการพอลิเมอโรเซชันที่จัดเป็นระบบเนื้อเดียวกัน ได้แก่

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ (bulk polymerization) และพอลิเมอร์ไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization)

2.) ระบบเนื้อผสม (Heterogeneous System)

ระบบพอลิเมอร์ไรเซชันนี้เป็นระบบพอลิเมอร์ไรเซชันที่ประกอบด้วยเฟสที่มากกว่าหนึ่งเฟส เกิดจากการที่สารโคมอนอเมอร์หนึ่งหรือมากกว่าไม่สามารถละลายได้ในสารอื่น ๆ ในระบบ เช่น มอนอเมอร์ไม่ละลายในตัวทำละลาย พอลิเมอร์ที่ได้ไม่ละลายในตัวทำละลายหรือในมอนอเมอร์ หรือคู่มอนอเมอร์ที่ใช้ เป็นต้น กระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันที่เป็นระบบเนื้อผสม ได้แก่ พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) พอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) และพอลิเมอร์ไรเซชันแบบพอลิเมอร์ตกตะกอนในสารละลาย (precipitation polymerization)

สำหรับระบบที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้ง คือ พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย

2.3.1 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย (Suspension Polymerization) [11]

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย ซึ่งอาจเรียกว่าแบบกระจาย (dispersion) หรือแบบไข่มุกหรือแบบเม็ด (pearl or bead polymerization) เป็นกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันที่มีการกระจายมอนอเมอร์เป็นหยดเล็ก ๆ ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.01- 0.05 เซนติเมตร ในตัวกลางที่ไม่สามารถละลายมอนอเมอร์ได้ เช่น น้ำ การกระจายมอนอเมอร์เป็นหยดเล็ก ๆ นั้นใช้วิธีการกวนอย่างรวดเร็วหรือการกวนโดยเครื่องกวน (stirrer) ควบคู่ไปกับการเติมดีสเพอร์ซันต์ (dispersant) หรือสตาบิไลเซอร์ (stabilizer) หรือโพรเทกทีฟคอลลอยด์ (protective colloids) โดยทั่วไปมักเป็นพอลิเมอร์ที่ละลายในน้ำได้ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol)) เมทิลเซลลูโลส (methyl cellulose) หรือโซเดียมพอลิอะคริเลต (sodium polyacrylate) ซึ่งทำหน้าที่ป้องกันมิให้หยดมอนอเมอร์ต่างๆ ที่กำลังพอลิเมอร์ไรเซชันอยู่มีโอกาสรวมตัวกันเป็นหยดใหญ่ ส่วนสารเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้มักเป็นสารที่สามารถละลายได้ในมอนอเมอร์ ได้แก่ สารเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น

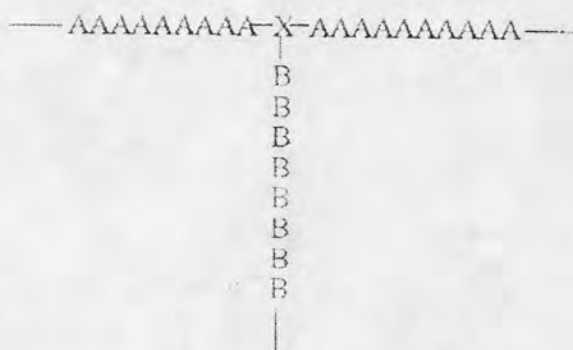
ข้อดีของกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย คือ มีตัวกลางคอยทำหน้าที่รับและกระจายความร้อนของปฏิกิริยา จึงช่วยขจัดปัญหาการควบคุมอุณหภูมิและความหนืด ซึ่งในกระบวนการนี้ความหนืดจะต่ำตลอดปฏิกิริยา และได้พอลิเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูงเมื่อเทียบกับกรณีของกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน ข้อดีอีกข้อหนึ่งของกระบวนการ

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขนลอย คือ พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์นั้น มีลักษณะเป็นเม็ดตามขนาดของหยดมอนอเมอร์ ซึ่งทำให้สามารถแยกออกได้โดยง่ายด้วยวิธีการกรองธรรมดา

ข้อเสียของกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขนลอย คือ ปฏิกริยาแปรผันตรงกับความถี่ของการเขย่าหรือกวน อาจเกิดปัญหาการควบคุมอัตราและขนาดของเม็ดพอลิเมอร์ที่ได้ และอาจมีการปนเปื้อนด้วยสเตปีไลเซอร์ได้ง่าย จึงต้องอาจเพิ่มขั้นตอนการชำระล้างให้มากขึ้น

2.4 กราฟต์โคพอลิเมอร์ (Graft Copolymer) [12, 13]

กราฟต์โคพอลิเมอร์เกิดจากการนำมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งมาพอลิเมอร์กับสายโซ่ของมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ซึ่งมอนอเมอร์ชนิดที่สองจะต่อกันเป็นสายโซ่ และเป็นกิ่งของสายโซ่มอนอเมอร์ชนิดแรก ดังแสดงในรูปที่ 2.4 หน่วยของมอนอเมอร์ A ที่เรียงต่อกันแสดงถึงสายโซ่หลัก ในขณะที่หน่วยของมอนอเมอร์ B เป็นสายโซ่กิ่ง และ X เป็นหน่วยของสายโซ่หลักที่ต่ออยู่กับสายโซ่กิ่ง



รูปที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ [12]

ตัวอย่างที่ง่ายที่สุดของกราฟต์โคพอลิเมอร์ คือ poly(A)-g-poly(B) ซึ่งในกรณีนี้สายโซ่หลัก คือ poly(A) ในขณะที่สายโซ่กิ่ง คือ poly(B) ดังนั้น แป้งข้าวเหนียวที่กราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต จึงมีความหมายว่า ในโคพอลิเมอร์นี้มีสายโซ่หลักเป็นสายโซ่โมเลกุลของแป้งข้าวเหนียว และมีสายโซ่กิ่งเป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลต นั่นเอง

ปฏิกริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถริเริ่มด้วยการทำให้เกิดบริเวณที่ว่องไวขึ้นบนสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์และเกิดปฏิกริยากับมอนอเมอร์ที่ต้องการ ซึ่งโดยมากแล้วจะเกิดปฏิกริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบฟรีเรดิคัล ทั้งนี้ วิธีการที่ทำให้เกิดอนุมูลอิสระอันเป็นบริเวณที่ว่องไวนั้นมี 2 วิธีด้วยกัน คือ การฉายรังสี และการใช้สารเคมี

อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการกราฟต์ที่ได้ควรมีค่าสูง เนื่องจากประสิทธิภาพในการกราฟต์ที่มีค่าต่ำ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเพียงการผสมกันทางกายภาพระหว่างแป้งและไฮโมพอลิเมอร์เท่านั้น

2.4.1.1 การริเริ่มด้วยการฉายรังสี (Irradiation Initiation) [15]

ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันที่ริเริ่มด้วยการฉายรังสีสามารถกระทำได้ด้วยวิธีการ ดังต่อไปนี้

1.) วิธีการฉายรังสีโดยตรง

วิธีนี้เป็นรูปแบบที่ง่ายที่สุดโดยมีการฉายรังสีบนพอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ด้วย ในภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดขึ้นหลังจากที่มีอนุมูลอิสระ

ในการเลือกใช้วิธีการริเริ่มโดยการฉายรังสีมีปัจจัยสำคัญจำนวนมากที่ควรพิจารณาถึง กล่าวคือ การฉายรังสีนี้ไม่มีความจำเพาะกับสารชนิดใดชนิดหนึ่ง ดังนั้นจึงต้องพิจารณาไม่เพียงแต่ผลกระทบจากการฉายรังสีบนพอลิเมอร์เท่านั้น แต่ยังรวมถึงผลกระทบที่อาจจะเกิดขึ้นกับมอนอเมอร์ ตัวทำละลาย และสารชนิดอื่นที่อยู่ในระบบอีกด้วย นอกจากนี้ ยังควรพิจารณาถึงความว่องไวต่อการฉายรังสี เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิเมอร์และมอนอเมอร์ เพราะถ้าสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดการแตกหรือขาดออกจากกัน จะทำให้ได้บล็อกโคพอลิเมอร์ (block copolymer) แทนกราฟต์โคพอลิเมอร์ หรือถ้าเกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุล จะทำให้ได้โครงสร้างที่เป็นร่างแห (network structure) แทน

2.) วิธีการฉายรังสีในอากาศ

วิธีการนี้ฉายรังสีบนพอลิเมอร์ในอากาศหรือในภาวะที่มีออกซิเจนเพื่อสร้างอนุมูลเปอร์ออกไซด์ก่อน อนุมูลเปอร์ออกไซด์เหล่านี้มีเสถียรภาพที่ดีและสามารถเก็บพอลิเมอร์ไว้ที่อุณหภูมิต่ำได้โดยที่ความว่องไวในการทำปฏิกิริยายังคงเดิม ถ้ามีการให้ความร้อนในภายหลังในขณะที่มีมอนอเมอร์อยู่ ณ อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส ในภาวะสูญญากาศ อนุมูลเปอร์ออกไซด์เหล่านี้จึงสลายตัวให้อนุมูลอิสระที่สามารถริเริ่มการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันได้

3.) วิธีการริเริ่มด้วยอนุมูลที่ถูกกักเก็บ (Trapped Radical)

ผลกระทบของการฉายรังสีบนพอลิเมอร์ คือ การทำให้เกิดอนุมูลอิสระ แม้ว่าอนุมูลอิสระมีความว่องไวสูงมาก แต่ได้มีการพิสูจน์ได้สามารถกักอนุมูลอิสระเอาไว้ได้เป็น

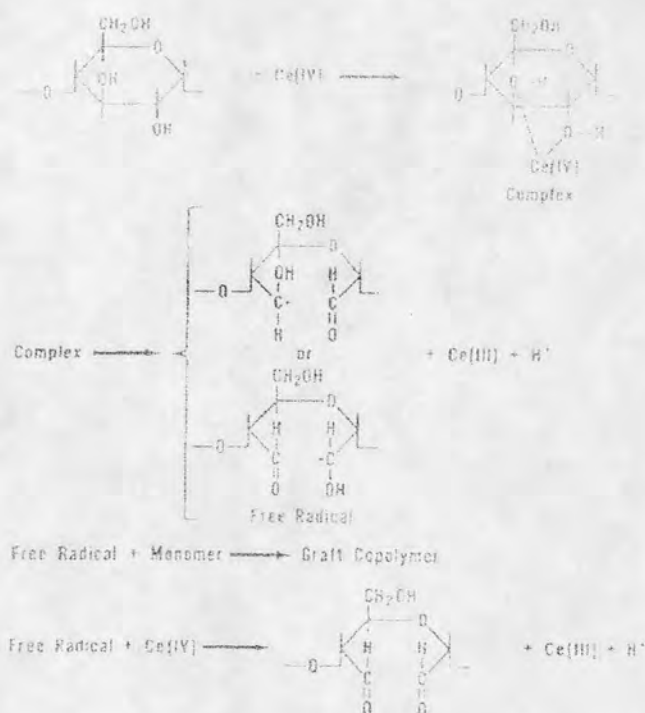
เวลานาน อาจหลายวันหรือหลายเดือน ในตัวกลางที่หนืดเหมือนพอลิเมอร์ ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน ถ้าพอลิเมอร์มีบางส่วนที่เป็นผลึก ก็สามารถกักอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากการฉายรังสีได้อย่างแน่นอน เนื่องจากเกิดการเคลื่อนไหวในบริเวณนี้ได้น้อยมาก แต่อย่างไรก็ตาม อนุมูลอิสระเหล่านี้ยังคงความว่องไวเท่าเดิม ถ้าอนุมอเมอร์แพร่ผ่านมายังบริเวณดังกล่าว อนุมูลอิสระก็ยังสามารถริเริ่มให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ได้

2.4.1.2 การริเริ่มด้วยการใช้สารเคมี (Chemical Initiation)

นอกจากการริเริ่มด้วยการฉายรังสีแล้ว การทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่หลักของแป้งยังสามารถทำได้ด้วยการใช้สารเคมี การกราฟต์ไวนิลมอนอเมอร์ลงบนแป้งซึ่งริเริ่มด้วยการใช้สารเคมีประสบผลสำเร็จจากการใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาอนุมูลอิสระหลายชนิด ดังต่อไปนี้

1.) การริเริ่มด้วยซีริกไอออน (Ceric Ions)

ซีริกไอออนนับว่าเป็นสารเคมีที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายมากที่สุด ในการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งกับไวนิลมอนอเมอร์ เช่น ซีริกแอมโมเนียมไนเตรต (CAN) เป็นต้น กลไกการเกิดปฏิกิริยานี้แสดงถึงการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งที่ริเริ่มด้วยซีริกไอออน แสดงดังรูปที่ 2.6

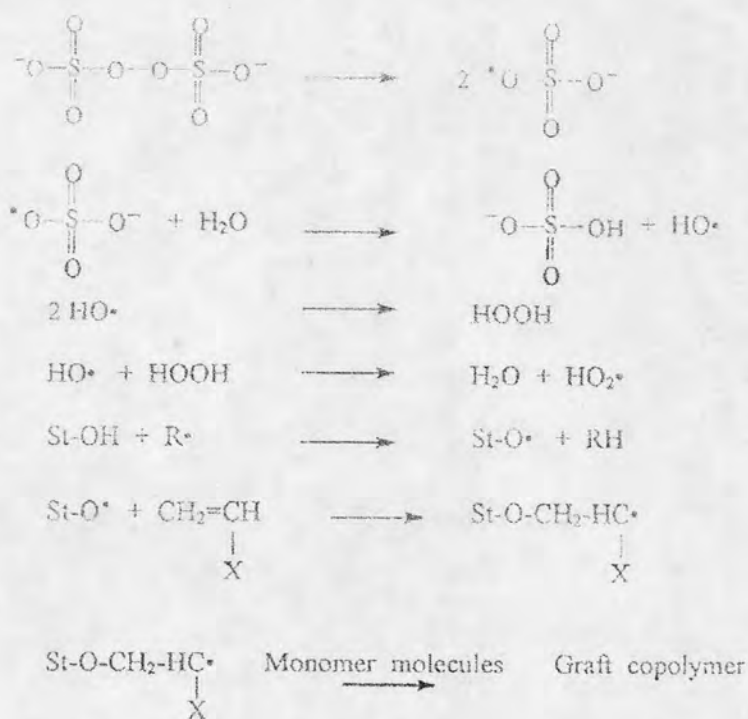


รูปที่ 2.6 กลไกการกราฟต์โดยการริเริ่มด้วยซีริกไอออน [14]

หลังจากที่เริ่มเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแป้งและซีริกแล้ว ซีริกไอออน (Ce^{4+}) จะรีดิวซ์กลายเป็นซีริส (Ce^{3+}) อะตอมของไฮโดรเจนถูกออกซิไดส์ และเกิดอนุมูลอิสระขึ้นบนสายโซ่โมเลกุลของแป้งซึ่งทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์และเกิดปฏิกิริยากาRAFT โคพอลิเมอร์ไรเซชันขึ้น หรืออาจเกิดปฏิกิริยากับซีริกไอออนก็ได้

2.) การริเริ่มด้วยหมู่เปอร์ซัลเฟต (Persulfate Groups)

โดยทั่วไป สารริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยากาRAFT โคพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (PPS) และแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายเปอร์ซัลเฟตที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย จะเกิดการสลายตัวให้ซัลเฟตแรดิคัลแอนไอออน และอนุมูลอิสระชนิดอื่น กลไกการกาRAFT แสดงดังรูปที่ 2.7



Where St-OH = starch, $\text{R}\cdot = \text{HO}\cdot$ and $\text{HO}_2\cdot$

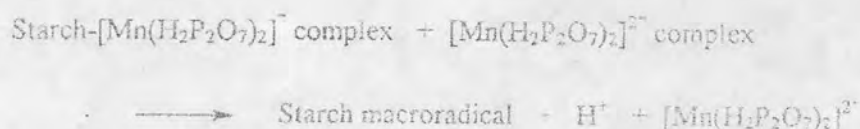
รูปที่ 2.7 กลไกการกาRAFT โดยการริเริ่มด้วยหมู่เปอร์ซัลเฟต [13]

3.) การริเริ่มด้วยแมงกานีสไอออน (Manganese Ions)

สารริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยากาRAFT โคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างไวนิลมอนอเมอร์และแป้ง คือ Mn^{3+} (ได้แก่ แมงกานิกไพโรฟอสเฟต (manganic pyrophosphate)) และ Mn^{4+} (ได้แก่ MnO_2 จาก โพแทสเซียมเปอร์แมงกานेट (potassium permanganate) ในกรด)

กลไกการเกิดปฏิกิริยาในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งที่ใช้แมงกานีสไฮดรอกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.8

Initiation



Propagation



Termination

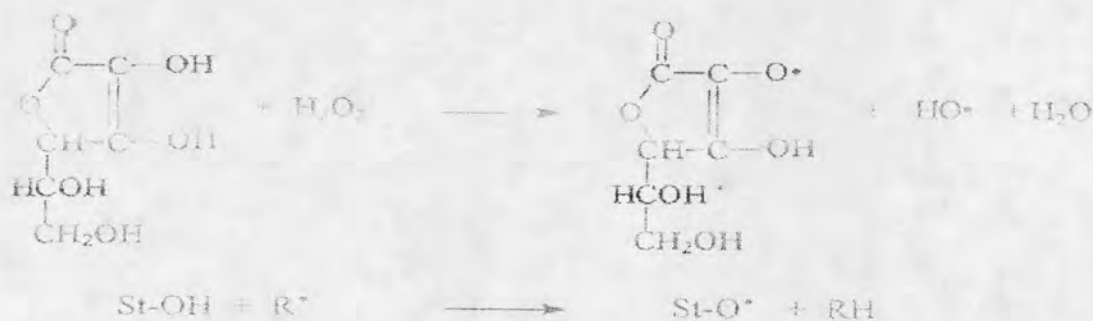


รูปที่ 2.8 กลไกการกราฟต์โดยการริเริ่มด้วยแมงกานีสไฮดรอกไซด์ [15]

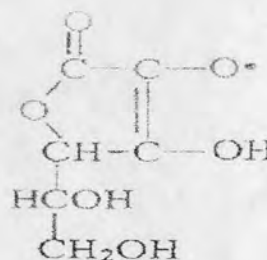
การเริ่มปฏิกิริยาด้วย Mn^{4+} สามารถทำได้โดยการจุ่มแป้งในสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (KMnO_4) เพื่อทำให้เกิดการสะสมของ MnO_2 เมื่ออยู่ในภาวะที่เป็นกรด MnO_2 จึงเข้าทำปฏิกิริยากับกรดและให้อนุมูลอิสระออกมา โดยอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นนี้แตกต่างกันออกไปตามชนิดและธรรมชาติของกรดที่ใช้ กลไกการริเริ่มเกิดขึ้นเมื่อแมโครเรดิคัล (macroradical) ของแป้งซึ่งได้จากการดึงอะตอมของไฮโดรเจนในหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลของแป้ง แมโครเรดิคัลของแป้งนี้เกิดปฏิกิริยาแบบเติมที่ตำแหน่งพันธะคู่ของไวนิลมอนอเมอร์ ทำให้เกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างมอนอเมอร์ แป้ง และอนุมูลอิสระที่สามารถริเริ่มการเกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ การเติมโมเลกุลของมอนอเมอร์อย่างต่อเนื่องบนสายโซ่โมเลกุล ทำให้เกิดการกราฟต์ขึ้น การสิ้นสุดปฏิกิริยาอาจเกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยาควบคู่ (coupling) การเข้าทำปฏิกิริยากับสารเริ่มปฏิกิริยา และ/หรือการแลกเปลี่ยนสายโซ่

4.) การริเริ่มด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์-กรดแอสคอบิก (Hydrogen peroxide-ascorbic acid) [16]

วิธีการนี้กรดแอสคอบิกจะทำหน้าที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยา (accelerator) ให้แก่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้



Where St-OH = starch, $\text{R}^\bullet = \text{HO}^\bullet$ and



รูปที่ 2.9 กลไกการริเริ่มปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์-กรดแอสคอบิก [16]

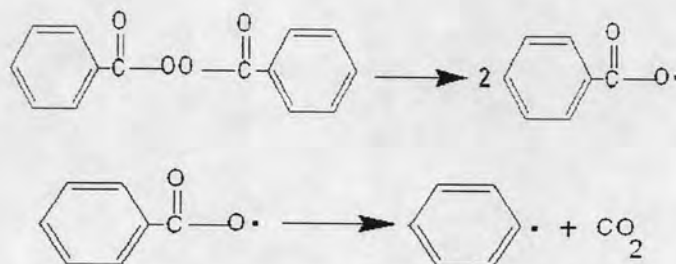
จากนั้นปฏิกิริยาเติบโตและปฏิกิริยาลิ้นสุดจึงเกิดขึ้นตามลำดับ

5.) การริเริ่มด้วยเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide)

เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide, BPO) เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่มีกลไกในการเริ่มปฏิกิริยา เกี่ยวข้องกับการแตกตัวโดยใช้ความร้อน แม้ว่ามีสารเริ่มปฏิกิริยาเพียงไม่กี่ชนิดที่มีพลังงานในการแตกตัวอยู่ในช่วงที่เหมาะสมต่อการใช้งาน อันได้แก่สารประกอบที่มีพันธะ O-O S-S และ N-O แต่สารเริ่มปฏิกิริยาชนิดสารประกอบเปอร์ออกไซด์ก็เป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางมาก เนื่องจากสารเริ่มปฏิกิริยาชนิดอื่นมักหาได้ยากและไม่มีเสถียรภาพที่เพียงพอ

BPO เป็นผลึกของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 103-105 องศาเซลเซียส ถ้าให้ความร้อนแก่ BPO จนอุณหภูมิสูงกว่า 105 องศาเซลเซียส อาจเกิดการระเบิดได้ BPO สามารถละลายน้ำได้เล็กน้อย แต่สามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ BPO เป็นไดเอซิล

เปอร์ออกไซด์ (diacylperoxide) ชนิดหนึ่ง มีสูตรโครงสร้างเป็น $RC(O)OO(O)CR$ ซึ่งเริ่มเกิดการแตกตัว ณ ตำแหน่งของพันธะออกซิเจน-ออกซิเจน โดย BPO เกิดการแตกพันธะแบบ β (β -scission) ดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยมีค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาลำดับที่ 1 เป็น $1 \times 10^{14} e^{-29,900/RT}$ วินาที⁻¹



รูปที่ 2.10 การแตกตัวของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ [17]

ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้ชี้ให้เห็นว่า BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาที่แตกตัวด้วยความร้อนซึ่งสามารถนำมาใช้งานได้ดีในช่วงอุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียส โดยเบนโซอิลออกซีแรดิคัล (benzoyloxy radical) ที่เกิดขึ้นในขั้นต้นสามารถเกิดการแตกตัวต่อไปได้อีก ก่อนเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ได้ฟีนิลแรดิคัล (Phenyl radical) ซึ่งสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ได้เช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.10

งานวิจัยที่เกี่ยวกับการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างแป้งและไวนิลมอนอเมอร์ โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา มีดังนี้

Weeradech Kiratitanavit [18] ศึกษาปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างแป้งมันสำปะหลังและสไตรีนมอนอเมอร์ โดยใช้ BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในตัวอย่างที่เป็นน้ำ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ อัตราส่วนระหว่างปริมาณแป้งและมอนอเมอร์ ปริมาณและความบริสุทธิ์ของ BPO วิธีการผสม อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยพบว่า ภาวะที่เหมาะสม คือ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 2 ชั่วโมง ได้ค่า เปอร์เซ็นต์แอดออน 35.84 เปอร์เซ็นต์ การดำเนินไปของปฏิกิริยา 95.64 เปอร์เซ็นต์ การเกิดไฮโมพอลิเมอร์ 46.09 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ 53.91 เปอร์เซ็นต์ สัดส่วนการกราฟต์ 51.26 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณผลิตผล 88.08 เปอร์เซ็นต์

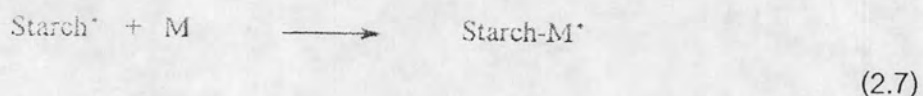
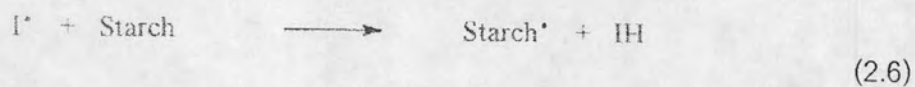
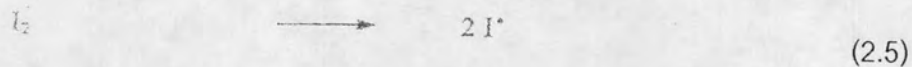
Pimpan และ Thothong [19] ได้สังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลัง และ เมทิลเมทาคริเลต โดยใช้ BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในตัวอย่างที่เป็นน้ำ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ทั้งนี้ได้มีการศึกษาถึงผลของปริมาณแป้งมันสำปะหลัง ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ ปริมาณเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อคุณลักษณะการกราฟต์ พบว่า ภาวะที่เหมาะสม คือ เมื่อใช้ปริมาณแป้งมันสำปะหลังและเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์อย่างละ 5 กรัม ปริมาณ BPO 0.1 กรัม และเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ซึ่งกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้นี้มีค่าเปอร์เซ็นต์แอดออน 25.00 เปอร์เซ็นต์ การดำเนินไปของปฏิกิริยา 81.40 เปอร์เซ็นต์ การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต 54.30 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ 45.70 เปอร์เซ็นต์ สัดส่วนการกราฟต์ 37.20 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณผลิตภัณฑ์ 95.54 เปอร์เซ็นต์

Horthimaworrakun และ Pomsunthorntawee [20] ได้เพิ่มปริมาณการสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลังและพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้ BPO เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาในตัวอย่างที่เป็นน้ำ ณ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณแป้งมันสำปะหลัง 5 กรัม ปริมาณเมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม ปริมาณ BPO 0.1 กรัม และเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 3 ชั่วโมง เพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการผลิตกราฟต์โคพอลิเมอร์ชนิดนี้ในเชิงอุตสาหกรรม ผลการทดลองที่ได้ พบว่า ออกซิเจนและการเพิ่มปริมาณการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อคุณลักษณะการกราฟต์และสมบัติทางความร้อน ดังนั้น จึงอาจกล่าวได้ว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ ชนิดนี้สามารถผลิตได้ในเชิงอุตสาหกรรมโดยใช้ภาวะดังกล่าว

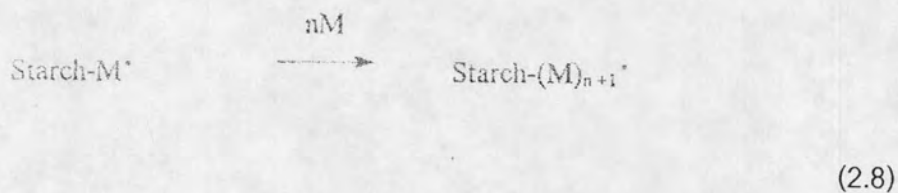
Juthatip Sowat [2] ได้สังเคราะห์แป้งข้าวเหนียวกราฟต์พอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มปฏิกิริยา ในตัวอย่างที่เป็นน้ำใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 80 องศาเซลเซียส พบว่าภาวะที่เหมาะสมในการกราฟต์มี 2 ภาวะ ได้แก่ ภาวะที่ 1 เมื่อใช้แป้งข้าวเหนียว 5 กรัม เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 5 กรัม และสารเริ่มปฏิกิริยา 0.1 กรัม โดยภาวะนี้ให้กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีการดำเนินไปของปฏิกิริยา 80.40 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณผลิตภัณฑ์ 81.98 เปอร์เซ็นต์ การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต 49.50 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ 50.50 เปอร์เซ็นต์ สัดส่วนการกราฟต์ 42.38 เปอร์เซ็นต์ และเปอร์เซ็นต์แอดออน 32.27 เปอร์เซ็นต์ สำหรับภาวะที่ 2 คือ เมื่อใช้แป้งข้าวเหนียว 7.5 กรัม เมทิลเมทาคริเลตมอนอเมอร์ 2.5 กรัม และสารเริ่มปฏิกิริยา 0.1 กรัม โดยภาวะนี้ให้กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีการดำเนินไปของปฏิกิริยา 59.60 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณผลิตภัณฑ์ 67.91 เปอร์เซ็นต์ การเกิดไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต 51.68 เปอร์เซ็นต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ 48.32 เปอร์เซ็นต์ สัดส่วนการกราฟต์ 13.41 เปอร์เซ็นต์ และ

เปอร์เซ็นต์แอดออน 11.82 เปอร์เซ็นต์ โดยเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงเท่ากันทั้ง 2 ภาวะ โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังต่อไปนี้

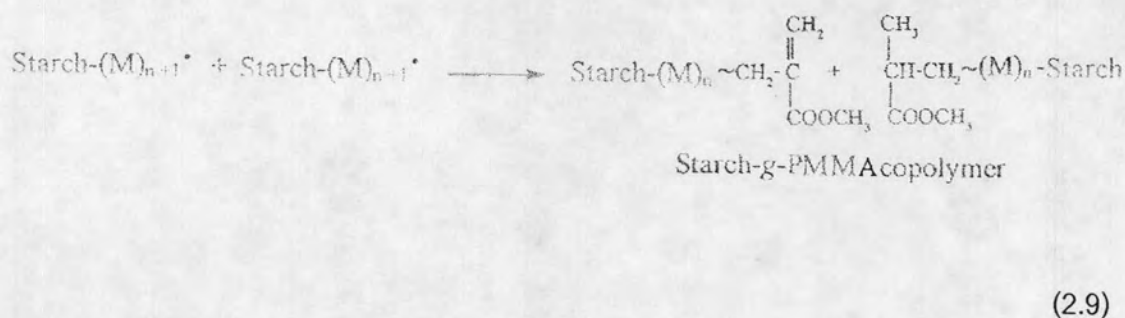
Initiation:



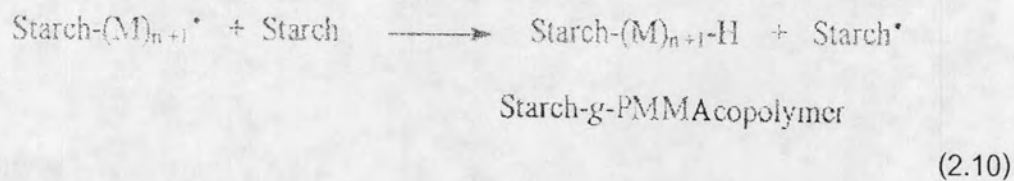
Propagation:



Termination:

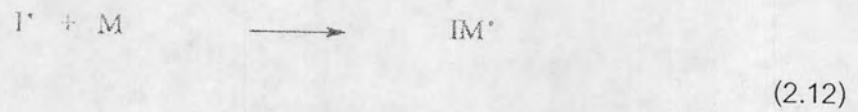
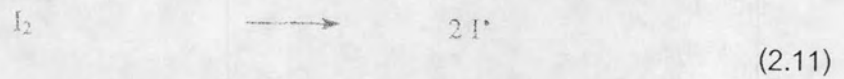


Chain Transfer Reaction:

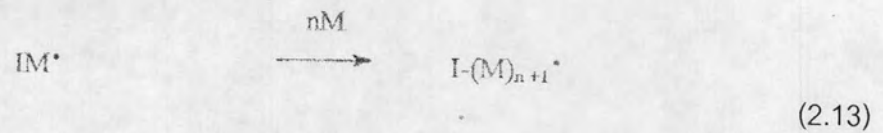


นอกจากการเกิดปฏิกิริยาข้างต้นแล้ว ในระบบยังสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโมพอลิเมทิลเมทาคริเลต (homoPMMA) ได้อีกด้วย

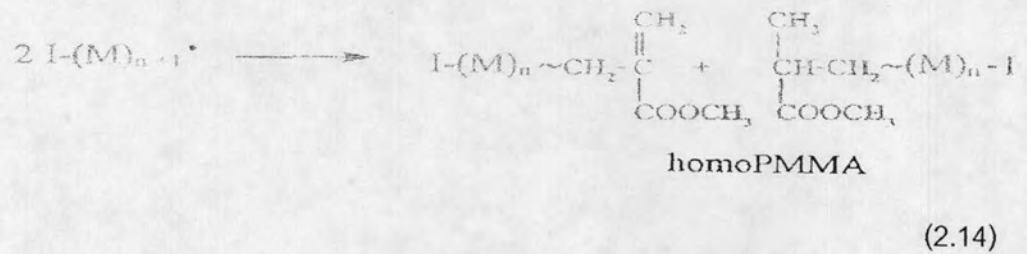
Initiation:



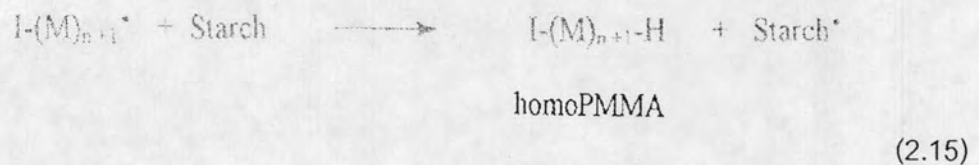
Propagation:



Termination:



Chain Transfer Reaction:



นอกจากนี้ ปฏิกิริยาลิ้นสุดที่เกิดขึ้นยังสามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็นแบ่งที่เกิดการเชื่อมขวางได้ ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



2.5 พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ [21,22]

พลาสติกเป็นวัสดุที่ผลิตจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีสมบัติแข็งแรง ทนทาน มีน้ำหนักเบา ไม่ผูกเรือน ไม่เป็นสนิม และป้องกันความชื้นได้ดี จากสมบัติดังกล่าว ทำให้พลาสติกเข้ามาใช้บทบาทในชีวิตประจำวันของมนุษย์อย่างรวดเร็ว ดังจะเห็นได้จากการนำพลาสติกมาใช้งาน อาทิ ถุงพลาสติกสำหรับบรรจุอาหาร ขวดน้ำดื่ม ภาชนะ เป็นต้น เมื่อปริมาณการใช้พลาสติกสูงขึ้น ผลกระทบที่ตามมาก็คือ เกิดปัญหาขยะพลาสติกตกค้างในสิ่งแวดล้อมปริมาณมากขึ้น ดังนั้น นักวิจัยจึงพยายามคิดค้นการผลิตพลาสติกที่ย่อยสลายได้เพื่อบรรเทาปัญหาดังกล่าว

พลาสติกที่ย่อยสลายได้ (Degradable Plastics) หมายถึง พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้เร็วกว่าพลาสติกทั่วไปเมื่อสัมผัสกับสภาวะแวดล้อมต่างๆ เช่น แสง ความชื้น จุลินทรีย์ โดยแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

1. พลาสติกที่ย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradable Plastics) หมายถึง พลาสติกที่จะเกิดการแตกหักของสายโซ่หลักเมื่อได้รับพลังงานแสงหรือรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งการสังเคราะห์กระทำโดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวต่อแสงในสายโซ่หลัก เช่น หมู่คาร์บอนิล (C=O) ในรูปไวโนลคีโตน (vinyl ketone)

2. พลาสติกที่ย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradable Plastics) หมายถึง พลาสติกที่ย่อยสลายได้โดยจุลินทรีย์ (micro organisms) เช่น แบคทีเรีย และเชื้อรา (fungi) พลาสติกที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้มีการพัฒนาไปในหลายลักษณะ อาทิ

- การเติมหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่เอสเทอร์บนสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งจะช่วยให้พอลิเมอร์ชนิดนั้นๆ สามารถย่อยสลายทางชีวภาพ

- การสังเคราะห์พอลิไฮดรอกซีบิวทิลเรต (Poly(hydroxyl butyrate), PHB) โดย PHB ได้มาจากการสังเคราะห์ของแบคทีเรียชนิดหนึ่งในระหว่างการหมัก โดยเป็นแหล่งสะสมธาตุคาร์บอน ซึ่งมีการนำไปใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ การเกษตรกรรม และบรรจุภัณฑ์

- การใช้ผลิตภัณฑ์ธรรมชาติที่สามารถย่อยสลายได้เป็นสารเติมแต่งในการผลิตพลาสติก เช่น แป้ง

การสลายตัวทางชีวภาพของพลาสติก เป็นการสลายตัวเนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์อาหารของสิ่งมีชีวิตจำพวกจุลินทรีย์ โดยเฉพาะแบคทีเรียและเชื้อรา จุลินทรีย์เหล่านี้สามารถผลิตเอนไซม์ย่อยสลายได้หลายชนิด อัตราการย่อยสลายจะขึ้นอยู่กับสภาวะของสภาพแวดล้อมเป็นอย่างมาก จุลินทรีย์ที่เหมาะสมต้องมีปริมาณอยู่เพียงพอ และควรมีอยู่มากกว่า 1 ชนิด การที่

จุลินทรีย์จะทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพนั้น สภาพแวดล้อมต้องมีอุณหภูมิและระดับความชื้นที่เหมาะสม มีออกซิเจนและสารอาหารที่เพียงพอ แม้ว่าจุลินทรีย์สามารถใช้พอลิเมอร์เป็นแหล่งของธาตุคาร์บอน แต่ก็จำเป็นต้องหาธาตุอื่นมาใช้ด้วย เช่น ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ และโลหะอื่นๆ ส่วนใหญ่ธาตุเหล่านี้มักจะไม่อยู่ในพอลิเมอร์สังเคราะห์ จึงจำเป็นต้องหาจากสภาพแวดล้อม

การย่อยสลายพลาสติกโดยจุลินทรีย์เกิดขึ้นเมื่อจุลินทรีย์ปล่อยเอนไซม์ออกมานอกเซลล์ เอนไซม์นี้จะผ่านไปถึงพลาสติกได้ทางตัวกลางที่เป็นน้ำ และย่อยสลายโมเลกุลของพอลิเมอร์ไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำเข้าสู่เซลล์ของจุลินทรีย์ได้ เพื่อย่อยต่อไปให้เป็นโมเลกุลขนาดเล็ก จากขั้นตอนของการย่อยสลายข้างต้น จะเห็นว่า การย่อยสลายของพลาสติกโดยจุลินทรีย์เป็นไปได้ยาก เพราะพลาสติกไม่ยอมให้น้ำผ่านเข้าออก จึงทำให้โอกาสที่เอนไซม์เข้าย่อยสลายน้อยลง การย่อยสลายพลาสติกจึงต้องเริ่มที่ผิวด้านนอกก่อน การแบ่งพลาสติกออกเป็นชิ้นเล็กๆ จึงทำให้กระบวนการย่อยสลายนี้เกิดเร็วขึ้น

พอลิเมอร์สังเคราะห์ส่วนใหญ่จะไม่สามารถย่อยสลายได้ด้วยจุลินทรีย์ ยกเว้นพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ในสายโซ่โมเลกุล เช่น อะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ (aliphatic polyester) พอลิยูรีเทน (polyurethanes) เป็นต้น และพอลิเมอร์ธรรมชาติที่ผ่านการดัดแปรโครงสร้างทางเคมี เช่น เรยอน (rayon) เซลลูโลสแอซีเตต (cellulose acetate) ความสามารถในการย่อยสลายจะลดลง เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถของการย่อยสลายกับน้ำหนักโมเลกุล เป็นดังนี้คือ ถ้านำพอลิเมอร์มาย่อยสลายโดยใช้ปฏิกิริยาเคมี (เป็นการลดน้ำหนักโมเลกุล) จะเพิ่มความสามารถในการย่อยสลายขึ้น และถ้าพอลิเมอร์มีช่วงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง อัตราเร็วของการย่อยสลายจะลดลงเมื่อโมเลกุลขนาดเล็กถูกย่อยสลายไปแล้ว

ที่ผ่านมาได้มีผู้วิจัยที่เตรียมพลาสติกที่ย่อยสลายทางชีวภาพด้วยวิธีต่างๆกัน ดังนี้

Funke และคณะ [23] ได้ทดลองเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาโรท (TPS) โดยนำแป้งผสมกับน้ำ กลีเซอรอล หรือซอร์บิทอล และเส้นใย แล้วทำการอัดรีด (extrusion) จากนั้นจึงตัดเป็นเม็ดเพื่อนำเข้าสู่กระบวนการฉีด (injection) ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบ ผลการทดลองสรุปได้ว่า TPS ที่เตรียมได้จากแป้งที่มีอะไมโลเพกตินซึ่งมีความเป็นกึ่งอยู่มากในปริมาณสูงเกิดการแตกหักได้ง่าย ในระหว่างกระบวนการผลิต ในขณะที่ TPS ที่เตรียมจากแป้งที่มีอะไมโลสซึ่งโครงสร้างหลักเป็นเส้นตรงในปริมาณสูงมีความแข็งแรงมากกว่า

กาญจนา อุทัยฉาย และคณะ [8] เตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล (TPS) โดยการนำแป้งและกลีเซอรอลมาผสมกันด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ แล้วจึงนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นตัวอย่างด้วยกระบวนการอัดเข้าแม่พิมพ์ โดยทดลองใช้แป้งมันสำปะหลัง แป้งข้าวเจ้า และแป้งข้าวเหนียวผสมกับกลีเซอรอลที่อัตราส่วนร้อยละ 15 20 25 และ 30 โดยน้ำหนักของแป้ง รวมถึงศึกษาการพัฒนาสมบัติเชิงกลของ TPS ด้วยการเติมผงแคลซียมขนาด 0.250-0.355 มิลลิเมตร และ 0.038-0.150 มิลลิเมตร ผสมกับแป้งในอัตราส่วนร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนักของแป้ง นอกจากนี้ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติด้านความว่องไวต่อความชื้น โดยการเคลือบผิวชิ้นตัวอย่างด้วยชันสนและการปรับปรุงทางเคมีด้วย เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (hexamethylene diisocyanate) ผลการทดลองพบว่า TPS ที่เตรียมจากแป้งข้าวเหนียวและกลีเซอรอล ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก มีความทนแรงดึงมากที่สุด การเติมผงแคลซียมขนาด 0.038-0.150 มิลลิเมตร ปริมาตรร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำให้ TPS มีความทนแรงดึง และความทนแรงกระแทกมากขึ้น และการเคลือบผิวด้วยชันสนช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความว่องไวต่อความชื้น แต่การปรับปรุงทางเคมีที่ผิวชิ้นตัวอย่างด้วยเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (hexamethylene diisocyanate) ไม่ช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความว่องไวต่อความชื้น

Parashar และคณะ [24] ศึกษาความแข็งแรงเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยูดราจิดอาร์แอล 100 (Eudragit RL100) และพอลิเมทิลเมทาคริเลต ซึ่งขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดแบบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราส่วน Eudragit 30 : พอลิเมทิลเมทาคริเลต 70 ให้ค่าความแข็งแรง ณ จุดคราก ความเหนียว และความแข็งเพิ่มขึ้น และความเปราะลดลง

Nakason และคณะ [25] ศึกษาสมบัติเชิงกล และการบวมของกราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยผสมยางแผ่นแห้ง และไม่มียางแผ่นแห้ง แล้วเติมแป้งมันสำปะหลังในอัตราส่วนต่างๆ ขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดแบบที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อปริมาณแป้งมากขึ้น ทำให้เวลาเริ่มเกิดการเชื่อมโยง และเวลาการบวมลดลง และเวลาเริ่มเกิดการเชื่อมโยง และเวลาการบวมของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ไม่มียางแผ่นแห้งมากกว่าของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ผสมยางแผ่นแห้ง และดัชนีการบวมเพิ่มขึ้นเมื่อแป้งมากขึ้น แต่ทำให้ความทนแรงดึง การยึดที่จุดขาด และความทนการฉีกขาดมีแนวโน้มลดลง

Harish Prashanth และคณะ [26] ศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพของฟิล์มโคโตนกราฟต์ พอลิเมทิลเมทาคริเลตที่สังเคราะห์ โดยใช้โพแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ไปอัดเป็นแผ่นฟิล์มด้วยเครื่องอัดแบบที่อุณหภูมิ 115 ± 2 องศาเซลเซียส ความดัน 150 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร

เป็นเวลา 20 นาที ศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพโดยใช้สิ่งมีชีวิต และสิ่งไม่มีชีวิต คือ แบคทีเรีย 5 ชนิด และเอนไซม์ตามลำดับ พบว่าหลังจากฝังดินเป็นเวลา 25 วัน น้ำหนักลดลงร้อยละ 45.8 ส่วนการใช้เอนไซม์เกิดการไฮโดรลิซิส อย่างรวดเร็ว

Thanpitcha และคณะ [6] ได้เตรียมโฟมจากกราฟต์โคพอลิเมอร์ของแป้งมันสำปะหลัง และ สไตรีน โดยขึ้นรูปด้วยกระบวนการหนึ่งที่อุณหภูมิ 102 องศาเซลเซียส โดยใช้ น้ำเป็นสารพู่ พบว่า อัตราส่วนระหว่างน้ำกับกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เหมาะสม คือ 70: 30 เวลาในการขึ้นรูป 5 นาที

Jo และคณะ [27] ศึกษาความถูกต้องของแบบจำลองสำหรับพฤติกรรมเชิงกลของไมโครเซลลูโลสโฟมพอลิเมทิลเมทาคริเลต ศึกษาพฤติกรรมที่ไม่เป็นเส้นตรงด้านแรงดึงของโฟมพอลิเมทิลเมทาคริเลตเพื่อพิสูจน์สมการทางคณิตศาสตร์ที่อธิบายทฤษฎีวิสโคอิลาสติกทั้ง 5 โดยใช้พอลิเมทิลเมทาคริเลตมาอบเพื่อกำจัดความชื้นที่ 90 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วอัดเข้าแบบโดยใช้แรงดัน 5 ตัน ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารพู่ พบว่า สมบัติการทนแรงดึงของโฟมเกี่ยวข้องกับความหนาแน่นของโฟม โดยที่ความทนแรงดึง และการยืดที่จุดขาดลดลงเมื่อความหนาแน่นของโฟมลดลง

Glenn และ Orts [8] ศึกษาสมบัติ และศักยภาพในการทำบรรจุภัณฑ์ใช้ครั้งเดียวทิ้ง โดยนำแป้งข้าวสาลี แป้งข้าวโพด และแป้งมันสำปะหลัง มาควนในน้ำ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำ และให้ความร้อนจนความหนืดไม่เพิ่มขึ้น แล้วนำไปแช่เย็นที่อุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส ค้างคืนไว้เพื่อให้เกิดเจล จากนั้นนำแป้งเจล 1.8 กิโลกรัมมาผสมกับผงแป้ง 3.2 กิโลกรัม แล้วทำการอัดรีดโดยไม่ให้ความร้อนและผ่านเข้าเครื่องตัดเป็นเม็ด และนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นเติมน้ำให้มีความชื้น 8 ถึง 20 เปอร์เซ็นต์ แล้วใส่ถุงเก็บไว้ 24 ชั่วโมง แล้วนำมาอัดเข้าแบบโดยใช้ความร้อน 230 องศาเซลเซียส ด้วยความดัน 3.5 MPa พบว่า แป้งข้าวสาลี แป้งข้าวโพด และแป้งมันสำปะหลัง ที่มีความชื้น 17 17 และ 14 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ให้โฟมที่มีสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลบางประการที่คล้ายกับบรรจุภัณฑ์ตามท้องตลาด โฟมจากแป้งมีรูปร่างคล้ายพอลิสไตรีน โครงสร้างระดับไมโครแสดงให้เห็นโครงสร้างของโฟมเป็นแบบเซลล์ปิดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร แต่บางส่วนของโฟมมีโครงสร้างคล้ายกับพอลิสไตรีนเซลล์มีขนาดเล็กมาก (น้อยกว่า 0.1 มิลลิเมตร)