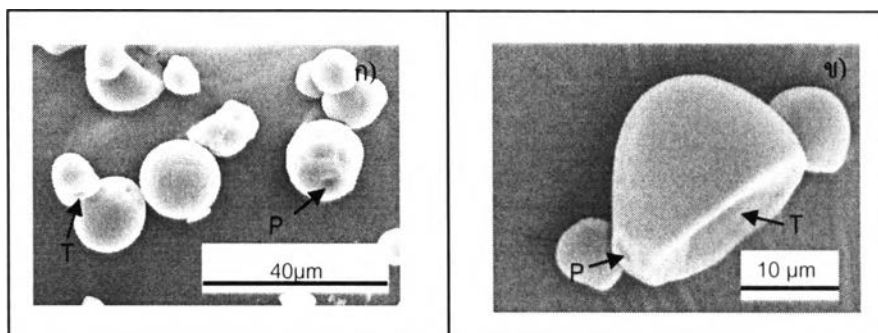




4.1 สมบัติทางเคมีและกายภาพของแป้งมันสำปะหลัง

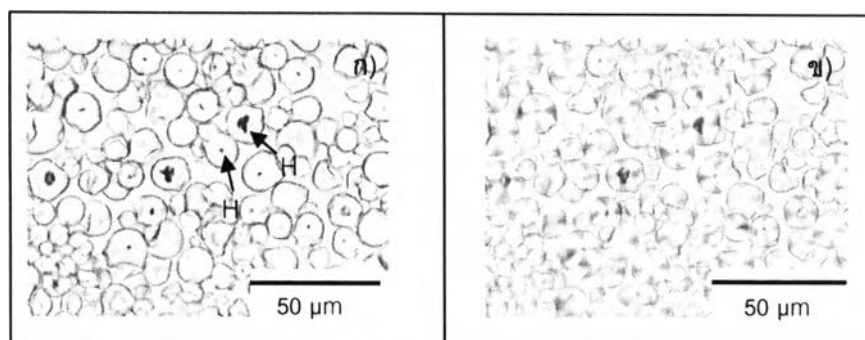
4.1.1 สัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลัง

การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของเม็ดแป้งนั้นได้ทำการสังเกตโดยใช้ 2 เทคนิค คือ เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) และ เทคนิคจุลทรรศน์ด้วยแสงและด้วยแสงโพลาไรซ์ (Optical Microscope; OM) ดังมีรายละเอียด ดังนี้ เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของเม็ดแป้งมันสำปะหลังด้วย SEM พบว่า เม็ดแป้งมันสำปะหลังมีลักษณะรูปร่างแบบทรงกลมหรือทรงรีรูปไข่อาจพบปลายข้างหนึ่งตัดเว้าเข้าด้านในเล็กน้อยคล้ายปากแตรและเม็ดแป้งอาจมีรูพรุนเล็กๆเป็นบางส่วน แสดงดังรูปที่ 4.1 ก) และ ข)



รูปที่ 4.1 สัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังโดยเทคนิค SEM โดยที่
T คือ ปลายตัดคล้ายปากแตร และ P คือ พื้นผิวหน้าที่มีรูพรุน เมื่อ
ก) กำลังขยาย 1,500 เท่า
ข) กำลังขยาย 3,500 เท่า

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของเม็ดแป้งมันสำปะหลังด้วยเทคนิค OM พบว่า เม็ดแป้งมันสำปะหลังมีลักษณะดังเช่นที่สังเกตได้จากเทคนิค SEM โดยเห็นรูปร่างที่คล้ายปากแตรชัดเจนยิ่งขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.2 ก) และเมื่อทำการสังเกตด้วยแสงโพลาไรซ์ พบว่า เม็ดแป้งมีสมบัติเป็น optical birefringence คือ จะปรากฏเป็นแสงแวววาวหรือมอลติสโครอสที่มี ไฮลัมเป็นจุดศูนย์กลาง (รูปที่ 4.2ข) ซึ่งบ่งชี้ว่าภายในเม็ดแป้งนั้นมีการจัดเรียงตัวกันของโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบหรือ อยู่ในรูปผลึกซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ นิธิยา รัตนานพนธ์, 2553 [56]



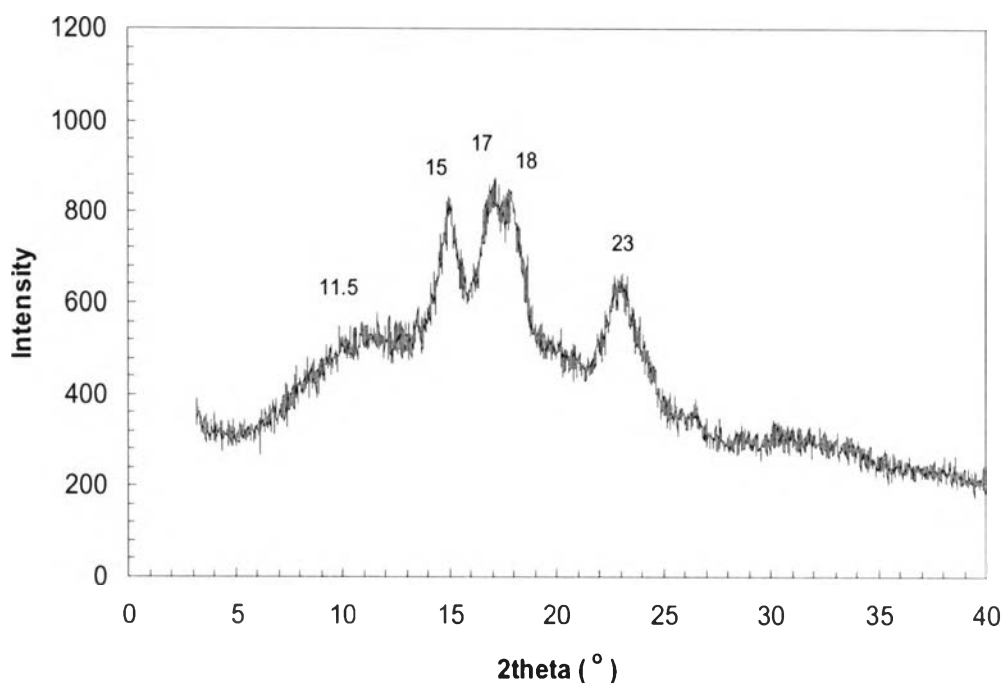
รูปที่ 4. 2 สัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังกระจายตัวในกลีเซอรอลโดยเทคนิค OM

(กำลังขยาย 500 เท่า) โดยที่ H คือ ไฮลิม เมื่อ สังเกตโดย

- ก) กล้องจุลทรรศน์ด้วยแสง
- ข) กล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงโพลาไรซ์

โดยทั่วไปแล้วเม็ดแป้งมีโครงสร้างผลึกแบบกิ่งผลึก โดยสายโซ่ของอะมิโลเพกตินจัดเรียงตัวในลักษณะเกลียวคู่ซึ่งบางส่วนจะเกิดเป็นโครงสร้างส่วนที่เป็นผลึก เม็ดแป้งในธรรมชาติมีความเป็นผลึกร้อยละ 15-45 [26] แป้งประกอบด้วยส่วนที่เป็นอะมิโลสและอะมิโลเพกติน ซึ่งอะมิโลสส่วนใหญ่มักจะอยู่บริเวณที่เป็นออสถฐานของเม็ดแป้ง ในขณะที่อะมิโลเพกติน สร้างขอบข่ายของลักษณะโครงสร้างที่เป็นชั้นบางๆ ของผลึกและบริเวณกิ่งมักอยู่บริเวณที่ไม่เป็นระเบียบของส่วนออสถฐานและอยู่ระหว่างส่วนที่เป็นผลึกทั้งหลาย ซึ่งลักษณะผลึกเหล่านี้ทำให้เกิดการกระจายออกของลำแสงเมื่อผ่านสิ่งกีดขวางที่มีลักษณะผลึก [67] นอกจากนี้ยังมีรายงานพบว่า การทำให้แป้งผ่านกระบวนการใช้ความร้อนและความชื้น ไม่ได้ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่รูปร่างเม็ดแป้ง แต่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ลักษณะโครงสร้างผลึก โดยจะเปลี่ยนจากโครงสร้างผลึกแบบชนิดบีหรือ ซี (B- หรือ C-type) ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบผสมของชนิดเอและบี (A- และ B-type) [56]

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึกของแป้งมันสำปะหลังด้วยเทคนิค XRD พบว่า แป้งมันสำปะหลังแสดงพีคที่ตำแหน่งสองเซต่าเป็น 11.5 15 17 18 และ 23 องศา แสดงดังรูปที่ 4.3 ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างผลึกแบบชนิดเอ [26] แสดงว่าแป้งที่นำมาใช้ในการศึกษานี้อาจผ่านกระบวนการใช้ความร้อนและความชื้นก่อนนำมาจำหน่าย อย่างไรก็ตามได้มีรายงานว่า แป้งมันสำปะหลังจากแหล่งหลักในประเทศนั้นมีโครงสร้างผลึกแบบซี [68] และผลึกแบบผสมของเอและบี



รูปที่ 4. 3 แพทเทิร์นของเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันของแป้งมันสำปะหลัง

ความบริสุทธิ์ของแป้งมันสำปะหลังมีผลต่อการนำไปทำปฏิกิริยาการตัดแปรทางเคมี เนื่องจากองค์ประกอบอื่น เช่น ไขมันและโปรตีนอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ จึงจำเป็นต้องวิเคราะห์ปริมาณโปรตีนและไขมัน ที่เป็นองค์ประกอบภายในเม็ดแป้งเสียก่อน โดยจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแป้งมันสำปะหลัง พบว่า ปริมาณโปรตีนและไขมัน มีปริมาณน้อยมาก คือ น้อยกว่าร้อยละ 0.01 และ 0.08 ตามลำดับ แสดงดังตารางที่ 4.1 ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับ [69, 70] ที่มีรายงานว่าแป้งมันสำปะหลังมีปริมาณแป้งสูงโดยเฉพาะแป้งมันสำปะหลังที่ผลิตในประเทศไทยที่มีปริมาณแป้งสูงถึงร้อยละ 97.7 ถึง 98.9 จัดอยู่ในแป้งมันสำปะหลังชั้นคุณภาพ 1 [20]

ตารางที่ 4. 1 ปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของแป้งมันสำปะหลัง

| องค์ประกอบ | ปริมาณ (กรัม/ 100 กรัมน้ำหนักแห้ง) |
|------------|-------------------------------------|
| ความชื้น | 12.25 ± 0.54 |
| โปรตีน | < 0.01 |
| ไขมัน | 0.08 |

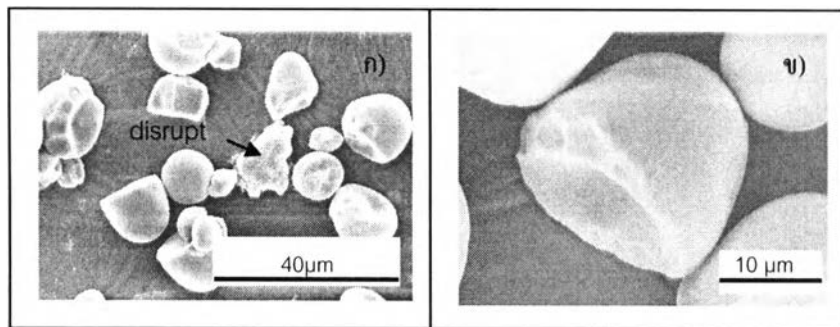
4.1.2 สัณฐานวิทยาและโครงสร้างของแป้งมันสำปะหลังที่บวมตัวในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

การตัดแปรแป้งมันสำปะหลังในสถานะที่เป็นเบสในระบบสารละลายเอเควียสแบบเซลล์อรีนั้นสามารถเตรียมได้โดยแป้งจะผ่านการทำให้บวมตัวในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ก่อน แล้วจึงทำการตัดแปรแป้งมันสำปะหลังด้วยออกทีนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ จากนั้นจึงปรับความเป็นกรด-ด่างเป็น 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 พบว่า สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เมื่ออยู่ในน้ำจะทำหน้าที่เร่งการแตกตัวของโปรตอน (H^+) ของหมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุลแป้ง ดังแสดงในสมการที่ 1



โดยเมื่อพิจารณาจากสมการที่ 1 จะเห็นได้ว่าโมเลกุลของแป้งเมื่อถูกเร่งด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้เกิดเป็นสารละลายเกลือของแป้งและน้ำ ทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้งลดลง การจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบจึงน้อยลง

เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของเม็ดแป้งมันสำปะหลังเมื่อแขวนลอยในน้ำแล้วทำการปรับความเป็นกรด-ด่างเป็น 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 3 แล้วทำให้แห้ง โดยการอบที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นสังเกตด้วยเทคนิค SEM พบว่า เม็ดแป้งมันสำปะหลังส่วนใหญ่ยังคงมีรูปร่างลักษณะเหมือนดังเช่นก่อนบวมตัวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 คือยังคงเป็นทรงกลม หรือ ทรงรีรูปไข่อาจพบตัดปลายข้างหนึ่งเว้าเข้าด้านในเล็กน้อยคล้ายปากแตร และอาจมีรูพรุนเล็กๆเป็นบางส่วน ในขณะที่บางส่วนมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไป โดยพบรอยบุ๋มเพิ่มมากขึ้นที่ปลายขอบของเม็ดแป้ง และบางส่วนเสียรูปร่างเดิมไป แสดงรูปที่ 4. 4 ก) และ ข)



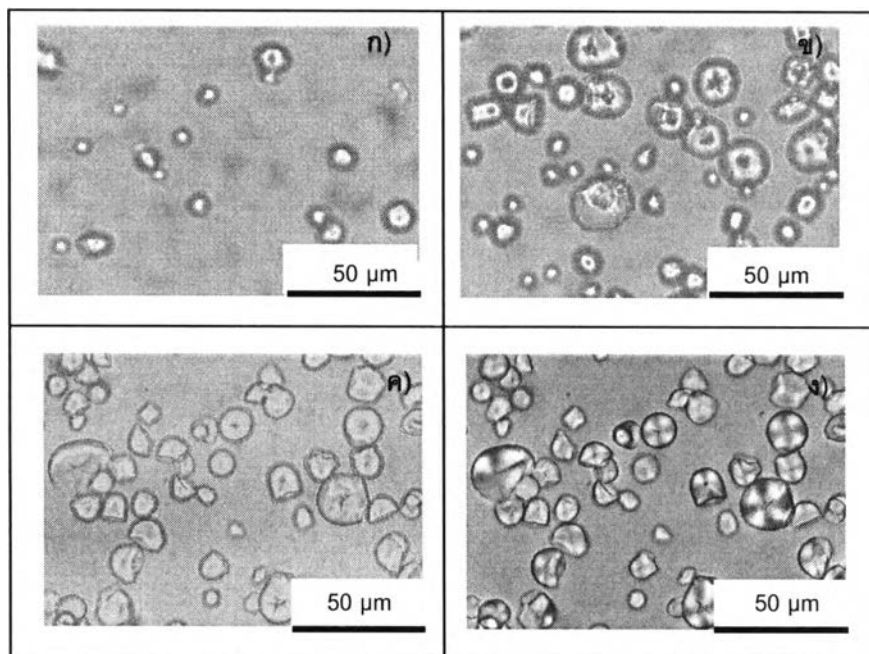
รูปที่ 4. 4 สัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังมีอบรวมตัวใน NaOH และทำให้แห้ง โดย

ก) กำลังขยาย 1500 เท่า

ข) กำลังขยาย 3,500 เท่า

ขณะที่เมื่อทำการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของเม็ดแป้งมันสำปะหลังเมื่อแขวนลอยในน้ำ โดยกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงปกติ พบว่า เม็ดแป้งปกติมีการบวมตัวเล็กน้อยแสดงดังรูปที่ 4. 5 ก) แต่เมื่อผ่านการบวมตัวด้วยการปรับความเป็นเป็นกรด-ด่างเป็น 8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 พบว่า เม็ดแป้งมีการบวมตัวเพิ่มมากขึ้นเมื่อแขวนลอยอยู่ในน้ำ เนื่องจากโมเลกุลของแป้งถูกเร่งด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ส่งผลให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้งลดลง การจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบเริ่มน้อยลงแป้งจึงเกิดการบวมตัวในน้ำได้มากขึ้น แสดงดังรูปที่ 4. 5 ข)

นอกจากนั้นแล้วได้ทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของเม็ดแป้ง หลังจากอยู่ในสภาวะเร่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วทำการอบแห้ง จากนั้นจึงนำมาแขวนลอยในกลีเซอรอล แล้วทำการสังเกตโดยเทคนิค OM พบว่า เม็ดแป้งส่วนใหญ่ยังคงมีรูปร่างลักษณะแบบทรงกลม ทรงรีรูปไข่ตัดปลายมีรอยบวมเข้าข้างใน ดังเช่นลักษณะของเม็ดแป้งก่อนและหลังบวมตัวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สังเกตได้จากเทคนิค SEM แต่มีขนาดเฉลี่ยใหญ่มากขึ้น ซึ่งสังเกตเห็นได้ว่ามีเม็ดแป้งบางส่วนเกิดการบวมตัวขึ้น แสดงดังรูปที่ 4. 5 ค) เป็นที่น่าสังเกตว่ายังสามารถสังเกตเห็นมอลติสโครมของเม็ดแป้งที่ผ่านสภาวะเร่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 4. 5 ง)



รูปที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังโดยกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงและแสงโพลาไรซ์ (กำลังขยาย 500 เท่า) เมื่อ

- ก) สังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงเมื่อแขวนลอยในน้ำ
- ข) สังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงแขวนลอยในสารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 3
- ค) หลังจากนำข้อ ข) มาทำให้แห้งแล้วสังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงเมื่อแขวนลอยอยู่ในกลีเซอรอล
- ง) หลังจากนำข้อ ข) มาทำให้แห้งแล้วสังเกตด้วยกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงโพลาไรซ์ เมื่อแขวนลอยอยู่ในกลีเซอรอล

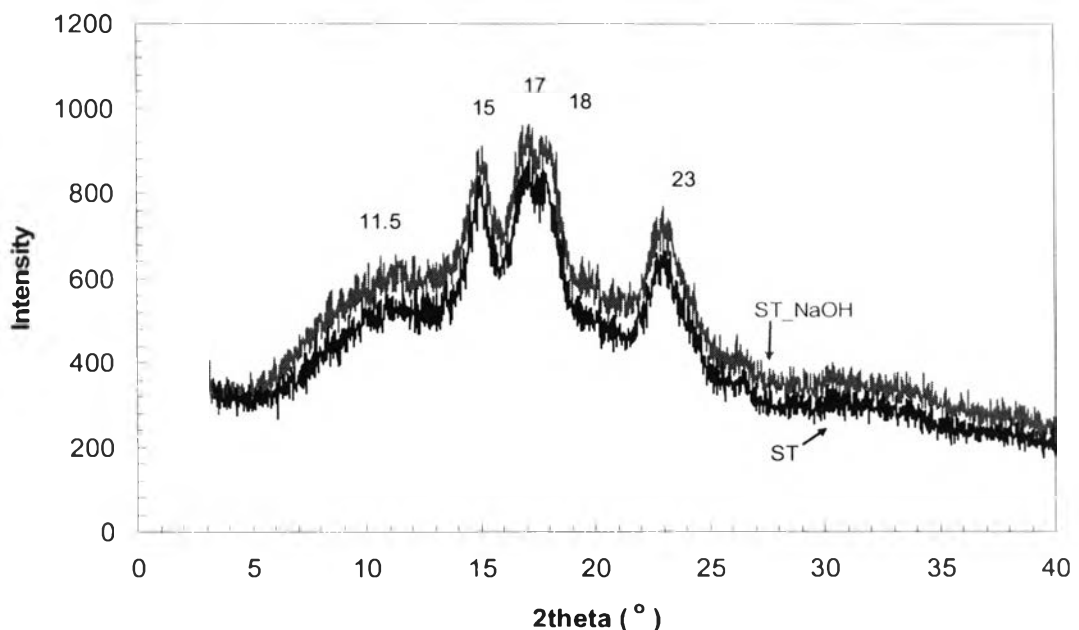
นอกจากนี้ยังได้ศึกษาสมบัติทางความร้อนของเม็ดแป้งหลังจากอยู่ในสภาวะเร่งด้วยสารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์แล้วทำการอบแห้ง จากนั้นตรวจสอบการเกิดเจลาคีโนซิสชันด้วยเทคนิค DSC พบว่า ค่า T_0 , T_p , T_c และ ΔH ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่า การบวมตัวในสารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์แล้วนำไปอบแห้งไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการเกิดเป็นเจล แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4. 2 สมบัติทางความร้อนของแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังเมื่อบวมตัวในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 และทำให้แห้ง

| ชนิดของแป้ง | Endotherm | | | | |
|-------------|------------------------|------|------|----------|------------|
| | To | Tp | Tc | Integral | ΔH |
| | ($^{\circ}\text{C}$) | | | (mJ) | (J/g) |
| ST | 63.5 | 69.1 | 76.9 | 23.9 | 3.1 |
| ST_NaOH | 64.3 | 70.5 | 78.8 | 24.8 | 3.1 |

หมายเหตุ : T_0 , T_p , T_c และ ΔH คือ onset temperature, peak temperature, conclusion temperature และ เอนทัลปี ตามลำดับ

แป้งมันสำปะหลังที่บวมตัวในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เมื่อทำการอบให้แห้ง แล้วทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึกของแป้งมันสำปะหลังด้วยเทคนิค XRD พบว่า แป้งมันสำปะหลังหลังจากบวมตัวในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และทำให้แห้ง แสดงพีคที่ตำแหน่งสองเซต่าเป็น 11.5, 15, 17, 18 และ 23 องศาตามลำดับแสดงดังรูปที่ 4.6 ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างผลึกแบบชนิด A เช่นเดียวกับแพทเทิร์นของแป้งมันสำปะหลังก่อนทำการบวมตัวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 แสดงว่า สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่มีผลต่อลักษณะผลึกของแป้งมันสำปะหลัง



รูปที่ 4. 6 แพทเทิร์นของเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชันของแป้งมันสำปะหลังเมื่อบวมตัวในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 และทำให้แห้ง

4.2 การเตรียมแป้งออกทีนิลซัคซิเนต (Octenylsuccinate starch; OSAST) จากแป้งมันสำปะหลัง

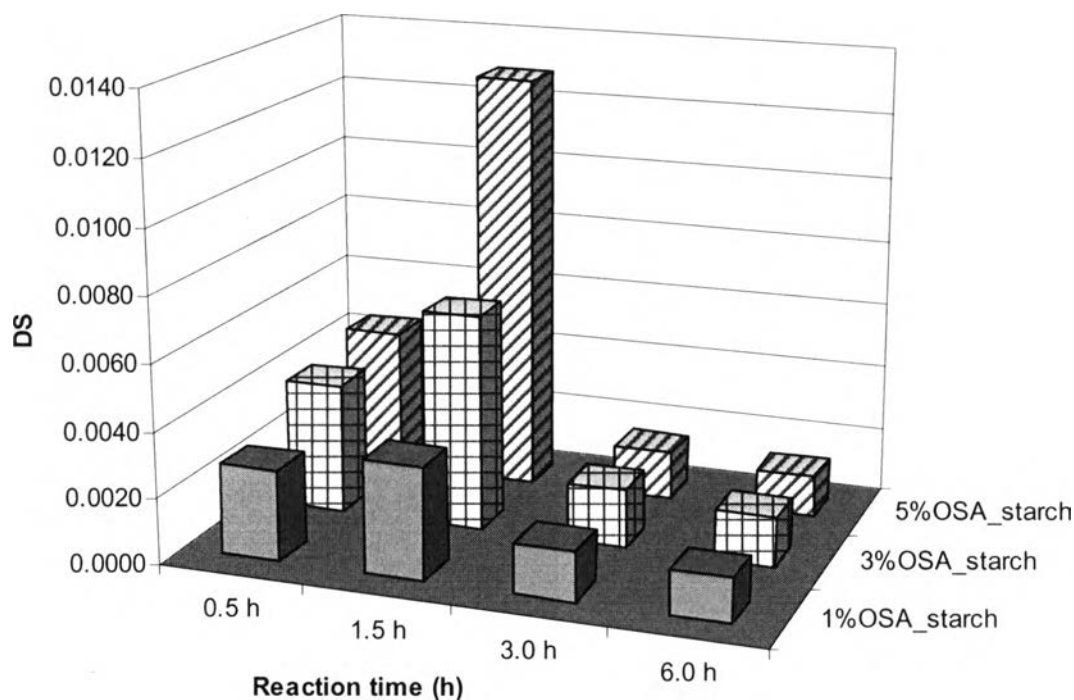
สำหรับการเตรียมแป้งดัดแปรในงานวิจัยนี้เป็นการดัดแปรแป้ง ในระบบสารละลายเอเค-วียสแบบเซลล์รี อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างแป้งมันสำปะหลังและออกทีนิลซัคซิโนอานไฮไดรด์ในสารละลายไซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยไซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นเป็นการเพิ่มนิวคลีโอฟิลิกซิตี (nucleophilicity) ของหมู่ไฮดรอกซิล และทำให้อนุภาคแป้งบวมตัว โดยทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

4.2.1 ศึกษาเวลาที่เหมาะสมในการเตรียมแป้งออกทีนิลซัคซิเนต (Octenyl succinic starch; OSAST)

เวลาในการเกิดปฏิกิริยานั้นเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งที่ส่งผลต่อการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลด้วยหมู่ออกทีนิลซัคซิโนอานไฮไดรด์ เนื่องจากเป็นการเพิ่มโอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยากันระหว่างแป้งและออกทีนิลซัคซิโนอานไฮไดรด์ (Octenyl succinic anhydride, OSA) ซึ่งสามารถเตรียมแป้ง OSAST ได้โดยใช้ปริมาณ OSA ที่ปริมาณร้อยละ 1 3 และ 5 ของน้ำหนักแป้ง 8.75 กรัมแล้วเติมน้ำปราศจากไอออน 25 มิลลิลิตร ควบคุมอุณหภูมิที่ 35 องศาเซลเซียส และ ค่าความเป็นกรดต่างเป็น 8 [6] โดยเปรียบเทียบความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เวลา 0.5, 1.5, 3 และ 6 ชั่วโมงตามลำดับ

จากการศึกษาด้วยเทคนิคการไตเตรชัน เพื่อคำนวณหาค่าระดับการแทนที่ด้วย OSA พบว่า เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาส่งผลโดยตรงต่อระดับการแทนที่ของหมู่ออกทีนิลซัคซิเนต เนื่องจากเวลาที่น้อยเกินไปทำให้โอกาสที่แป้งจะมาทำปฏิกิริยากับ OSA ยังมีน้อย ดังนั้นเมื่อให้เวลาที่น้อยเกินไปทำให้ปฏิกิริยายังเกิดไม่สมบูรณ์ ส่วนเวลาที่นานจนเกินไปอาจส่งผลให้ OSA ทำปฏิกิริยากับแป้งจนหมด ทำให้เวลาที่เหลือนั้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้ [6] ซึ่งทำให้ระดับการแทนที่ด้วยหมู่ดังกล่าวมีค่าลดลง โดยจากผลการทดลองของการเตรียม OSAST ทั้งจาก OSA ร้อยละ 1, 3 และ 5 ของผงแป้ง 8.75 กรัม พบว่า ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 0.5 ถึง 1.5 ชั่วโมง ให้ค่าระดับการแทนที่สูงขึ้น ขณะที่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 3 และ 6 ชั่วโมง พบว่า ค่าระดับการแทนที่มีค่าลดลง ดังแสดงใน รูปที่ 4. 7 โดยเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 1.5 ชั่วโมงให้ค่าระดับการแทนที่ด้วยหมู่ออกทีนิลซัคซิเนตสูงที่สุดทุกความเข้มข้นของ OSA นอกจากนี้ยังพบว่าค่าระดับการแทนที่สูงที่สุดที่พบเมื่อทำปฏิกิริยาที่ 1.5 ชั่วโมงนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นจากการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของ OSA จากร้อยละ 1, 3 และ 5 ตามลำดับ ดังนั้นในการศึกษาในส่วนต่อไปจึงได้

ทำการศึกษาค่าผลของปริมาณ OSA ต่อค่าระดับการแทนที่ของ OSAST ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 1.5 ชั่วโมง



รูปที่ 4. 7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อค่า ระดับการแทนที่ ของ OSAST จาก แป้งมันสำปะหลังน้ำหนัก 8.75 กรัมหรือที่ความเข้มข้นร้อยละ 35

4.2.2 ศึกษาปริมาณออกทีนิลซักซินิคแอนไฮไดรด์ (Octenyl succinic anhydride; OSA) ที่เหมาะสมในการเตรียมแป้งออกทีนิลซักซิเนต (Octenyl succinicinate starch; OSAST)

การเตรียมแป้งออกทีนิลซักซิเนต (OSAST) โดยการศึกษารวมปริมาณ OSA ที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ระหว่างแป้งมันสำปะหลังและ OSA โดยใช้แป้ง 8.75 กรัมใน น้ำปราศจากไอออน 25 มิลลิลิตร ปรับความเป็นกรดต่างเป็น 8 และอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1.5 ชั่วโมง โดยคำนวณปริมาณ OSA เป็นร้อยละ 1, 3, 5, 10, 15 และ 20 ของน้ำหนักแป้ง ตามลำดับ ดังแสดงในตาราง 4.3

จากการศึกษาด้วยเทคนิคการไตเตรชัน เพื่อคำนวณหาค่าระดับการแทนที่ด้วยหมู่ ออกทีนิลซักซิเนต พบว่า ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 1.5 ชั่วโมงนั้น ปริมาณ OSA ที่เพิ่มขึ้นจากร้อย ละ 1 3, 5, 10, 15 และ 20 ส่งผลให้ค่าระดับการแทนที่เพิ่มขึ้นด้วยจาก 0.0035, 0.0066, 0.0129 0.0161, 0.0169 และ 0.0341 ตามลำดับ เนื่องจากโอกาสที่แป้งกับ OSA จะเข้าทำปฏิกิริยากันนั้น มีมากขึ้นเมื่อปริมาณ OSA มีค่ามากขึ้นทำให้การแทนที่ด้วยหมู่ออกทีนิลซักซินิลมีค่ามากขึ้น ค่า ระดับการแทนที่จึงเพิ่มสูงขึ้น [7] ซึ่งหากเปรียบเทียบกับกับงานวิจัยที่ใช้อ้างอิง [6] แล้วพบว่าที่

ปริมาณ OSA เท่ากันคือร้อยละ 10 ของแป้ง ที่สภาวะเหมาะสมนั้นแป้งมันสำปะหลังให้ค่าระดับการแทนที่เป็น 0.016 ซึ่งต่ำกว่าแป้งมันฝรั่งที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.045

ตารางที่ 4. 3 แสดงปริมาณออกทีนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ที่ใช้ในการทดลอง

| อัตราส่วนแป้งต่อ OSA | น้ำหนักแป้ง (กรัม) | ปริมาณ OSA (มิลลิลิตร) | ระดับการแทนที่ (Degree of substitution; DS) |
|----------------------|--------------------|------------------------|---|
| 100 : 1 | 8.75 | 0.0875 | 0.0035 ± 0.0004 |
| 100 : 3 | 8.75 | 0.2625 | 0.0066 ± 0.0006 |
| 100 : 5 | 8.75 | 0.4375 | 0.0129 ± 0.0004 |
| 100 : 10 | 8.75 | 0.8750 | 0.0161 ± 0.0003 |
| 100 : 15 | 8.75 | 1.3125 | 0.0169 ± 0.0006 |
| 100 : 20 | 8.75 | 1.7500 | 0.0341 ± 0.0014 |

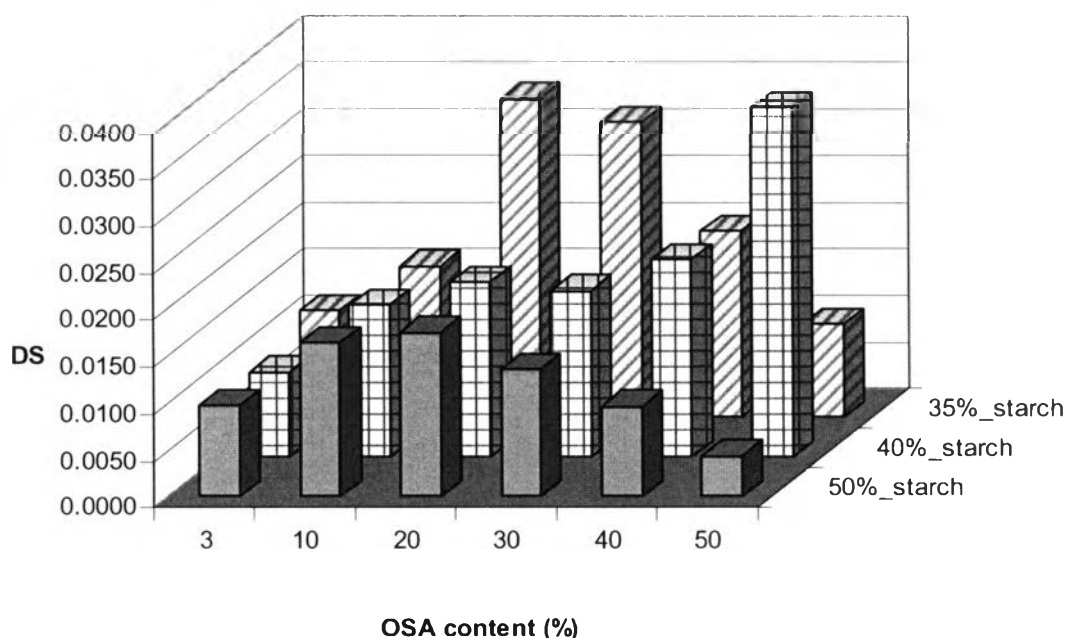
ทั้งนี้ได้มีรายงานว่ แป้งต่างชนิดกันนั้นจะมีสภาวะการดัดแปรที่เหมาะสมแตกต่างกันไปโดยการแทนที่ด้วยหมู่ออกทีนิลซัคซินิลนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของแป้งและลักษณะสัณฐานวิทยาของแป้งนั้นๆด้วย [7] อย่างไรก็ตามในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของแป้งต่อค่าระดับการแทนที่

4.2.3 ศึกษาปริมาณความเข้มข้นของแป้งที่เหมาะสมในการเตรียมแป้งออกทีนิลซัคซินเนต (Octenyl succinicinate starch; OSAST)

การเตรียมแป้งออกทีนิลซัคซินเนต (OSAST) ทำได้โดยการเตรียมแป้งที่ความเข้มข้นร้อยละ 35 40 และ 50 โดยชั่งแป้งปริมาณ 8.75, 10.00 และ 12.50 กรัมแล้วเติมน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 25 มิลลิลิตร ปรับค่าความเป็นกรดต่างเป็น 8 และ อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส โดยเลือกใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 1.5 ชั่วโมง ส่วนปริมาณ OSA ที่ใช้ทำปฏิกิริยานั้นคำนวณเป็นร้อยละ 3, 10, 20, 30, 40 และ 50 ของน้ำหนักแป้ง ตามลำดับ

จากการศึกษาด้วยเทคนิคการไตเตรชัน เพื่อคำนวณหาค่าระดับการแทนที่ด้วยหมู่ออกทีนิลซัคซินเนตที่ความเข้มข้นของแป้งจากร้อยละ 35, 40 และ 50 ตามลำดับ พบว่า ที่ความเข้มข้นของแป้งเป็นร้อยละ 35 ส่งผลให้ค่าระดับการแทนที่เพิ่มขึ้นที่ปริมาณความเข้มข้นของ OSA จากร้อยละ 3 10 และ 20 ตามลำดับ จากนั้นค่าระดับการแทนที่จะลดลงเมื่อปริมาณความเข้มข้นของ OSA เพิ่มขึ้นจาก 30 40 และ 50 ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลจากปริมาณ OSA ที่มากเกินไป

เหลือจากการทำปฏิกิริยากับแป้ง ทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าระดับการแทนที่ลดต่ำลง ในขณะที่ความเข้มข้นของแป้งเป็นร้อยละ 40 นั้น ค่าระดับการแทนที่ จะค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ OSA จากร้อยละ 3, 10, 20, 30, 40 และ 50 ตามลำดับ เนื่องจากแป้งกับ OSA ยังมีโอกาสทำปฏิกิริยากันได้และยังไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ค่าระดับการแทนที่จึงมีค่าสูงขึ้น ส่วนเมื่อความเข้มข้นของแป้งเป็นร้อยละ 50 นั้น ค่าระดับการแทนที่ จะค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ OSA จากร้อยละ 3, 10 และ 20 ตามลำดับ แล้วค่อยๆลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของ OSA จากร้อยละ 30, 40 และ 50 ตามลำดับ แต่จากการสังเกต พบว่า ค่าระดับการแทนที่โดยใช้แป้งที่ความเข้มข้นร้อยละ 50 นี้ให้ค่าระดับการแทนที่ ไม่สูงมากนักเนื่องจากความเข้มข้นของแป้งที่ค่อนข้างสูงทำให้การปั่นกววนทำได้ยาก การกระจายตัวของแป้งจึงไม่ดีนัก [6] ดังนั้นจะเห็นได้ว่าในแต่ละความเข้มข้นของแป้งนั้น เมื่อปริมาณ OSA มีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดจนถึงค่าหนึ่งส่งผลให้ระดับการแทนที่สูงขึ้นด้วยแล้วจึงมีค่าลดลง โดยที่ความเข้มข้นของแป้งร้อยละ 35 ให้ค่าระดับการแทนที่สูงถึง 0.0341 เมื่อใช้ปริมาณความเข้มข้นของ OSA ที่เท่ากับที่ร้อยละ 20 ขณะที่เมื่อความเข้มข้นของแป้งร้อยละ 40 ให้ค่าระดับการแทนที่สูงถึง 0.0421 เมื่อใช้ปริมาณความเข้มข้นของ OSA ที่เท่ากับที่ร้อยละ 50 ส่วนเมื่อใช้ปริมาณความเข้มข้นของแป้งร้อยละ 50 ให้ค่าระดับการแทนที่สูงสุดเป็น 0.0175 เมื่อใช้ปริมาณความเข้มข้นของ OSA ที่ร้อยละ 20 แสดงในรูปที่ 4. 8



รูปที่ 4. 8 ผลของความเข้มข้นของแป้งต่อค่าระดับการแทนที่ของ OSAST

โดยสรุปแล้วการดัดแปรแป้งที่สภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ระดับการแทนที่สูงที่สุดสำหรับแป้งมันสำปะหลังในการศึกษาในครั้งนี้ คือ ทำการดัดแปรที่เวลา 1.5 ชั่วโมง ใช้ปริมาณ OSA เข้มข้นร้อยละ 50 ที่ความเข้มข้นของแป้งเป็นร้อยละ 40 ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามการใช้ความเข้มข้นของแป้งเป็นร้อยละ 35 นั้นใช้ปริมาณ OSA ที่น้อยกว่าแต่ให้ค่าระดับการแทนที่สูงกว่าเมื่อใช้ปริมาณ OSA จากร้อยละ 3 ถึง 40 เมื่อเปรียบเทียบกับแป้งที่ความเข้มข้นร้อยละ 40 และ 50

จากการศึกษาครั้งนี้จะเห็นได้ว่าค่าระดับการแทนที่ได้จากการดัดแปรด้วยระบบสารละลายเอควิวสแบบเซลล์รีนนัให้ค่าระดับการแทนที่ไม่สูงมากนักสอดคล้องกับงานวิจัย [6,7] ซึ่งมีการศึกษาอีกว่าเมื่อใช้ปริมาณ OSA ที่สูงมากนั้น OSA ละลายหรือเข้ากันกับน้ำได้ไม่ดี ดังนั้นหากต้องการให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นเมื่อใช้ปริมาณ OSA สูงๆก็อาจทำได้โดยการกรองแยกส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยาออกไป แล้วนำส่วนดังกล่าวมาทำปฏิกิริยากับ OSA ใหม่ซ้ำอีกครั้งหนึ่ง [71] ส่วนระบบที่มีรายงานว่าให้ค่าระดับการแทนที่สูงขึ้นนั้น คือ ในระบบที่เป็น homogenous system โดยการดัดแปรเข้าไปในโมเลกุลของเม็ดแป้ง มิใช่เพียงแค่นี้ซึ่งทำได้โดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ภายใต้ความดัน แต่อย่างไรก็ตามได้มีการศึกษา [61] พบว่า ค่าระดับการแทนที่สูงขึ้นของแป้งออกทีนิลซัคซิเนตจาก waxy maize นั้นไม่มีผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเป็นตัวประสานทั้งในการศึกษาในตุ๊กกลางที่เป็นน้ำปราศจากไอออนและระบบตัวทำละลายอินทรีย์ผสมกับน้ำมันที่เป็นระบบอิมัลชัน โดยพบว่าค่าระดับการแทนที่ที่เหมาะสม คือ 0.07 ส่วนที่ระดับการแทนที่เป็น 0.03 และ 0.10 นั้น ทำให้ประสิทธิภาพดังกล่าวลดลง ส่วนสมบัติด้านความหนืดนั้นที่ความเข้มข้นของแป้งออกทีนิลซัคซิเนตร้อยละ 0.1 ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.03, 0.07 และ 0.1 นั้น ให้ค่าความหนืดไม่แตกต่างกัน ดังนั้นถึงแม้ว่าค่าระดับการแทนที่ที่ได้จะมีค่าไม่สูงนัก แต่เนื่องจากหมู่ออกทีนิลมี hydrophobicity จึงมีการนำแป้งออกทีนิลซัคซิเนตมาใช้ประโยชน์เป็นสารเพิ่มความคงตัวให้อิมัลชัน และการมีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน ทำให้เมื่อเติมลงในอาหารจะทำให้มีความรู้สึกคล้ายไขมัน จึงมีการนำแป้งออกทีนิลซัคซิเนตไปใช้เป็นสารทดแทนไขมันได้อีกด้วย [56] ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงเลือกการดัดแปรในระบบสารละลายเอควิวสแบบเซลล์รี ซึ่งทำการดัดแปรได้ง่าย ใช้พลังงานต่ำ สภาวะการดัดแปรและสารเคมีไม่รุนแรง จึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

4.3 โครงสร้างทางเคมีของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต (OSAST)

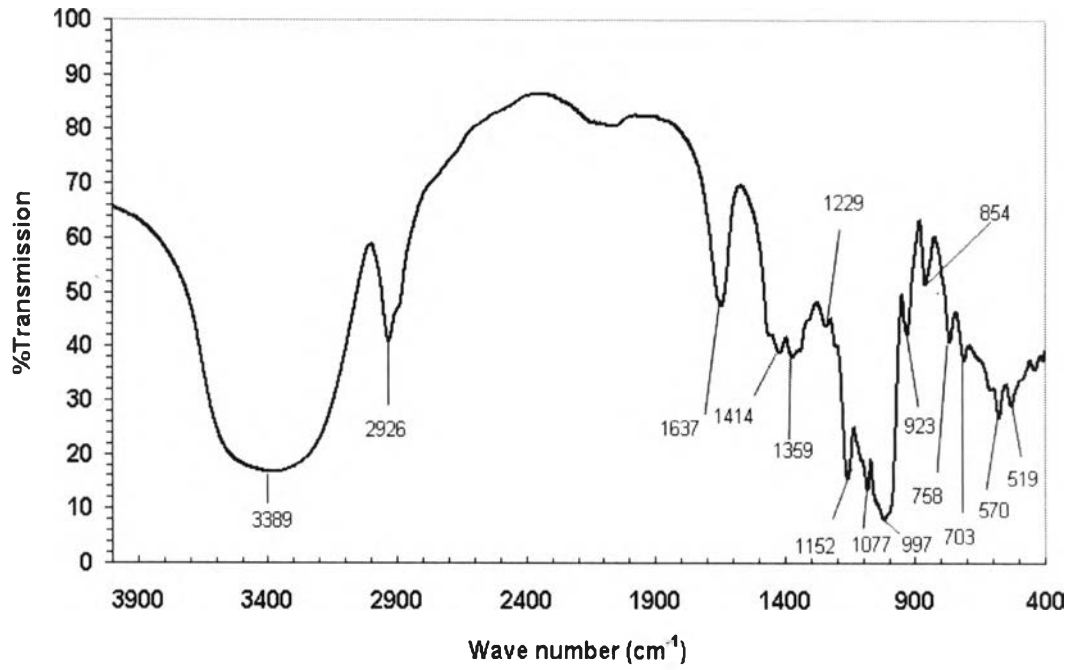
การดัดแปรแป้งมันสำปะหลังจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของแป้งกับออกทีนิลซัคซิเนต แอนไฮไดรด์ ที่มีสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ทำให้ได้แป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่มีค่าระดับการแทนที่ต่างๆ เพื่อยืนยันถึงการเกิดปฏิกิริยา จึงนำแป้งมันสำปะหลังดัดแปร

ดังกล่าวมาทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR โดยเลือกแบ่งออกที่นิลซัทซีเนตที่มีค่าระดับการแทนที่ 0.016 0.034 และ 0.042 ตามลำดับมาเป็นตัวแทน พบว่าแบ่งทุกชนิดมีพีดค่อนข้างกว้างเกิดขึ้นที่ประมาณ 3300-3500 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในโมเลกุลเป็นจำนวนมาก [72] เป็นสาเหตุที่ทำให้แบ่งมีความชอบน้ำสูง ส่วนพีดที่ 2926 cm^{-1} เป็นลักษณะการสั่นของของ C-H stretching สำหรับพีดที่ 1159, 1082 และ 1014 cm^{-1} นั้นเป็นบริเวณ fingerprint ที่สอดคล้องกับ -C-O-C- stretching vibration ในพันธะกลูโคส [73] ส่วนพันธะที่แสดงพีดที่ 997, 923, 854, 758 และ 570 cm^{-1} นั้นเป็นคุณลักษณะทั้งหมดของวงกลูโคสและ stretching vibration ที่พบบริเวณ 1637 cm^{-1} นั้นเป็นไปได้ว่าเกิดมาจากพันธะไฮโดรเจนของน้ำที่อยู่รอบๆแบ่งและหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลของของแบ่ง [74]

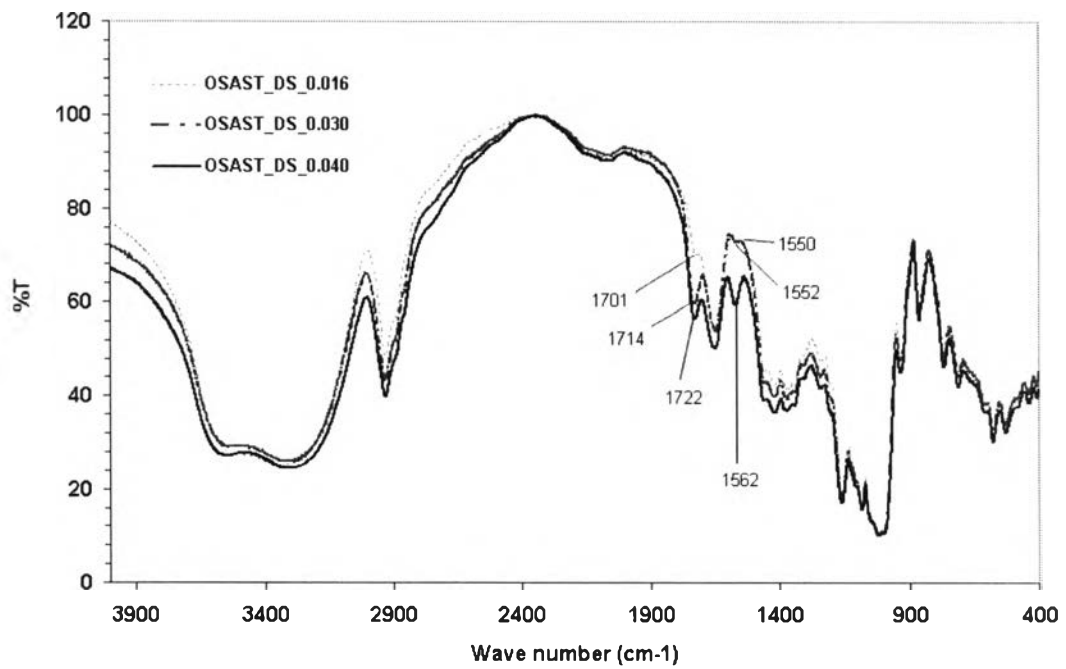
ซึ่งในกรณีแบ่งดัดแปร พบว่า แบ่งที่มีค่าการแทนที่ต่ำกว่า 0.016 (ข้อมูลไม่ได้นำมาแสดง) แสดงลักษณะหมู่ฟังก์ชัน เหมือนกับแบ่งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปร เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยออกทีนิลซัทซีเนต ยังไม่มากพอที่จะพบความเปลี่ยนแปลงด้วยการใช้เทคนิค FTIR นี้ ส่วนแบ่งออกทีนิลซัทซีเนตที่มีค่าระดับการแทนที่ตั้งแต่ 0.016 เป็นต้นไปจะเริ่มปรากฏพีดใหม่ขึ้นที่ 1701-1722 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ stretching vibration ของฟังก์ชันคาร์บอนิลที่มาจากพันธะเอสเธอร์ ที่เกิดขึ้นใหม่ภายหลังการดัดแปรแบ่งจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [73, 75 และ 76] ส่วน asymmetric stretching vibration ของหมู่คาร์บอกซิเลตนั้นปรากฏพีดที่ประมาณ 1550-1562 cm^{-1} [77, 78] โดยพีดดังกล่าวนี้จะชัดเจนในสูตรแบ่งมันสำปะหลังดัดแปรด้วย OSA ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.04 แสดงข้อมูลดังตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.9-4.10

ตารางที่ 4. 4 แสดงค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่นที่บ่งชี้ถึงหมู่ฟังก์ชันของแบ่งมันสำปะหลังและแบ่งมันสำปะหลังดัดแปร (OSAST)

| ตัวอย่าง | ช่วงเลขคลื่น (cm^{-1}) | | | |
|------------------------------|-----------------------------------|----------------|---------------------------------|---|
| | OH-stretching | C-H stretching | Ester Carbonyl group/stretching | Carboxylate (RCOO ⁻)group/asymmetric stretching |
| แบ่งมันสำปะหลัง (ST) | 3389 | 2926 | - | - |
| แบ่งออกทีนิลซัทซีเนต (OSAST) | 3287-3567 | 2922-2947 | 1701-1722 | 1550-1562 |



รูปที่ 4. 9 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของแป้งมันสำปะหลังด้วยเทคนิค FTIR



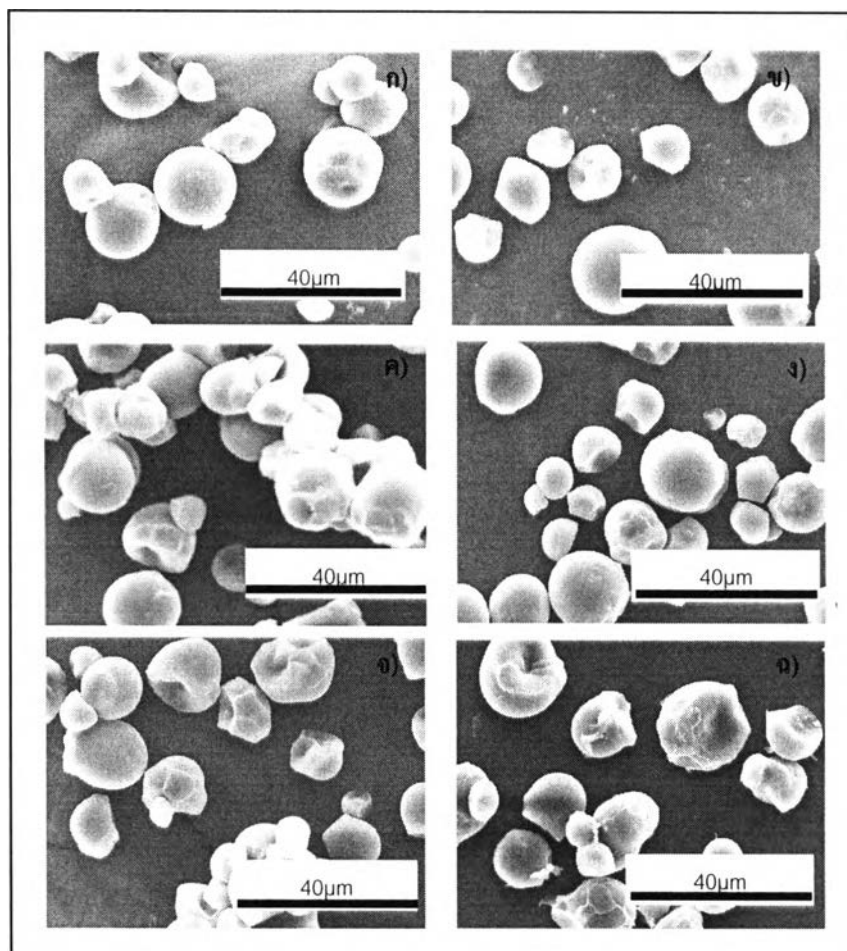
รูปที่ 4. 10 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ ด้วยเทคนิค FTIR

4.4 สัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต (OSAST)

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค SEM ในการศึกษาสัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต (OSAST) แสดงดังรูปที่ 4. 10 โดยได้นำสัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังจากหัวข้อที่ 4.11 (รูปที่ 4.1) มาเปรียบเทียบกับ

โดยจากผลการทดลอง พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต ยังคงมีรูปร่างลักษณะและพื้นผิวไม่แตกต่างกัน จากรายงานการศึกษาสัณฐานวิทยาของแป้งก่อนและหลังดัดแปร [7] พบว่า OSA ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ไม่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของเม็ดแป้ง การที่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาหลังการดัดแปรในการศึกษาครั้งนี้อาจเป็นเพราะว่า แป้งมันสำปะหลังเองมีสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันไปอยู่แล้วจึงยากที่จะจำแนกการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาที่เกิดขึ้นหลังการดัดแปรออกจากความแตกต่างของสัณฐานวิทยาของเม็ดแป้งที่มีอยู่แล้วตั้งแต่ต้น

อย่างไรก็ตามได้มีรายงาน [6] ว่าสำหรับการดัดแปรแป้งมันฝรั่งด้วย OSA ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.025 นั้นส่งผลให้พื้นผิวของเม็ดแป้งมีความขรุขระมากขึ้นและสูญเสียรูปร่างที่แน่นอนไปจึงสรุปว่าระบบเอเควียสแบบเสลอร์ได้เปลี่ยนโครงสร้างของเม็ดแป้งมันฝรั่งระดับปานกลาง สำหรับแป้งมันสำปะหลังนั้นได้มีรายงาน [56] ว่าเมื่อทำการดัดแปรด้วย OSA ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.013 เป็นต้นไปเริ่มสังเกตพบความเปลี่ยนแปลงที่พื้นผิวของเม็ดแป้งแต่ไม่เด่นชัดนัก



รูปที่ 4. 11 ลักษณะของเม็ดแป้งออกทีนิลซัคซิเนต เมื่อมองผ่านกล้องจุลทรรศน์
ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า โดย

(ก) แป้งมันสำปะหลัง

(ข) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.011

(ค) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.016

(ง) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.020

(จ) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.034

(ฉ) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.040

4.5 สันฐานวิทยาของแป้งออกทีนิลซัคซิเนตในกลีเซอรอลและในน้ำปราศจากไอออน

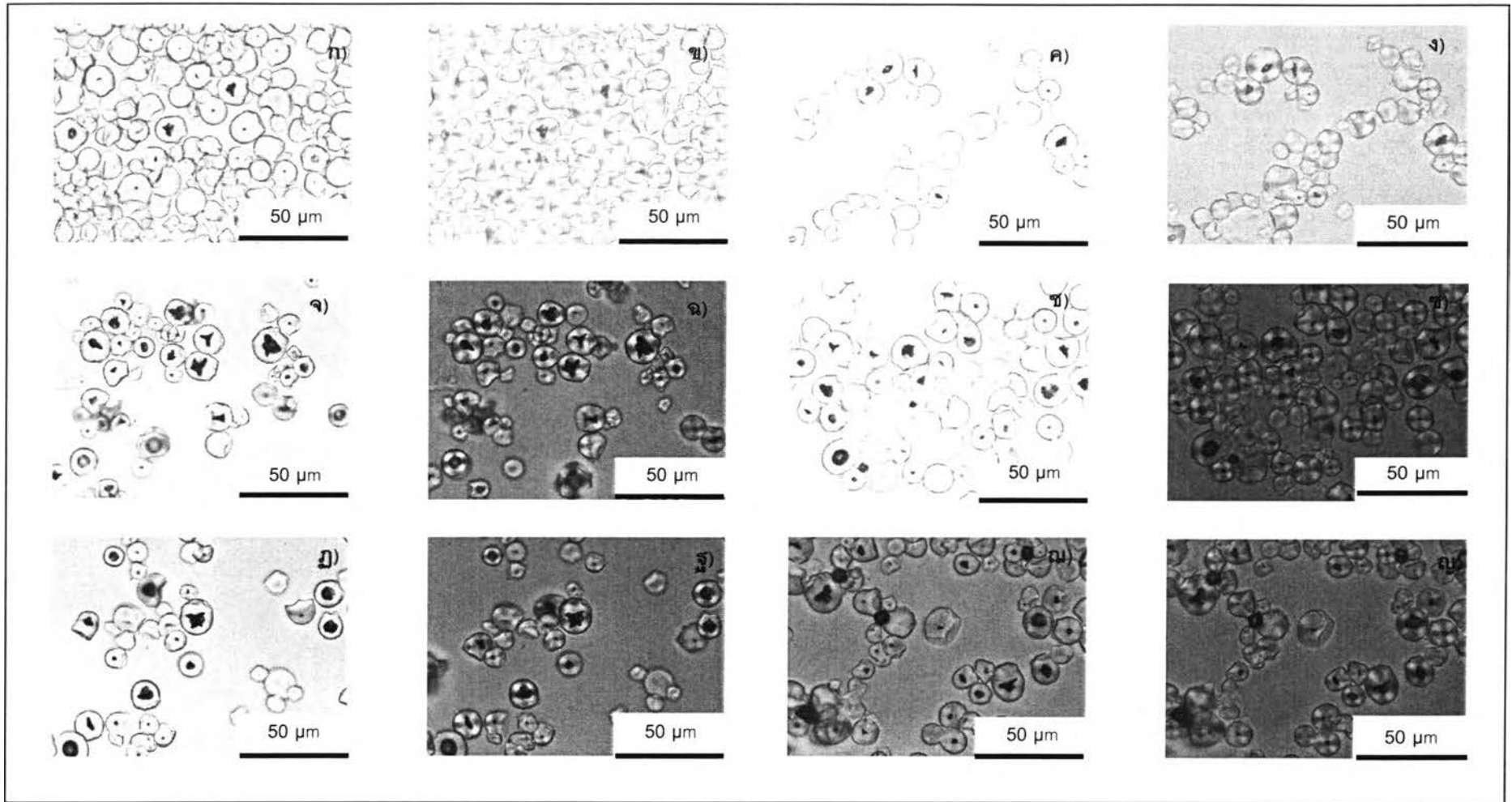
ในงานวิจัยนี้ใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแสงปกติและแสงโพลาไรซ์ (Normal and Polarized light Optical Microscope: OM) ในการศึกษาลักษณะสันฐานวิทยาของ แป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนตในน้ำและกลีเซอรอล เพื่อศึกษาคุณสมบัติเฉพาะของแป้งเมื่อบวมตัวในน้ำและเมื่อลอยอยู่ในกลีเซอรอลปกติ

4.5.1 สัณฐานวิทยาของแป้งแป้งออกทีนิลซัคซิเนตในกลีเซอรอล

จากรูปที่ 4. 12 แสดงลักษณะของเม็ดแป้งออกทีนิล ซัคซิเนตในกลีเซอรอล เมื่อส่องผ่านกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงปกติและด้วยแสงโพลาไรซ์ ที่กำลังขยาย 500 เท่า จากภาพจะเห็นได้ว่าขนาดและลักษณะของอนุภาคแป้งมันสำปะหลัง (รูปที่ 4. 12 ก-ข) และ ของอนุภาคของแป้งมันสำปะหลังดัดแปร (รูปที่ 4. 12 ค-ฐ) ไม่แตกต่างกันสอดคล้องกับการสังเกตที่ได้จาก SEM (รูปที่ 4. 11)

เมื่อส่องด้วยแสงโพลาไรซ์ (polarized light microscope) แล้วแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ต่างๆกันจะมีเครื่องหมายกากบาทสีดำชัดเจน (maltese cross) โดยจุดตัดของกากบาท จะเป็นตำแหน่งของไฮลัมและบริเวณอื่นจะเห็นเป็นแสงสว่างวาว ซึ่งเป็นสิ่งยืนยันถึงการที่โมเลกุลของแป้งมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ [24] โดยไม่แตกต่างจากที่สังเกตได้จากแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปร (รูปที่ 4. 12 ข)

อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่าไฮลัมของแป้งออกทีนิลซัคซิเนตนั้นจะมีขนาดใหญ่ขึ้นโดยทั่วไปแล้วน้ำหรือตัวทำละลายและสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยามักจะเข้าไปในเม็ดแป้งผ่านทางไฮลัม [19] ดังนั้นการดัดแปรโดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันนี้ส่งผลให้เกิดช่องว่างในไฮลัมมากขึ้น จึงสังเกตว่าไฮลัมมีบริเวณพื้นที่กว้างขึ้น

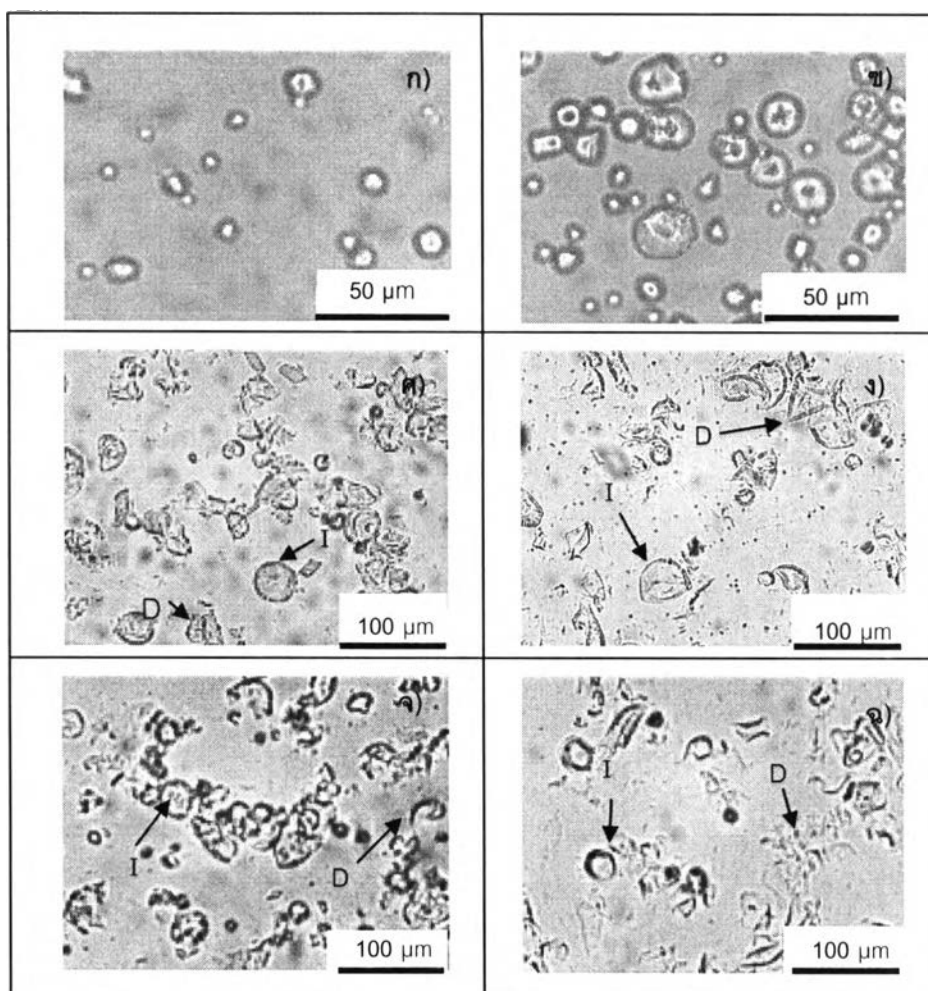


รูปที่ 4. 12 ลักษณะของเม็ดแป้งออกทีนิล ชักซิเนตในกลีเซอรอล เมื่อส่องผ่านกล้องจุลทรรศน์แสงปกติ (ก, ค, จ, ช, ฉ และ ฎ) และด้วยแสงโพลาไรซ์ (ข, ง, ฉ, ซ, ญ และ ฐ) กำลังขยาย 500 เท่า โดย (ก และ ข) แป้งมันสำปะหลัง (ค และ ง) แป้งออกทีนิลชักซิเนต ระดับการแทนที่ 0.011 (จ และ ฉ) แป้งออกทีนิลชักซิเนต ระดับการแทนที่ 0.016 (ช และ ซ) แป้งออกทีนิลชักซิเนต ระดับการแทนที่ 0.020 (ฉ และ ญ) แป้งออกทีนิลชักซิเนต ระดับการแทนที่ 0.034 (ฎ และ ฐ) แป้งออกทีนิลชักซิเนต ระดับการแทนที่ 0.040

4.5.2 สันฐานวิทยาของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนตในในน้ำปราศจากไอออน

โดยจากรูปที่ 4.13 ก) และ ข) แสดงให้เห็นว่าแป้งมันสำปะหลังจากสภาวะเร่งด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่า เกิดการบวมตัวขึ้นส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ต่อไปกับกรด เช่น OSA ทำให้ได้แป้งออกทีนิลซัคซิเนต จากระบบสารละลายเอเควียสแบบเซลล์รี

ในกรณีของแป้งมันสำปะหลังดัดแปร ในโครงสร้างของแป้งดัดแปรจะเกิดหมู่เอสเทอร์ขึ้นแทนที่หมู่ไฮดรอกซิล ทำให้เป็นการลดความสม่ำเสมอในโครงสร้างของแป้ง การจัดเรียงตัวของแป้งดัดแปรจึงหลวมขึ้น ส่งผลให้โมเลกุลของตัวทำละลายจึงสามารถแทรกเข้าไปเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของแป้งดัดแปรได้ เมื่อนำแป้งดัดแปรมาแขวนลอยในน้ำจะบวมตัวและแตกตัวที่อุณหภูมิห้องได้มากกว่าแป้งที่ไม่ดัดแปร นอกจากนั้นแล้วยังพบว่าเม็ดแป้งบางส่วนมีการเสียรูปร่างและแตกตัวอีกด้วย แสดงได้ดังรูปที่ 4.3 ค) ถึง ฉ)



รูปที่ 4. 13 ลักษณะของเม็ดแป้งมันสำปะหลังเมื่อแขวนลอยในน้ำ

เมื่อมองผ่านกล้องจุลทรรศน์ โดยที่

I คือ เม็ดแป้งที่ไม่เสียหาย (Intact granule) และ

D คือ เม็ดแป้งที่เสียรูป (Disrupted granule)

(ก) แป้งมันสำปะหลัง กำลังขยาย 500 เท่า

(ข) แป้งมันสำปะหลังจากสภาวะแรงด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์

กำลังขยาย 500 เท่า

(ค) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.011 กำลังขยาย 200 เท่า

(ง) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.016 กำลังขยาย 200 เท่า

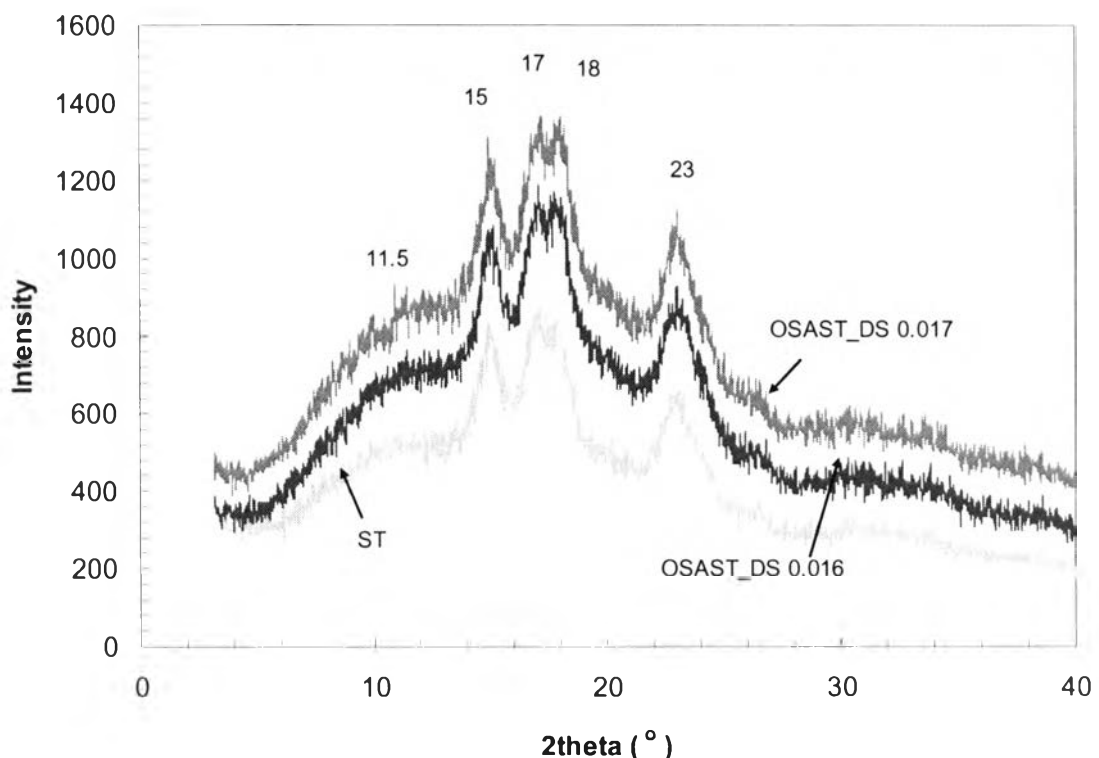
(จ) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.034 กำลังขยาย 200 เท่า

(ฉ) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.040 กำลังขยาย 200 เท่า

4.6 โครงสร้างผลึกของเม็ดแป้ง

ลักษณะผลึกของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต (OSAST) ได้ทำการศึกษาโดยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน เพื่อตรวจสอบว่าการเปลี่ยนแปลงลักษณะผลึกของแป้งหลังเกิดปฏิกิริยาทางเคมี จากผลการศึกษาในหัวข้อ 4.1 และรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่า แป้งมันสำปะหลังที่นำมาศึกษานั้นแสดงลักษณะของโครงผลึกชนิดเอ (A-type) โดยมีพีคสองเซต่าที่ 11.5, 15, 17, 18 และ 23 องศาตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะโครงผลึกของแป้งดัดแปร OSAST ที่ได้พบว่ามีพีคสองเซต่าที่เหมือนกันซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาที่ผ่านมา [5, 79]

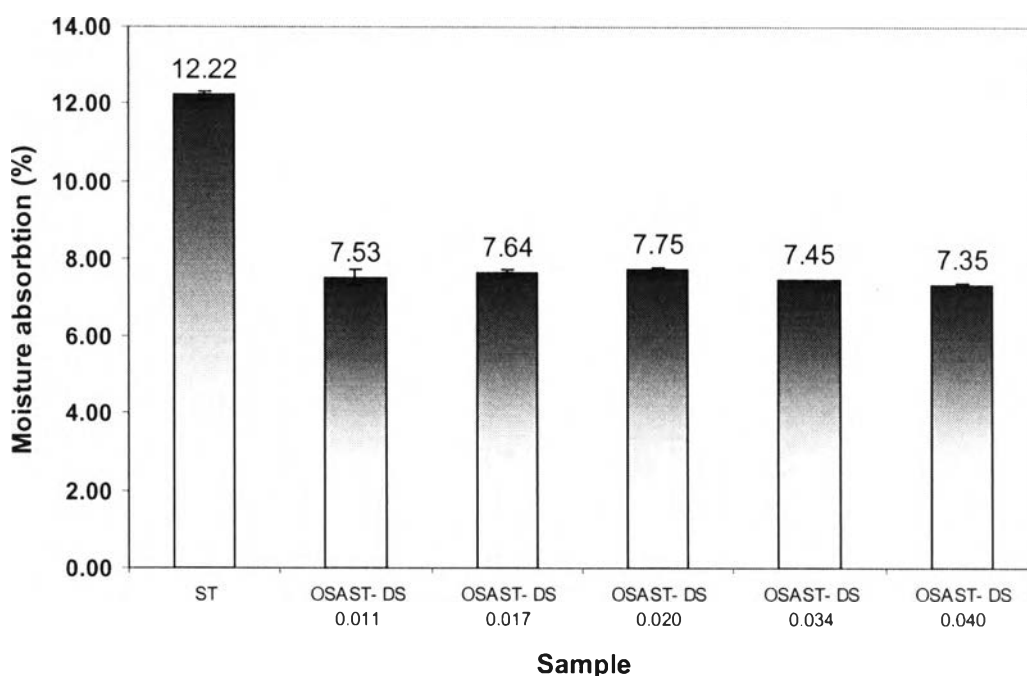
ทำให้สามารถสรุปได้ว่า ลักษณะผลึกยังคงไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อทำการดัดแปรแป้งด้วยปฏิกิริยาทางเคมีที่มีค่าระดับการแทนที่ 0.01-0.04 (แสดงเฉพาะแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.016 และ 0.017 ดังรูปที่ 4.14) จากการสังเกตนี้แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดเฉพาะบริเวณที่เป็นส่วนอลัดฐานเท่านั้นและไม่ได้ทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลในบริเวณผลึก รวมทั้งไม่ได้เปลี่ยนแปลงลักษณะผลึกของแป้งมันสำปะหลังด้วย สอดคล้องกับการศึกษาลักษณะผลึกของแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่ผ่านมา [5, 55 และ 80]



รูปที่ 4. 14 แพทเทิร์นของเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต

4.7 ปริมาณความชื้นของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต

โครงสร้างโดยทั่วไปของแป้งมันสำปะหลังมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่เป็นจำนวนมากซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ ดังนั้นแป้งมันสำปะหลังจึงมีค่าร้อยละปริมาณความชื้นสูงสุด คือ ร้อยละ 12.22 ส่วนแป้งออกทีนิลซัคซิเนตนั้น จากที่เคยมีหมู่ที่ชอบน้ำในสายโซ่โมเลกุลของแป้งคือหมู่ไฮดรอกซิล กลับถูกแทนที่ด้วยหมู่ออกทีนิลซัคซิเนตส่งผลให้ ความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ลดลงเมื่ออยู่ในบรรยากาศ เป็นผลให้สามารถในการดูดซึมความชื้นของแป้งดัดแปรมีค่าลดลงตามระดับการแทนที่ที่เพิ่มสูงขึ้น โดยที่ระดับการแทนที่ของหมู่ออกทีนิลซัคซิเนต ที่เพิ่มสูงขึ้นจาก 0.011 ถึง 0.04 นั้น ส่งผลให้ค่าร้อยละปริมาณความชื้นจะลดลงจากร้อยละ 7.75 ถึง 7.35 แสดงดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4. 15 ร้อยละปริมาณความชื้นของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต

4.8 สมบัติทางความร้อนของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต

ในงานวิจัยนี้ได้ตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนตโดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) เพื่อหาอุณหภูมิในการเกิดเจลลิตีไนซ์เซชัน (gelatinization temperature) โดยทดสอบภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

สมบัติทางความร้อนเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงที่บอกถึงพลังงานที่ต้องให้กับตัวอย่างในการเปลี่ยนสถานะ พลังงานที่ให้หรือรับไปเรียกว่า เอนทัลปี (Enthalpy, ΔH) อุณหภูมิที่ตัวอย่างเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะเรียกว่า onset temperature (T_o) ที่อุณหภูมินี้ตัวอย่างจะเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลง อุณหภูมิที่ให้พีคสูงสุดของการให้หรือรับพลังงาน เรียกว่า peak temperature

(Tp) และ อุณหภูมิสุดท้ายของกระบวนการเปลี่ยนแปลง คือ conclusion temperature (Tc) จากการทดลองพบว่า ในช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษานั้นแป้งเกิดเจลลิตไนเซชันโดยที่แป้งออกทีนิลซัคซิเนตมีอุณหภูมิการเกิดเจลลิตไนเซชันใกล้เคียงกับแป้งดิบ ดังแสดงในตารางที่ 4. 5 ส่วนเอนทัลปีของแป้งออกทีนิลซัคซิเนตมีค่าลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังทั้งนี้เนื่องด้วยระดับการแทนที่ของแป้งที่เพิ่มขึ้นทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลแป้งอ่อนแอลง ทำให้แป้งถูกทำลายได้ง่ายกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแป้งดิบซึ่งได้มีรายงาน [81, 83] พบว่าระดับการแทนที่สูงขึ้นในการตัดแปรด้วยการแทนที่ของกลุ่มไฮดรอกซิลโพรพิล (hydroxyl propyl group) และกลุ่มอะซิติก (acetyl group) ทำให้เอนทัลปีลดลงเช่นกัน

ตารางที่ 4. 5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต (OSAST) ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ

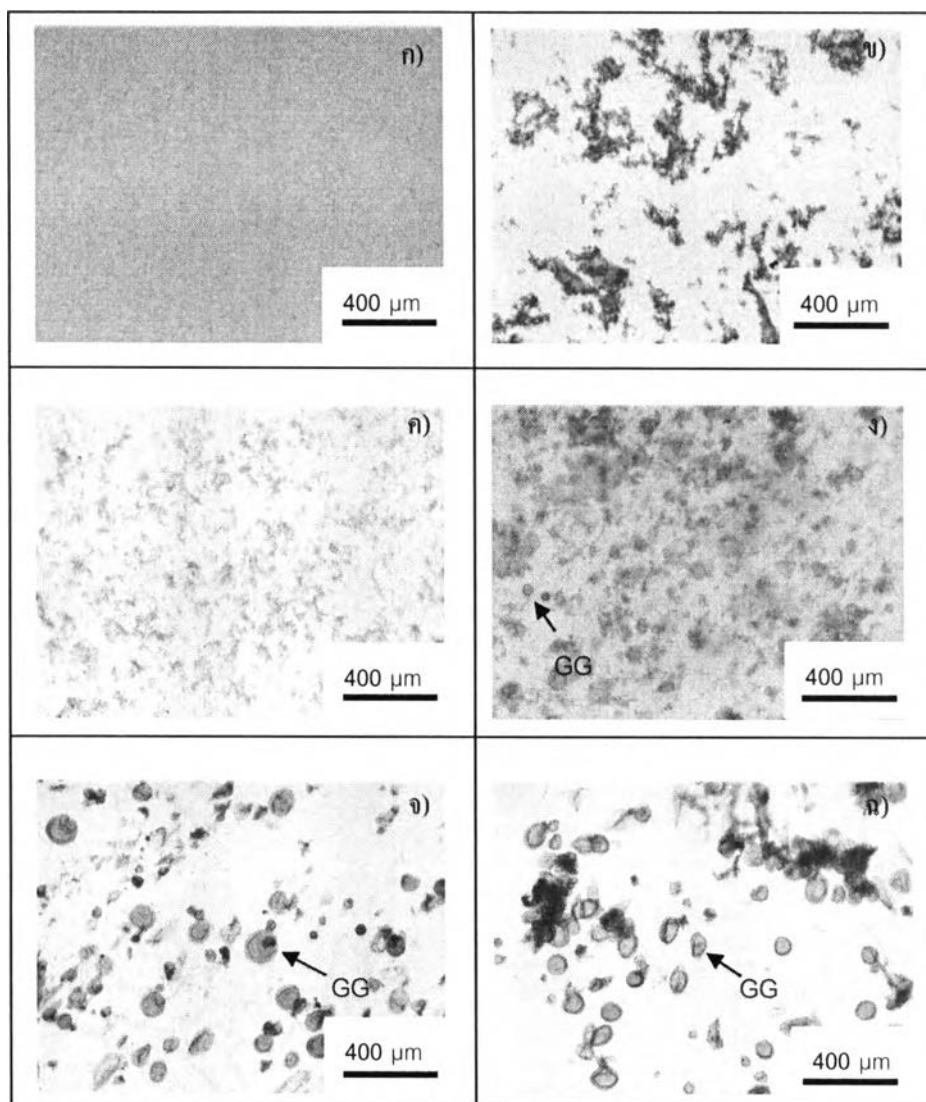
| ค่าระดับการแทนที่ (DS) | Endotherm | | | | |
|------------------------|-----------|------|------|----------|------------|
| | To | Tp | Tc | Integral | ΔH |
| | (°C) | | | (mJ) | (J/g) |
| 0.0000 | 63.5 | 69.2 | 76.9 | 23.9 | 3.1 |
| 0.0113 | 62.4 | 68.2 | 75.6 | 16.2 | 2.0 |
| 0.0161 | 62.2 | 67.8 | 74.9 | 24.9 | 3.0 |
| 0.0169 | 62.5 | 67.1 | 74.0 | 24.4 | 2.8 |
| 0.0200 | 63.4 | 68.7 | 76.8 | 20.4 | 2.5 |
| 0.0340 | 58.6 | 66.9 | 75.1 | 17.4 | 2.2 |
| 0.0400 | 59.3 | 66.5 | 75.0 | 16.9 | 2.2 |

หมายเหตุ : T_o , T_p , T_c และ ΔH คือ onset temperature, peak temperature, conclusion temperature และ เอนทัลปีจากกระบวนการเกิดเจลลิตไนเซชัน ตามลำดับ

4.9 ลักษณะการแตกตัวของแป้งมันสำปะหลัง และแป้งออกทีนิลซัคซิเนตหลังเกิดเจลลิตไนซ์สมบูรณ์โดยกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงโพลาไรซ์ (Polarized Light Optical Microscope, OM)

นำแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่มีค่าระดับการแทนที่ต่างๆมาทำการเตรียมสารแขวนลอยที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร จากนั้นต้มที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็น เมื่อนำไปส่องลักษณะของเม็ดแป้งหลังเกิดเจลลิตไนซ์แล้วโดยเทคนิค OM ด้วยแสงโพลาไรซ์ แสดงดังรูปที่ 4.16 จากการศึกษา พบว่า แป้งมันสำปะหลังที่ยังไม่

ผ่านการตัดแปรด้วยหมู่ไม่ชอบน้ำนั้น มีการแตกตัวสมบูรณ์ไม่พบเม็ดแป้งหรือส่วนของถุงหุ้มภายนอกของเม็ดแป้ง (granule remnant หรือ granule ghost) เมื่อใช้ขนาดกำลังขยายเป็น 50 เท่า แต่สำหรับแป้ง OSAST นั้น พบว่าเม็ดแป้งมีการแตกหักและเสียรูปร่างอีกทั้งยังไม่พบมอลดีสโครอส แสดงว่าเมื่อผ่านกระบวนการเจลาติไนเซชันแล้วโมเลกุลในเม็ดแป้งจะแตกตัวออกมาอย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามยังพบส่วนที่แตกออกของเม็ดแป้งที่เป็น granule กระจายตัว (รูปที่ 4. 16 ข-ค) ยิ่งไปกว่านั้นในสูตร OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่สูงเป็น 0.034 และ 0.04 พบว่า ถุงหุ้มภายนอกของเม็ดแป้งบางส่วนยังคงอยู่ แสดงดัง รูปที่ 4. 16 จ) และ ฉ) การที่ถุงหุ้มภายนอกของเม็ดแป้งยังคงอยู่หลังจากกระบวนการเจลาติไนเซชัน อาจเนื่องมาจากที่ค่าระดับการแทนที่สูง อาจเกิดการตัดแปรที่บริเวณรอบนอกของเม็ดแป้งที่เป็นถุงหุ้มด้วย ส่งผลให้ถุงหุ้มทนต่อการต้มได้ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 4. 16 ลักษณะของเม็ดแป้งมันสำปะหลังในน้ำและเม็ดแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่ระดับการแทนที่ 0.011-0.040 หลังจากต้มและเกิดเจลลิตีไนซ์สมบูรณ์แล้ว เมื่อส่องผ่านกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงที่กำลังขยาย 50 เท่า โดย

GG คือ อนุภาคมานนอก (granule ghost)

(ก) แป้งมันสำปะหลังในน้ำ

(ข) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.011

(ค) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.016

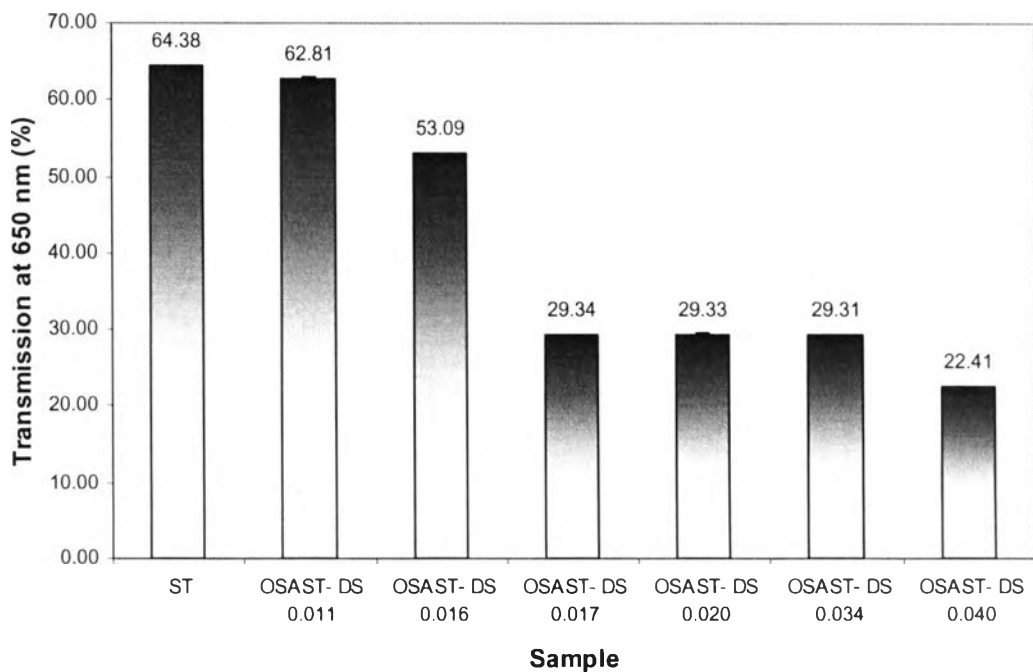
(ง) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.017

(จ) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.034

(ฉ) แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ระดับการแทนที่ 0.040

4.10 ความใสของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่เกิดเจลลาคติในเซชัน สมบูรณ์

โดยทั่วไปแล้วสามารถตรวจสอบค่าความใสของเจลแป้งมันสำปะหลังได้โดยการใช้เทคนิคการวัดความสามารถในการยอมให้แสงส่องผ่าน ที่ความยาวคลื่นในช่วงที่สายตาของคนมองเห็น (ร้อยละการยอมให้แสงส่องผ่าน, %T มีค่าเป็น 650 นาโนเมตร) จากผลการทดลองพบว่า แป้งมันสำปะหลังมีค่าร้อยละการยอมให้แสงส่องผ่านสูงสุด เนื่องจากโครงสร้างมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่เป็นจำนวนมากซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ จึงมีสมบัติชอบน้ำและจากการสังเกตด้วยเทคนิค OM ในหัวข้อที่ 4.9 (รูปที่ 4.16) พบว่า แป้งมันสำปะหลังเมื่อเกิดเจลลาคติในเซชันสมบูรณ์แล้ว เม็ดแป้งจะแตกตัวอย่างสมบูรณ์ไม่พบอนุภาคใดๆแขวนลอยอยู่ ส่วนแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่มีระดับการแทนที่ของหมู่ออกทีนิลซัคซิเนตที่เพิ่มสูงขึ้นนั้นค่าร้อยละการยอมให้แสงส่องผ่านลดลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่พบส่วนของเม็ดแป้งหรือภายนอกของเม็ดแป้งกระจายตัวอยู่ อีกทั้งในสายโซ่โมเลกุลของแป้งจากที่เคยมีหมู่ที่ชอบน้ำ คือ หมู่ไฮดรอกซิล ถูกแทนที่ด้วยหมู่ออกทีนิลซัคซิเนต ซึ่งเป็นหมู่ไม่ชอบน้ำ คือ มีสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิก ส่งผลให้ความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ลดลงจึงมีความไม่ชอบน้ำสูงขึ้น เมื่อเกิดเป็นเจลสมบูรณ์จึงมีค่าร้อยละการยอมให้แสงส่องผ่านลดลงตามระดับการแทนที่ที่เพิ่มสูงขึ้น ดังรูปที่ 4.17 ยิ่งไปกว่านั้นการที่มีส่วนของถุงหุ้มเม็ดแป้ง แขวนลอยอยู่ในแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.034 และ 0.04 อาจส่งผลให้ค่าความใสของแป้งดัดแปรดังกล่าวมีค่าลดลงด้วย



รูปที่ 4.17 ความสามารถในการให้แสงส่องผ่านของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่เกิดเจลแล้วในน้ำที่ระดับการแทนที่ต่างๆ

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาก่อนหน้านี้ [5, 83 และ 84] พบว่า ระดับการแทนที่ที่เพิ่มสูงขึ้น (ไม่เกิน 0.020) ในการดัดแปรแป้งข้าว แป้งข้าวโพด และ แป้ง amaranth นั้นทำให้ค่าร้อยละการยอมให้แสงส่องผ่านเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากการมีหมู่คาร์บอกซิลในโมเลกุลยังช่วยเก็บกักโมเลกุลของน้ำไว้จากการเกิดพันธะไฮโดรเจนและการทำปฏิกิริยาแทนที่ด้วย OSA นั้นทำให้ไปขัดขวางการจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบในโมเลกุลของแป้งทำให้แป้งดัดแปรมีความใสเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ค่าความใสที่ทดสอบได้ของการศึกษานี้แตกต่างจากการศึกษาก่อนหน้านี้ อาจเนื่องมาจากสารเคมีสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับแป้งเหล่านั้นได้ง่ายเพราะแป้งดังกล่าวมีขนาดเม็ดแป้งที่เล็กและมีลักษณะสัณฐานวิทยาที่แตกต่างจากแป้งมันสำปะหลัง

4.11 การศึกษาผลของความมีขั้วของสารละลายต่อค่าความหนืดเริ่มต้น (low-shear viscosity) ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่เกิดเจลลิตในเซชันสมบูรณ์

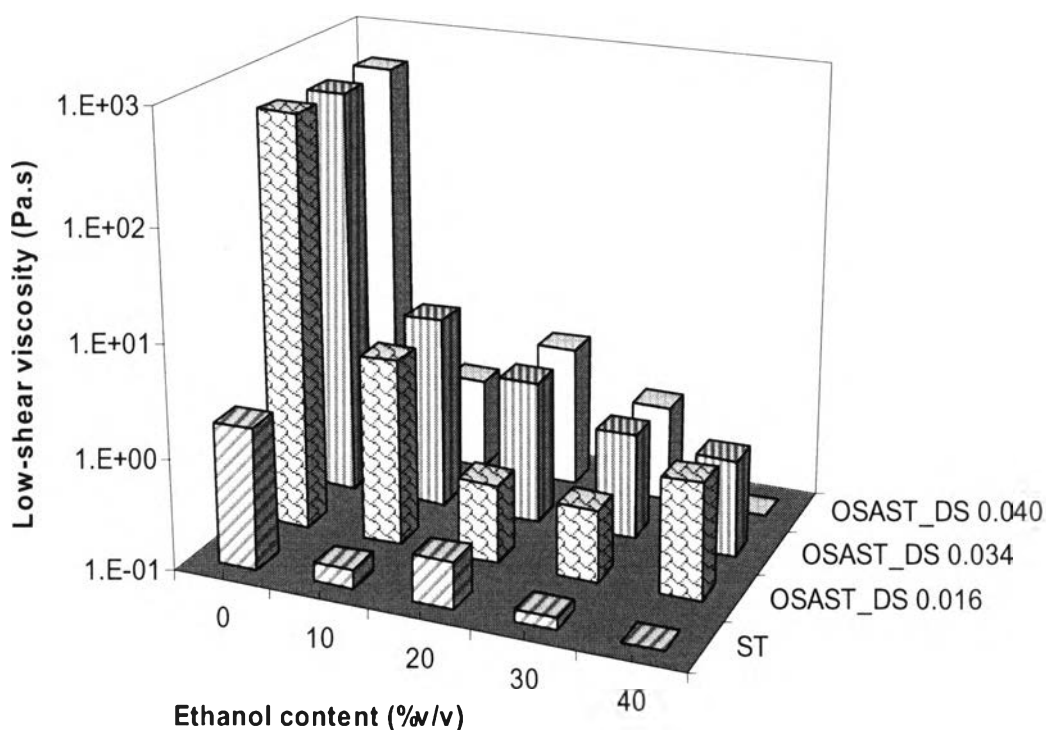
เมื่อแป้งออกทีนิลซัคซิเนตเป็นแป้งที่ถูกดัดแปรด้วยหมู่ OSA ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นไฮโดรคาร์บอนอยู่ ดังนั้นความมีขั้วของสารละลายอาจส่งผลต่อความสามารถในการละลายซึ่งสามารถใช้ค่าความหนืดเป็นตัวทดสอบได้ ในการศึกษานี้ได้ปรับความมีขั้วของสารละลายโดยการใช้อีทานอลในปริมาณตั้งแต่ร้อยละ 0 ถึง 40 โดยปริมาตรต่อปริมาตรในน้ำปราศจากไอออน แล้วทำการเติมลงไปแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่เกิดเจลลิตในเซชันสมบูรณ์แล้ว ซึ่งสัดส่วนที่ทำการเติมน้ำและเอทานอลลงไปนั้นเพื่อปรับให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายของแป้งอยู่ที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรในน้ำปราศจากไอออนที่เติมเอทานอลแล้วแสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ตารางแสดงการเติมน้ำและเอทานอลเพื่อเตรียมแป้งที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5

| น้ำหนักแป้ง (กรัม) | น้ำ (มล.) | เอทานอล (มล.) |
|--------------------|-----------|---------------|
| 5 | 100 | - |
| 5 | 90 | 10 |
| 5 | 80 | 20 |
| 5 | 70 | 30 |
| 5 | 60 | 40 |

พบว่า ในสารละลายของแป้งมันสำปะหลังนั้นมีค่าความหนืดเริ่มต้นไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากน้ำ เอทานอลและหมู่ไฮดรอกซิลในแป้งนั้นสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกันได้ แต่เมื่อ

มีปริมาณเอทานอลสูงระดับหนึ่งคือที่ร้อยละ 20 พบว่าสารละลายแบ่งมีสีขาวขุ่นและมีความหนืดลดลงซึ่งอาจเป็นผลมาจากเกิดการแยกวัฏภาค ส่วนในแบ่งออกที่นิลซัทซิเนตนั้น มีส่วนของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนมาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลอยู่บางตำแหน่ง (มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับระดับการแทนที่) เมื่อมีเอทานอลที่มีความเป็นไฮโดรโฟบิกมากกว่าน้ำอยู่ในระบบ จะทำให้สารละลายมีค่าความหนืดเริ่มต้นลดลง อันเนื่องมาจากการเข้ากันได้ดีขึ้นระหว่างหมู่ไฮโดรโฟบิกในเอทานอลและหมู่ไม่ชอบน้ำของสายโซ่อัลคิลในแบ่งตัดแปรในสารละลายผสมระหว่างน้ำและเอทานอล แต่เมื่อสารละลายมีเอทานอลอยู่ร้อยละ 30-40 จะพบการแยกวัฏภาค โดยมีอนุภาคขาวขุ่นแขวนลอยอยู่ ส่งผลให้ค่าความหนืดค่อยๆเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากอนุภาคที่แขวนลอยนั้นอาจมีขนาดใหญ่เพียงพอที่จะขัดขวางการไหลของสารละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.18



รูปที่ 4.18 ผลของปริมาณสารละลายอินทรีย์ต่อค่าความหนืดเริ่มต้นของแบ่งมันสำปะหลังและแบ่งออกที่นิลซัทซิเนตที่ระดับการแทนที่ต่างๆโดยค่าที่แสดงเป็นความหนืดที่อัตราเฉือนในช่วง 0.01-10 ต่อวินาที

จากผลการศึกษาที่ได้ในครั้งนี้เป็นที่ยืนยันว่า OSAST ที่เตรียมได้นั้นมีความไม่ชอบน้ำหรือมีความเป็นไฮโดรโฟบิกอยู่

4.12 สมบัติเชิงวิทยาการกระแสของแป้งต้มสุกในน้ำ

การเตรียมแป้งเพื่อใช้ในสูตรสารเคลือบนั้นจะทำโดยการนำแป้งมาต้มที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส โดยหลังจากทำการต้มแล้ว เม็ดแป้งจะอยู่ในรูปของสายโซ่พอลิเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำ ที่อาจมีส่วนของเม็ดแป้งหรือถุงภายนอกของเม็ดแป้งกระจายตัวอยู่ ดังนั้นจะต้องทำการศึกษสมบัติของแป้งต้มสุก ที่ความเข้มข้นต่างๆและเมื่อนำไปเป็นสารปรับสมบัติเชิงวิทยาการ

4.12.1 สมบัติทิกโซทรอปี้ของแป้งมันสำปะหลัง และ แป้งออกทีนิลซัคซินเนตที่เกิดเจลาติโนเซชันสมบูรณ์ ที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ในตัวกลางที่เป็นน้ำ

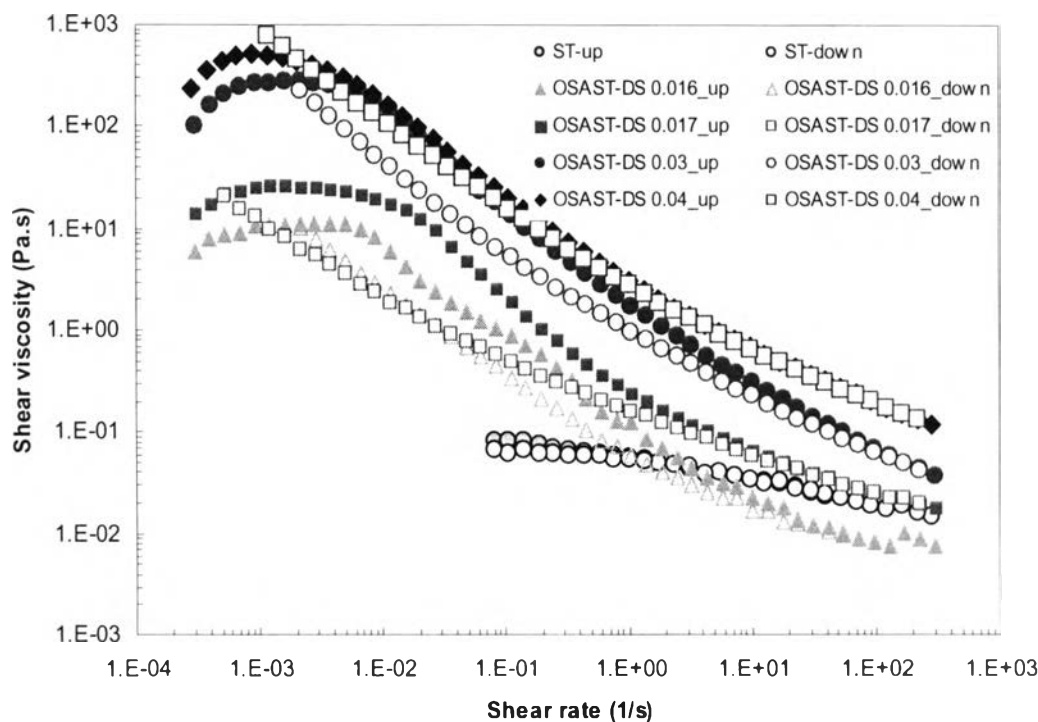
แป้งมันสำปะหลังและแป้ง OSAST ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 1 เมื่อผ่านการเกิดเจลาติโนเซชันที่สมบูรณ์มาแล้ว จากการศึกษาผลในข้อ 4.8 ยังพบว่ามีส่วนของเม็ดแป้งที่แตกตัวหรืออาจพบถุงหุ้มภายนอกแป้งแขวนลอยอยู่ แต่อย่างไรก็ตามแป้ง OSAST ต้มสุกนั้นยังแสดงคุณลักษณะเฉพาะของการมีหมู่ไฮโดรโฟบิกอยู่ ดังที่แสดงผลในหัวข้อ 4.11 ดังนั้นจึงได้นำแป้ง OSAST ดังกล่าวที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.011, 0.016, 0.017, 0.020, 0.034 และ 0.040 ตามลำดับมาศึกษาสมบัติเชิงวิทยาการ แสดงในรูปที่ 4. 19 ซึ่งพบว่าแป้ง OSAST ทุกค่าระดับการแทนที่นั้น มีค่าความหนืดสูงกว่าแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปร ในช่วงอัตราเจือปนต่ำ

การเพิ่มขึ้นของความหนืดสำหรับแป้ง OSAST นั้นอาจเกิดจาก 3 สาเหตุที่เป็นไปได้ คือ สาเหตุแรกนั้น เกิดจากการรวมตัวเชิงปริมาตรที่เพิ่มสูงขึ้นของ OSAST [8, 55] สาเหตุต่อมา คือ การเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไม่ชอบน้ำ [85, 86 และ 87] และสาเหตุสุดท้าย คือ การเกิด amylose-OA inclusion complex [85] เมื่อทำการศึกษาสมบัติเชิงวิทยาการของตัวอย่างแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซินเนตต้มสุกที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรในน้ำ พบว่า แป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการตัดแปรจะแสดงสมบัติดังเช่นสารละลายพอลิเมอร์โดยทั่วไป [88] คือ มีความหนืดคงที่ที่อัตราเจือปนต่ำกว่า 1 ต่อวินาที และแสดงสมบัติแบบแรงเฉือนลดเมื่ออัตราเจือปนมากกว่า 1 ต่อวินาที ในขณะที่ OSAST แสดงสมบัติแรงเฉือนลดอย่างชัดเจนและมีพฤติกรรมแบบทิกโซทรอปี้ (ความหนืดช่วงลดอัตราเจือปนมีค่าต่ำกว่าความหนืดช่วงเพิ่มอัตราเจือปน) โดยแป้งมันสำปะหลังที่มีค่าระดับการแทนที่สูงมักมีโอกาที่จะเกิดการเกาะเกี่ยวพันกันที่มากขึ้น เนื่องจากสายโซ่อัลคิลที่มาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลของแป้ง นอกจากนั้นแล้วหมู่ไม่ชอบน้ำดังกล่าวเกิดการเชื่อมต่องานเป็นโครงสร้างสามมิติแบบไม่ถาวรซึ่งเป็นพฤติกรรมของพอลิเมอร์ที่เรียกว่า "แอสโซซิเอทีฟพอลิเมอร์" [57] แป้งตัดแปร OSAST เหล่านี้จึงมีความหนืดสูงในช่วงอัตราเจือปนต่ำและแสดงพฤติกรรมการไหลแบบแรงเฉือนลดอย่างเด่นชัดและมี

พฤติกรรมแบบทิกโซทรอปี้ ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้ทำให้ค่าความหนืดเริ่มต้นของแป้งดัดแปร OSAST ที่มีระดับการแทนที่สูงสุดเป็น 0.04 จึงมีค่าความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำ (0.0001-0.1 ต่อ วินาที) สูงที่สุดตามด้วยสูตรที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.03, 0.017, และ 0.016 ตามลำดับ

อย่างไรก็ตามการที่มีส่วนของเม็ดแป้งที่แตกตัวและถุงหุ้มเม็ดแป้งที่แขวนลอยอยู่อาจส่งผลต่อพฤติกรรมการไหลด้วยเช่นกัน เมื่อพิจารณาถึงค่าความหนืดที่อัตราเฉือนสูง (> 100 ต่อ วินาที) ซึ่งเป็นช่วงที่ผลของไฮโดรไดนามิกส์ (hydrodynamic effect) โดดเด่นกว่าอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค (particle-particle interaction) และอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคกับตัวกลาง (particle-medium) ซึ่งการที่พบถุงหุ้มภายนอกเม็ดแป้งในสารละลายของแป้งเจลาตินโนส OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.03 และ 0.04 พบว่า ส่งผลให้ค่าความหนืดในช่วงดังกล่าวสูงกว่าแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรและ OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ 0.016 และ 0.017 ซึ่งพบเพียงส่วนของเม็ดแป้งที่แตกตัว อาจเป็นผลมาจากการต้านทานการไหลของถุงหุ้มภายนอกเม็ดแป้ง

เมื่อคำนวณพื้นที่ใต้กราฟระหว่างความหนืดที่เกิดจากการเพิ่มอัตราเฉือนและความหนืดที่ได้จากการลดอัตราเฉือน ซึ่งเป็นค่าบ่งถึงระดับการมีพฤติกรรมทิกโซทรอปี้ของวัสดุ พบว่า แป้ง OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.016, 0.017, 0.034 และ 0.040 มีพื้นที่เท่ากับ 0.071, 18.10, 8.91 และ 1.72 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานใดกล่าวถึงผลของค่าระดับการแทนที่ของ OSA ต่อพฤติกรรมแบบทิกโซทรอปี้



รูปที่ 4. 19 สมบัติทิกโซทรอปี้ของแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ในตัวกลางที่เป็นน้ำ

4.13 สมบัติเชิงวิทยาการกระแสของแป้งเจลงในสารอิมัลชันอะคริลิกสไตรีนิกพอลิเมอร์ร่วม (Acrylic styrene copolymer emulsion/dispersion, ASD) ที่เติมแป้งเจเป็นสารดัดแปรสมบัติเชิงวิทยาการกระแสที่อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD เป็น 0.02: 100 โดยน้ำหนักแห้ง

ศึกษาสมบัติเชิงวิทยาการกระแสทั้งสมบัติเชิงวิสโคอิลาสติกและพฤติกรรมที่เกี่ยวข้องกับการไหลต่างๆที่อัตราส่วนของ ASD ต่อ OSAST โดยน้ำหนักแห้งเป็น 100:0.02 โดยเลือกใช้แป้ง OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.011, 0.02, 0.03 และ 0.04 ตามลำดับ

4.13.1 สมบัติเชิงวิสโคอิลาสติก

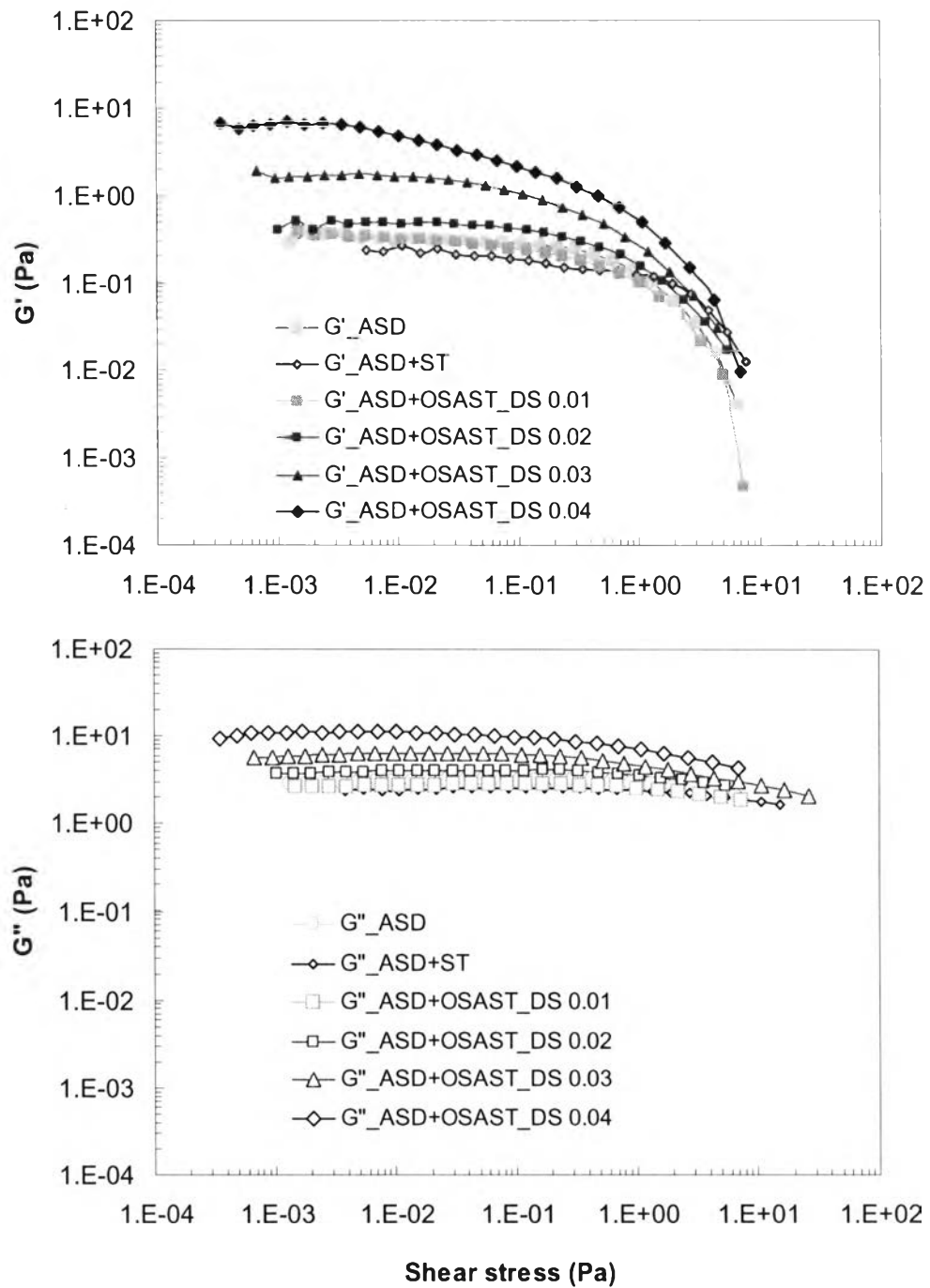
สมบัติเชิงวิสโคอิลาสติกเกี่ยวเนื่องโดยตรงกับลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในระบบและยังสามารถอธิบายถึงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งจากภายในและภายนอกโมเลกุลของแป้งกับอนุภาคของอิมัลชันในสูตรสารเคลือบได้ [57] โดยอาศัยสมบัติที่ขึ้นอยู่กับเวลาและความถี่ของวัสดุที่แสดงพฤติกรรมวิสโคอิลาสติก สมบัติดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับระดับและช่วงระยะเวลาที่ทำให้เกิดการเสียรูปร่างแบบไดนามิกส์แล้ววัดการตอบสนองออกมา เนื่องจากตัวแปรทางวิสโคอิลาสติกนั้นอยู่ในรูปของจำนวนเชิงซ้อนที่ประกอบด้วยส่วนที่เป็น วิสคัสแทนด้วย มอดุลัสสูญเสีย (G'') แสดงสมบัติคล้ายของไหลและอิลาสติก แทนด้วยมอดุลัสสะสม (G') แสดงสมบัติคล้ายของแข็ง

สารเคลือบนั้นเมื่อให้แรงกระทำแบบไดนามิกส์มักมีค่า $G'' > G'$ ส่งผลให้เกิดการไหลให้ได้ระดับที่ดี ในขณะที่บางสูตรมีอันตรกิริยาระหว่างอนุภาค (interparticular interaction) สูงอาจเกิดการตัดกัน (cross over) ระหว่างค่า G'' และ G' ซึ่งจุดที่มีการตัดกันนั้นหากเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่สังเกตนานหรือความถี่เชิงมุมต่ำแสดงว่ามีอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคภายในระบบมาก ที่จุดนี้เป็นต้นไปค่า $G' > G''$ สมบัติแบบคล้ายของแข็งจะเด่นกว่า ซึ่งในบางกรณีนั้น $G'' \gg G'$ แสดงว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคมาก จึงเกิดพฤติกรรมแบบอิลาสติกอย่างสูง ซึ่งการมีค่าอิลาสติกสูงจึงทำให้มีค่าความเค้น ณ จุดคราก (yield stress) ซึ่งดีสำหรับการป้องกันการจับตัวกันของอนุภาคในสารเคลือบและเสถียรภาพในการเก็บ แต่ทั้งนี้ก็จะทำให้สมบัติทางการไหลให้ได้ระดับมีค่าลดลงด้วย [57] สำหรับสารเคลือบแบบเลเท็กซ์นั้นมักมีปัญหาเกี่ยวกับความเงา การไหลให้ได้ระดับ การกระเด็นและการเกิดรอยแปร่งเมื่อเปรียบเทียบกับสารเคลือบฐานตัวทำละลายอินทรีย์ [89] ดังนั้นจึงมีการเติมสารดัดแปรสมบัติเชิงวิทยาการกระแสลงไปเพื่อช่วยแก้ไขสมบัติบางประการเหล่านี้ โดยสูตรสารเคลือบใสของ Kasner, 2001 [57] ที่ใช้สารดัดแปรสมบัติเชิงรีโอโลยีเป็น HMHEC ในระบบ Acrylic styrene copolymer emulsion/dispersion, ASD นั้น พบว่ากราฟ double-log-plot ระหว่างค่าความถี่เชิงมุมและค่ามอดุลัสนั้นจะเกิดจุดตัดที่ $G'' = G'$ มีค่าประมาณ 150

ปาสคาล ที่ความถี่ 20 เรเดียนต่อวินาที เมื่อเติม HMHEC ที่อัตราส่วน 0.2 : 100 โดยน้ำหนักแห้ง ของ ASD

4.13.1.1 การทดสอบ Amplitude sweep หรือ stress sweep

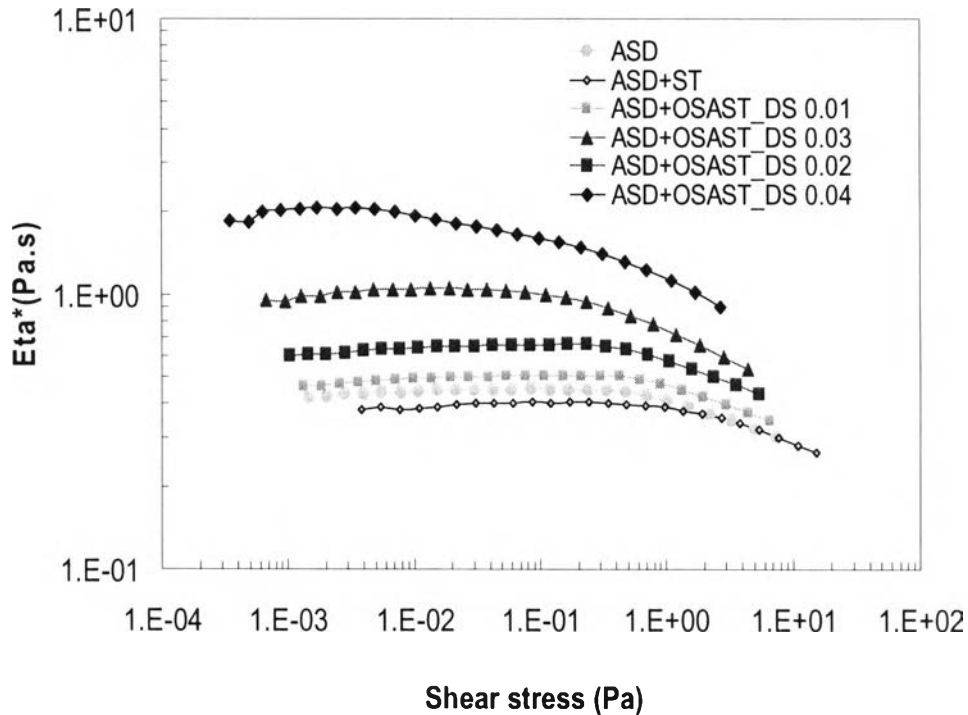
ทำการทดสอบเพื่อหาช่วงที่มีความเป็นเส้นตรง (LVE) ของค่ามอดุลัส (G' , G'') ที่ความถี่คงที่ในช่วง 0.01-0.1 เรเดียนต่อวินาที ตลอดช่วงความเค้นเฉือนที่สนใจตั้งแต่ 0.0001-10 ปาสคาล สารอะคริลิกสไตรีนพอลิเมอร์ร่วมที่มีปริมาณของแข็งเป็นร้อยละ 50 นี้ มีค่า G'' สูงกว่า G' ตลอดค่าความเค้นเฉือนที่ทดสอบ นั่นคือการมีสมบัติแบบคล้ายของเหลว ยิ่งไปกว่านี้ค่า G' มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับค่าความเค้นเฉือนที่ทดสอบ ขณะที่ค่า G'' จะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อมีค่าความเค้นมากกว่า 10 ปาสคาล พฤติกรรมดังกล่าวสอดคล้องกับพฤติกรรมเชิงวิหยากระแสของสารแขวนลอยโดยทั่วไป [90, 91] ที่จะแสดงสมบัติแบบ non-linearity ที่ค่าความเค้นเฉือนสูง และเมื่อเติมแป้งเจล OSAST ที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ที่อัตราส่วนของแป้งต่ออะคริลิกโดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.02: 100 ลงไปในระบบของ ASD พบว่า แป้งเจล OSAST ที่เติมลงไปนั้นส่งผลให้ระบบมีค่ามอดุลัสที่สูงขึ้นและพบว่า สูตรที่ใช้ OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.011, 0.020, 0.03 และ 0.04 มีค่ามอดุลัสที่สูงขึ้นตามลำดับ และมีค่ามอดุลัสสูญเสียมากกว่ามอดุลัสสะสม ($G'' > G'$) ตลอดค่าความเค้นที่ทดสอบ นอกจากนี้ยังพบว่า ค่าความเค้นที่ค่า G' ลดลงอย่างรวดเร็วนั้นมีค่าลดลงตามค่าระดับการแทนที่ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่า ลดลงจาก 0.0426, 0.0421, 0.0065 และ 0.0034 ปาสคาล เมื่อค่าระดับการแทนที่เพิ่มขึ้นจาก 0.011, 0.020, 0.03 และ 0.04 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเติมแป้งเจลที่มีค่าระดับการแทนที่สูงจะส่งผลให้ระบบของ ASD แสดงสมบัติแบบ non-linearity ที่ค่าความเค้นต่ำหรือกล่าวได้ว่ามีช่วง LVE สั้นลง ดังรูปที่ 4. 20



รูปที่ 4. 20 ค่ามอดุลัสที่เป็นฟังก์ชันของความเค้นของสารเคลือบใสเมื่อใช้ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแป้งต่อ ASD ต่อ โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.02:100) เมื่อ ก) ค่ามอดุลัสสะสม (G') และ ข) ค่ามอดุลัสสูญเสีย (G'')

เมื่อพิจารณาค่าความหนืดเชิงซ้อน (complex viscosity, η^*) ในช่วง LVE พบว่า แป้งที่มีระดับการดัดแปรที่สูงขึ้นจาก 0.011, 0.020, 0.03 และ 0.04 มีค่าความหนืดเชิงซ้อนสูงสุดเพิ่ม

สูงขึ้นจาก 0.4, 0.6, 0.7 และ 2.0 ปาสคาลวินาทีตามลำดับ ขณะที่การเติมแป้งที่ไม่ผ่านการตัดแปร นั้นส่งผลให้สารเคลือบใสมีความหนืดต่ำลงเล็กน้อยดังรูปที่ 4.21

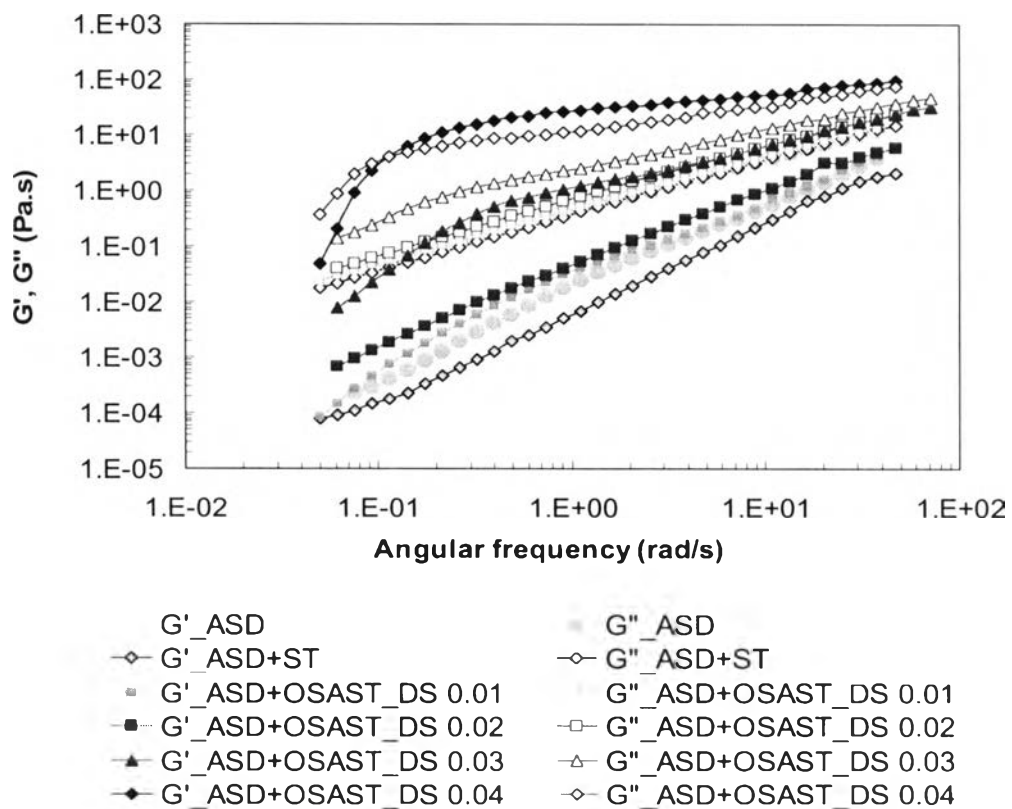


รูปที่ 4. 21 ค่าความหนืดเชิงซ้อนที่เป็นฟังก์ชันของความเค้นของสูตรสารเคลือบใสมือใช้ แป้งมันสำปะหลัง และ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของ แป้งต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.02: 100)

4.13.1.2 การทดสอบ Frequency sweep

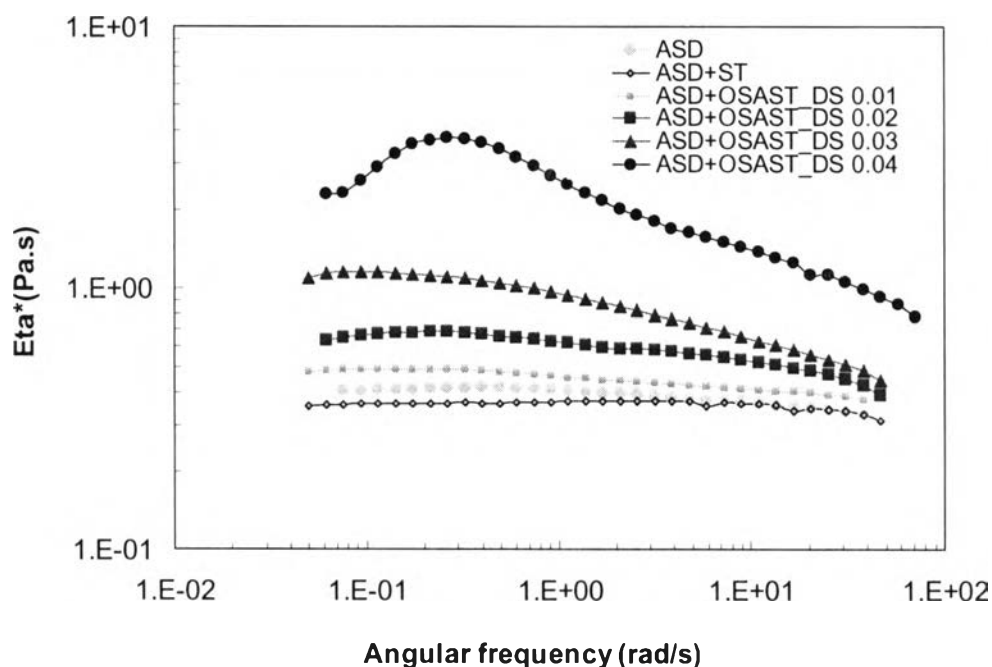
นำสูตรสารเคลือบใสของแป้ง OSAST และสารอิมัลชันของอะคริลิกสไตรีนพอลิเมอร์รวม (ASD) ที่อัตราส่วน 0.02: 100 โดยน้ำหนักแห้ง มาทำการทดสอบสมบัติที่ขึ้นกับความถี่โดยศึกษา มอดูลัสที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเพิ่มความถี่เชิงมุมจาก 0.05 -100 เรเดียนต่อวินาที (rad/s) และค่า ความเค้นคงที่ที่กระทำต่อสารตัวอย่างนั้นอยู่ในช่วง LVE โดยพบว่า ASD ที่ไม่มีการเติมแป้งนั้นมี ค่า $G'' > G'$ ตลอดช่วงความถี่เชิงมุม ซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมแบบคล้ายของเหลว ขณะที่เมื่อเติมแป้ง ที่ไม่ผ่านการตัดแปรเข้าไปในระบบ พบว่า ส่งผลให้สูตรสารเคลือบใสมีค่ามอดูลัสต่ำลง และยังมี ค่า $G'' > G'$ ตลอดช่วงความถี่เชิงมุม อันเนื่องมาจากการที่มีโมเลกุลแป้งอยู่ในตัวกลาง (medium) นั้นอาจส่งผลให้อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคของ ASD ลดลง อีกทั้งแป้งที่ความเข้มข้นร้อยละ 1 นั้น ยังมีความหนืดต่ำอีกด้วย สำหรับแป้ง OSAST นั้น พบว่า แป้ง OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ สูงขึ้นจะทำให้ค่า G' และ G'' ของสูตรสารเคลือบใสสูงขึ้นตามลำดับ โดยเฉพาะแป้ง OSAST ที่มี ค่าระดับการแทนที่ 0.03 และ 0.04 ที่ส่งผลให้ค่า G' ของสูตรสารเคลือบใสสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

และแปง OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ 0.04 นั้นมีค่า $G' > G''$ เมื่อความถี่เชิงมุมมากกว่า 0.1 เรเดียนต่อวินาที ดังรูปที่ 4.22 นั้นแสดงให้เห็นว่า การมีหมู่แทนที่อัลคิลนั้นส่งผลให้เกิดอันตรกิริยากับอนุภาคของ ASD จึงทำให้ค่า G' มีค่าสูงขึ้น ในการที่ในสูตรที่ค่าระดับการแทนที่ยังไม่สูงมากนัก ($DS = 0.011$ และ 0.020) นั้นพบว่าค่า $G'' > G'$ อาจเป็นผลมาจากสายโซ่อัลคิลที่แทนที่หมู่ไฮดรอกซิลยังมีจำนวนไม่มากนักจึงเกิดการเกาะเกี่ยวกับอนุภาคของ ASD และระหว่างโมเลกุลไม่มากนักจึงยังสามารถเลื่อนไหลได้ตลอดช่วงความถี่เชิงมุมที่สังเกต แต่สำหรับสูตรที่มีค่าระดับการแทนที่สูง คือ 0.04 นั้นการพบว่า ค่า $G' > G''$ นั้นอาจเกิดจากเกิดอันตรกิริยาของหมู่แทนที่ส่งผลให้เกิดโครงสร้างร่างแหระหว่างโมเลกุลของแปงเองและระหว่างอนุภาคของ ASD หรืออาจมีส่วนของถุงหุ้มภายนอกเม็ดแปงร่วมด้วย เมื่อวิเคราะห์ถึงการใช้งานแล้วหากนำสูตรสารเคลือบดังกล่าวมาทำการเคลือบบนพื้นผิวของวัสดุ สูตร OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่สูงอาจมีค่าความแข็งแรงที่สูง แต่อาจทำให้เกิดรอยแปรงอันเนื่องมาจากค่ามอดุลัสที่สูงจนเกินไป จึงอาจหันมาเลือกใช้ OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ที่ต่ำกว่า เพื่อให้ได้ฟิล์มสารเคลือบที่มีสมบัติที่เหมาะสมในการใช้งาน



รูปที่ 4. 22 ค่ามอดุลัสที่เป็นฟังก์ชันของความถี่เชิงมุมของสูตรสารเคลือบใสเมื่อใช้แปงมันสำปะหลังและ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแปง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.02:100)

เมื่อพิจารณาค่าความหนืดเชิงซ้อน (complex viscosity, Eta^*) เมื่อความถี่เชิงมุมเพิ่มขึ้นสูงขึ้น พบว่า สูตรสารเคลือบสีที่ประกอบด้วยแป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปรนั้นมีค่าความหนืดเชิงซ้อนต่ำกว่าทุกระบบโดยมีพฤติกรรมแบบนิวโทเนียนตลอดช่วงความถี่เชิงมุมจาก 0.01 ถึง 100 เรเดียนต่อวินาที ขณะที่ ASD นั้นมีพฤติกรรมแบบนิวโทเนียนโดยมีความหนืดคงที่ที่ 0.4 ปาสคาลวินาที ในช่วงความถี่เชิงมุมน้อยกว่า 10 เรเดียนต่อวินาที ส่วนแป้ง OSAST นั้นเมื่อพิจารณา frequency dependent behavior ของสารเคลือบแล้วพบว่า ทุกสารเคลือบที่เติม OSAST แสดงพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลด ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อระดับการแทนที่เป็น 0.04 จะเกิดพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดหลังจากค่าสูงสุด โดยมีความหนืดเชิงซ้อนที่สูงสุดเป็น 3.77 ปาสคาลวินาที ดังรูปที่ 4.23



รูปที่ 4. 23 ค่าความหนืดเชิงซ้อนที่เป็นฟังก์ชันของความถี่เชิงมุมของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังและ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแป้งต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.02: 100)

ผลการทดสอบ frequency sweep ที่ค่าความเค้นเฉือนเป็น 0.1 ปาสคาล ซึ่งอยู่ในช่วง LVE นั้น แสดงให้เห็นว่า การเติม OSAST ส่งผลให้ความเป็น solid-like สูงขึ้นและพบพฤติกรรมแบบคล้ายเจล (gel-like behavior) ในสูตรที่มีค่าระดับการแทนที่สูง (0.04) ตลอดจนแสดงสมบัติการขึ้นอยู่กับความถี่เชิงมุม (Angular-frequency dependent) ของค่าความหนืดเชิงซ้อน แสดงให้เห็นว่าระบบเกิดอันตรกิริยาที่ส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวแบบโครงสร้างร่างแหแบบ

ชั่วคราว (temporary network) เมื่ออยู่ในสถานะที่ถูกกระทบกระเทือนน้อย (near-queiscent state)

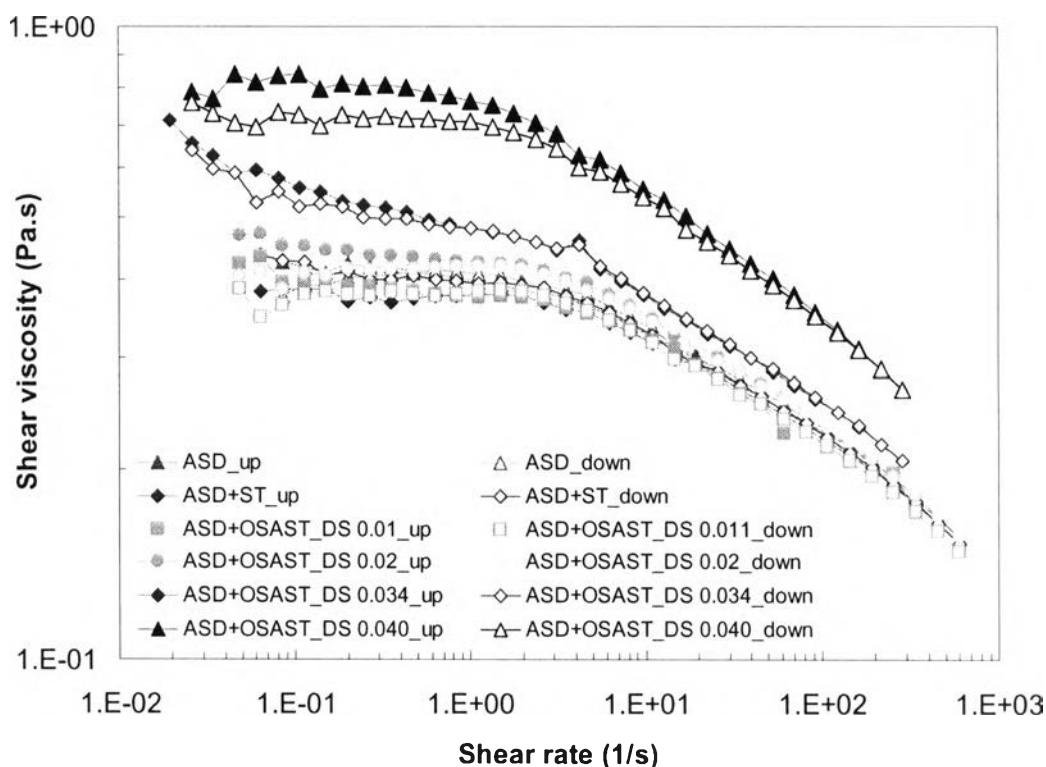
4.13.2 พฤติกรรมการไหล

ศึกษาพฤติกรรมการไหลของสูตรสารเคลือบสีที่มีแป้ง OSAST โดยการให้แรงเฉือนหรืออัตราเฉือนที่เพิ่มมากขึ้นแล้ววัดการตอบสนองของระบบเป็นค่าความต้านทานการไหลหรือค่าความหนืด โดยศึกษาแบบเพิ่มอัตราเฉือนแล้วค่อยๆลดอัตราเฉือนเพื่อดูการสูญเสียโครงสร้างและการรวมตัวกลับมาใหม่ภายใต้อัตราเฉือนที่สนใจจาก 0.01 ถึง 600 ต่อวินาที

โดยทั่วไปแล้วสูตรสารเคลือบที่ดีต้องมีความหนืดสูงประมาณ 1-3 ปาสคาลวินาทีที่อัตราเฉือนต่ำ (0.01-10 ต่อวินาที) [92] เพื่อป้องกันการจับตัวกันและความไม่เสถียรของอนุภาคภายในสูตรสารเคลือบขณะเก็บและขนส่ง [57] ในทางตรงกันข้ามนั้นสารเคลือบจะต้องมีความหนืดที่ต่ำลงสอดคล้องกับอัตราเฉือนที่ใช้งานอีกด้วย เช่น หากต้องการใช้งานสำหรับการพ่น ค่าความหนืดที่อัตราเฉือนสูง (1000-10000 ต่อวินาที) ควรมีค่าประมาณ 0.02-0.03 ปาสคาลวินาที เป็นต้น [92]

4.13.2.1 การทดสอบแบบ Steady rate sweep test และ ทิกโซทรอปี

นำแป้งมันสำปะหลังและแป้งออกทีนิลซัคซิเนต ที่เกิดเจลลาคีโนเซชันสมบูรณ์ เดิมลงในสารอีพอกซีอะคริลิกสไตรีนพอลิเมอร์รวม (ASD) ที่อัตราส่วนแป้งต่อปริมาณอะคริลิกแห้งที่อัตราส่วน 0.02 : 100 พบว่า เมื่อระดับการแทนที่ด้วยหมู่แอลคิลมีค่าสูงขึ้นจะทำให้มีค่าความหนืดเพิ่มสูงขึ้น โดยสมบัติทิกโซทรอปีเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย และที่อัตราเฉือนต่ำนั้น (<5 ต่อวินาที) ค่าความหนืด ณ อัตราเฉือนต่ำมีค่าค่อนข้างสูงแสดงถึงความคงตัวที่ดีขณะเก็บและที่อัตราเฉือนเพิ่มสูงขึ้น (>5 ต่อวินาที) ค่าความหนืดเฉือนจะลดลงแสดงการไหลแบบแรงเฉือนลด (shear thinning) โดยที่อัตราส่วนดังกล่าวนี้ แป้งออกทีนิลซัคซิเนต ที่ระดับการแทนที่สูงเป็น 0.03-0.04 มีประสิทธิภาพการเพิ่มความข้นหนืดได้ดีกว่าสูตรแป้งดัดแปรที่มีระดับการแทนที่ต่ำ แสดงดังรูปที่ 4.25 อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนืดของสูตรสารเคลือบโดยทั่วไปแล้วพบว่าระบบที่นำมาศึกษานี้ยังมีค่าความหนืดเฉือนค่อนข้างต่ำ คือยังไม่ถึง 1 ปาสคาลวินาที ในขณะที่สูตรสารเคลือบโดยทั่วไปจะมีค่าประมาณ 1-3 ปาสคาลวินาที [92] หรือมากกว่า เนื่องจาก ASD ที่นำมาใช้ในงานนี้มีค่าความหนืดต่ำ



รูปที่ 4. 24 พฤติกรรมการไหลของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังและ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.02: 100)

เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้ในหัวข้อ 4.13 (รูปที่ 4. 23; oscillatory shear) และ รูปที่ 4. 24 (steady shear) พบว่า ASD ไม่เป็นไปตามกฎของคอกซ์-เมอร์ซ (cox-merz rule) [93] คือ โดยความหนืดเชิงซ้อนที่ได้จากการทดสอบด้วย oscillatory shear มีค่ามากกว่าความหนืดที่ได้จาก steady shear พฤติกรรมที่เบี่ยงเบนไปจากกฎของคอกซ์-เมอร์ซ นี้อธิบายได้ว่าอัตราเฉือนทำให้โครงสร้างสูญเสียไป [94] ส่วนสารเคลือบที่เติม OSAST พบว่า ไม่เป็นไปตามกฎของคอกซ์-เมอร์ซ อย่างเด่นชัดซึ่งสอดคล้องกับผลจาก stress sweep test ที่พบว่าสารที่มี OSAST นั้นไว (sensitive) ต่อค่าความเค้นเฉือนมากกว่า การที่ไม่เป็นไปตามกฎของคอกซ์-เมอร์ซ แสดงให้เห็นว่าอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเติม OSAST นั้นจะอ่อนลงหรือหมดไปเมื่อมีความเครียดสูงมากกระทำ

4.13.2.2 การทดสอบแบบ recovery test

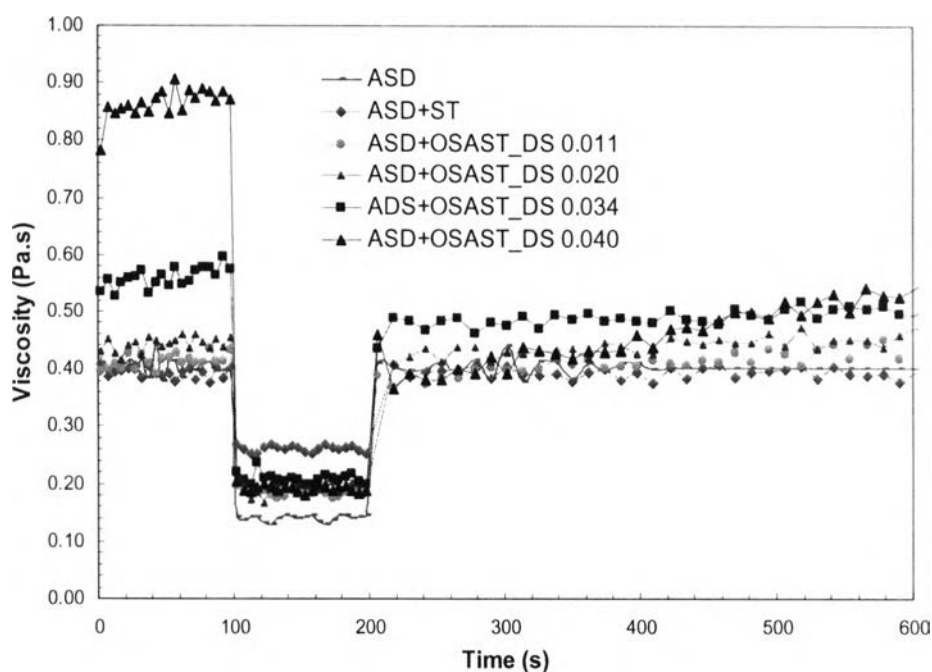
การทดสอบแบบ recovery test เป็นการวัดการคลายตัวกลับของอนุภาคหรือโครงสร้างหลังจากให้อัตราเฉือนสูงแก่ระบบ โดยทำการทดสอบที่อัตราเฉือนต่ำ จากนั้นให้อัตราเฉือนสูง

กระทำต่อระบบดังกล่าวในช่วงระยะเวลาหนึ่งแล้วจึงลดอัตราเฉือนลงเท่ากับตอนเริ่มต้น แล้ววัดเวลาในการคืนหรือคลายตัวกลับของระบบนั้นว่านานเท่าใดและมีการสูญเสียโครงสร้าง (structure) มากหรือน้อย

จากผลการทดลองพบว่า ASD นั้นมีค่าความหนืดเริ่มต้นประมาณ 0.40 ปาสคาลวินาที (ที่อัตราเฉือน 0.1 ต่อวินาที เป็นเวลานาน 100 วินาที) จากนั้นเมื่อเพิ่มอัตราเฉือนเป็น 100 ต่อวินาทีเป็นเวลานาน 100 วินาที ค่าความหนืดมีค่าลดลงเป็น 0.12 ปาสคาลวินาที ต่อมาทำการลดอัตราเฉือนกลับมาที่อัตราเฉือนเริ่มต้นเป็น 0.1 ต่อวินาที แล้วสังเกตเวลาที่ระบบกลับมามีความหนืดเท่ากับค่าความหนืดเริ่มต้น (0.4 ปาสคาลวินาที) จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า ASD นั้นมีการคืนตัวกลับมาในทันที แสดงว่าอนุภาคภายในระบบสามารถคืนตัวกลับมามีความหนืดเท่ากับตอนเริ่มต้นได้ในทันที ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาในส่วนก่อนหน้านี้ที่พบว่า ASD ไม่มีสมบัติทิกโซทรอปี้ [57] ดังนั้น หากเปรียบเทียบกับขณะทำการปาดทาโดยแปรงหรือลูกกลิ้งอาจกล่าวได้ว่าสามารถเกิดรอยแปรงเมื่อทาทับซ้ำเนื่องจากการที่อนุภาคภายในระบบกลับมารวมตัวกันได้ทันทีทันใด โดยไม่มีสมบัติทิกโซทรอปี้จึงส่งผลให้มีความหนืดสูงขึ้นในทันทีจนสารเคลือบไม่สามารถเกิดการไหลให้ระดับได้ เมื่อพิจารณาถึงระบบที่มี OSAST อยู่ในระบบด้วยแล้ว การที่ระบบมีโมเลกุลของแป้งดัดแปรที่มีสายโซ่แอลคิลช่วยในการเกาะเกี่ยวกันของอนุภาคแล้วเกิดโครงสร้างที่เป็นโครงร่างตาข่ายสามมิติขึ้นในบางจุด ทำให้เมื่อให้อัตราเฉือนต่ำเป็น 0.1 ต่อวินาที นั้นระบบจะยังคงมีความหนืดเริ่มต้นสูงเนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวยังไม่ถูกทำลายค่าความหนืดเริ่มต้นจึงมีค่าสูงกว่าอะคริลิกอิมัลชันที่มีเพียงอนุภาคเล็กๆของอิมัลชันกระจายตัวอยู่ โดยจากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าระบบที่มี OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ที่สูงขึ้นจาก 0.01, 0.02, 0.03 และ 0.04 ตามลำดับ นั้นส่งผลให้ค่าความหนืดเริ่มต้นสูงขึ้นจาก 0.41, 0.44, 0.67 และ 0.87 ปาสคาลวินาทีตามลำดับ เมื่อให้อัตราเฉือนที่ 100 ต่อวินาทีค่าความหนืดจะลดลงเป็น 0.18, 0.19, 0.21 และ 0.18 ตามลำดับ จากนั้นเมื่อลดอัตราเฉือนเป็น 0.1 ต่อวินาทีพบว่าระบบที่มี OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.034 และ 0.04 นั้นไม่สามารถคืนตัวได้หมด ซึ่งสอดคล้องกับการที่มีสมบัติทิกโซทรอปี้เพิ่มมากขึ้น โดยพบว่าระบบมีการคืนตัวช้าเกินกว่า 600 วินาที ขณะที่ระบบที่มีการเติมแป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปรนั้นเนื่องจากโมเลกุลของแป้งกระจายตัวภายในสารเคลือบโดยไม่เกิดการเกาะเกี่ยวกันของอนุภาค การทดสอบการคลายตัวนี้จึง พบว่า แป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปรยังแสดงสมบัติทิกโซทรอปี้และคืนตัวกลับโดยใช้เวลาเพียง 54 วินาทีดังแสดงในตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.25

ตารางที่ 4.7 ค่าความหนืดของสูตรสารเคลือบสีที่อัตราเฉือน 0.1, 100 และ 0.1 ปาสคาล โดยอัตราส่วนแป้งต่อ ASD เป็น 0.02: 100 โดยน้ำหนักแห้ง

| สูตรสารเคลือบสี | Eta (Pa.s) at shear rate (ต่อวินาที) | | | recovery time (s) |
|-----------------------|---------------------------------------|------|----------------|-------------------|
| | 0.1 (begin) | 100 | 0.1 (recovery) | |
| 1. ASD | 0.41 | 0.12 | 0.41 | 0 |
| 2. ASD+ST | 0.39 | 0.26 | 0.39 | 54 |
| 3. ASD+OSAST DS 0.011 | 0.41 | 0.18 | 0.41 | 90 |
| 4. ASD+OSAST DS 0.020 | 0.44 | 0.19 | 0.44 | 78 |
| 5. ASD+OSAST DS 0.034 | 0.57 | 0.21 | 0.49 | >600 |
| 6. ASD+OSAST DS 0.040 | 0.87 | 0.18 | 0.53 | >600 |



รูปที่ 4. 25 การคลายตัวกลับของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้ ST และ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.02: 100)

การที่สารเคลือบไม่คืนตัวอย่างสมบูรณ์ภายใน 600 วินาทีนั้น มีข้อดีที่จะสามารถไหลให้ระดับที่ง่ายและทาหับได้โดยไม่เกิดรอยแปรง นอกจากนั้นยังพบข้อสังเกตที่ว่าสารเคลือบเหล่านี้มีโครงสร้างที่คืนกลับอย่างสมบูรณ์ในเวลานานกว่า 600 วินาที เนื่องจากพบว่า เมื่อนำสารตัวอย่างซึ่งผ่าน shear history ที่แตกต่างกันมาทำการทดสอบซ้ำแล้วค่าความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำไม่แตกต่างกัน

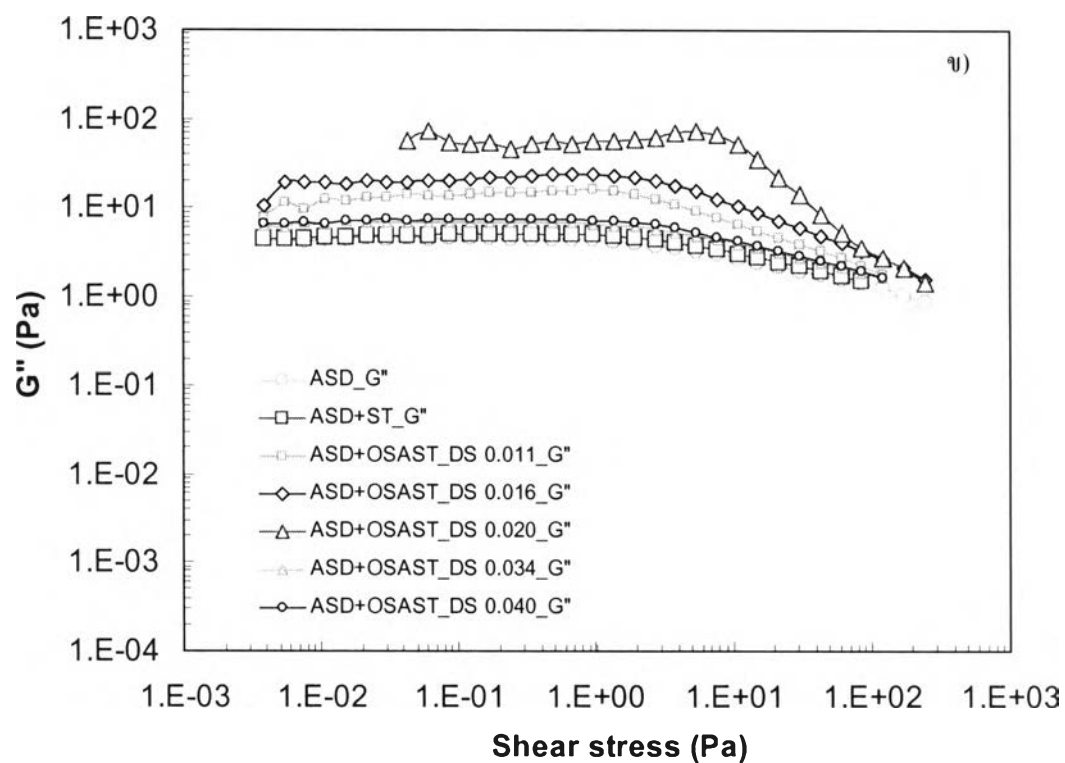
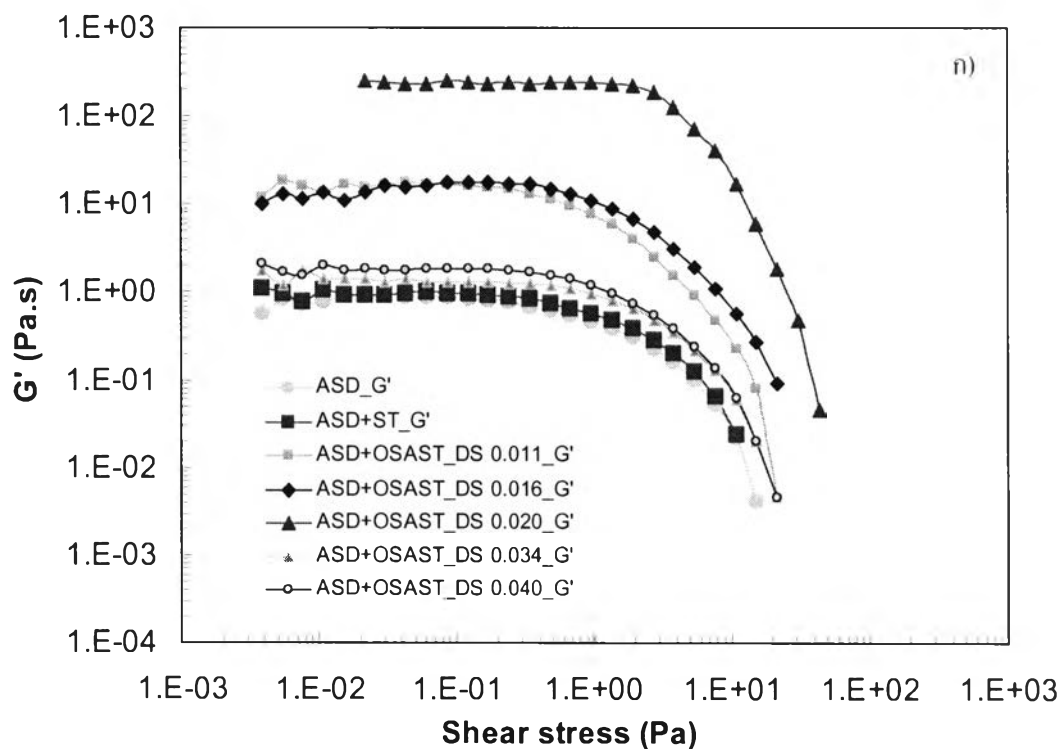
ดังนั้นสำหรับระบบที่ใช้แบ่งเจลดต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.02 ต่อ 100 นั้น พบว่าแบ่งเจลดที่มีค่าระดับการแทนที่สูง (0.03-0.04) ส่งผลให้สารเคลือบสีมีความเป็นอิลาสติกสูงและให้ประสิทธิภาพในการเพิ่มความชื้นหนืดที่ดีแก่สารเคลือบสี โดยแสดงสมบัติทิกโซทรอปี้และแรงเฉือนลด อย่างไรก็ตามสำหรับแบ่งเจลดที่มีค่าระดับการแทนที่ต่ำ (0.01-0.02) ยังให้ประสิทธิภาพในการเพิ่มความชื้นหนืดต่ำและแสดงสมบัติทิกโซทรอปี้ไม่ชัดเจนนัก เนื่องจากการมีหมู่ไม่ชอบน้ำอยู่น้อยและเกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่ออกซินิลซักซีเนตยังไม่มากพอที่จะเกิดโครงสร้างแบบแอกกรีเกตจนสามารถเพิ่มความชื้นหนืดได้

4.14 สมบัติเชิงวิทยาการระแสของแบ่งเจลดในสารอิมัลชันอะคริลิกสไตรีนิกพอลิเมอร์ร่วม (Acrylic styrene copolymer emulsion/dispersion, ASD) ที่เติมแบ่งเจลดเป็นสารดัดแปรสมบัติเชิงวิทยาการระแสที่อัตราส่วนของแบ่ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100

จากการศึกษาข้างต้นในหัวข้อ 4.13 นั้นพบว่าการนำ OSAST มาใช้ในระบบของ ASD นั้นค่อนข้างมีประสิทธิภาพที่ดีสำหรับสูตรที่มีค่าระดับการแทนที่สูง ดังนั้นจึงได้เพิ่มปริมาณ OSAST ให้สูงขึ้นเพื่อศึกษาประสิทธิภาพของสูตรที่มีค่าระดับการแทนที่ไม่สูงมากนัก โดยการเตรียมจากสารละลาย OSAST ที่ความเข้มข้นร้อยละ 4 ศึกษาสมบัติเชิงวิทยาการระแสทั้งสมบัติเชิงวิสโคอี-ลาสติกและพฤติกรรมที่เกี่ยวข้องกับการการไหลต่างๆที่อัตราส่วนของแบ่ง OSAST ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08:100 โดยเลือกใช้แบ่ง OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.011, 0.016, 0.02, 0.03 และ 0.04 ตามลำดับ

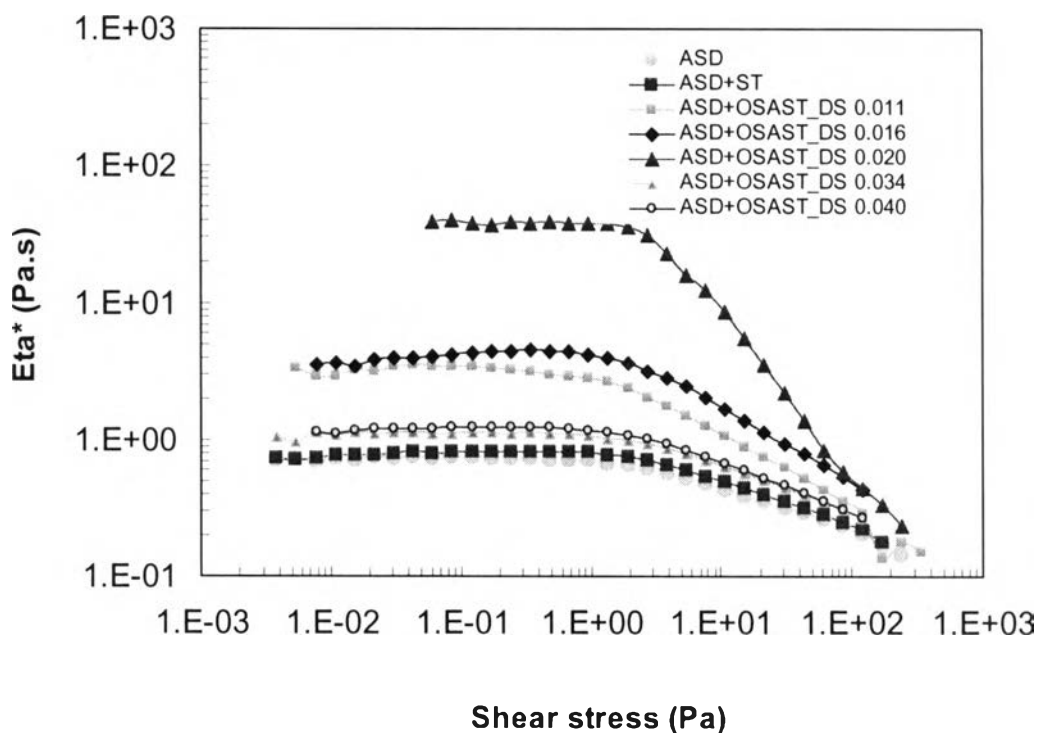
4.14.1 ทดสอบ Amplitude sweep หรือ Stress sweep

เมื่อความเข้มข้นของแบ่ง OSAST เพิ่มสูงขึ้น เป็นการเพิ่มปริมาณของสายโซ่อัลคิล ทำให้โอกาสที่จะเกิดการเกาะเกี่ยวกันมีมากยิ่งขึ้น ดังนั้นเมื่อเติม OSAST ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 4 ลงไปในระบบ ASD ให้มีอัตราส่วนของแบ่งต่อ ASD เป็น 0.08: 100 พบว่า ค่ามอดุลัสเพิ่มสูงขึ้นตามค่าระดับการแทนที่ที่เพิ่มสูงขึ้น โดยจากผลการทดลองพบว่าระบบ OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.11 และ 0.016 นั้นมีค่า $G'' > G'$ ซึ่งยังคงแสดงพฤติกรรมแบบคล้ายของไหลและมีค่ามอดุลัสสูงพอสมควร ส่วนแต่ในสูตรที่มีแบ่ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.20 นั้นค่า $G' > G''$ แสดงพฤติกรรมแบบคล้ายของแข็ง ส่วนระบบ OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.034 และ 0.04 นั้น แม้จะมีระดับการแทนที่สูงขึ้นแต่พบว่าค่า $G'' > G'$ และมีค่ามอดุลัสต่ำกว่าระบบ OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.02 ขณะที่ระบบที่มีแบ่งที่ไม่ผ่านการดัดแปรนั้นมีค่า $G'' > G'$ และมีค่ามอดุลัสต่ำสุดเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่มีแบ่ง OSAST แสดงดังรูปที่ 4. 26



รูปที่ 4. 26 ค่ามอดุลัสที่เป็นฟังก์ชันของความเค้นของสูตรสารเคลือบโพลีเมอริกใช้แป้งมันสำปะหลังและ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08:100) เมื่อ ก) มอดุลัสสะสม และ ข) มอดุลัสสูญเสีย

เมื่อพิจารณาค่าความหนืดเชิงซ้อน (complex viscosity, Eta^*) ในช่วง LVE พบว่า สูตรสารเคลือบสีที่มีแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปร มีค่าความหนืดเชิงซ้อนสูงสุดเป็น 0.75 ± 0.02 ปาสคาลวินาที และแป้งที่มีระดับการดัดแปรที่สูงขึ้นจาก 0.011, 0.016, 0.020, มีค่าความหนืดเชิงซ้อนสูงสุดเพิ่มสูงขึ้นจาก 3.5 ± 0.1 , 4.3 ± 0.4 , และ 37.2 ± 1.2 จากนั้นแป้งที่มีระดับการดัดแปร 0.034 และ 0.040 จะมีค่าความหนืดเชิงซ้อนเป็น 1.1 ± 0.5 และ 1.2 ± 0.4 ปาสคาลวินาที ตามลำดับ ดังรูปที่ 4. 27

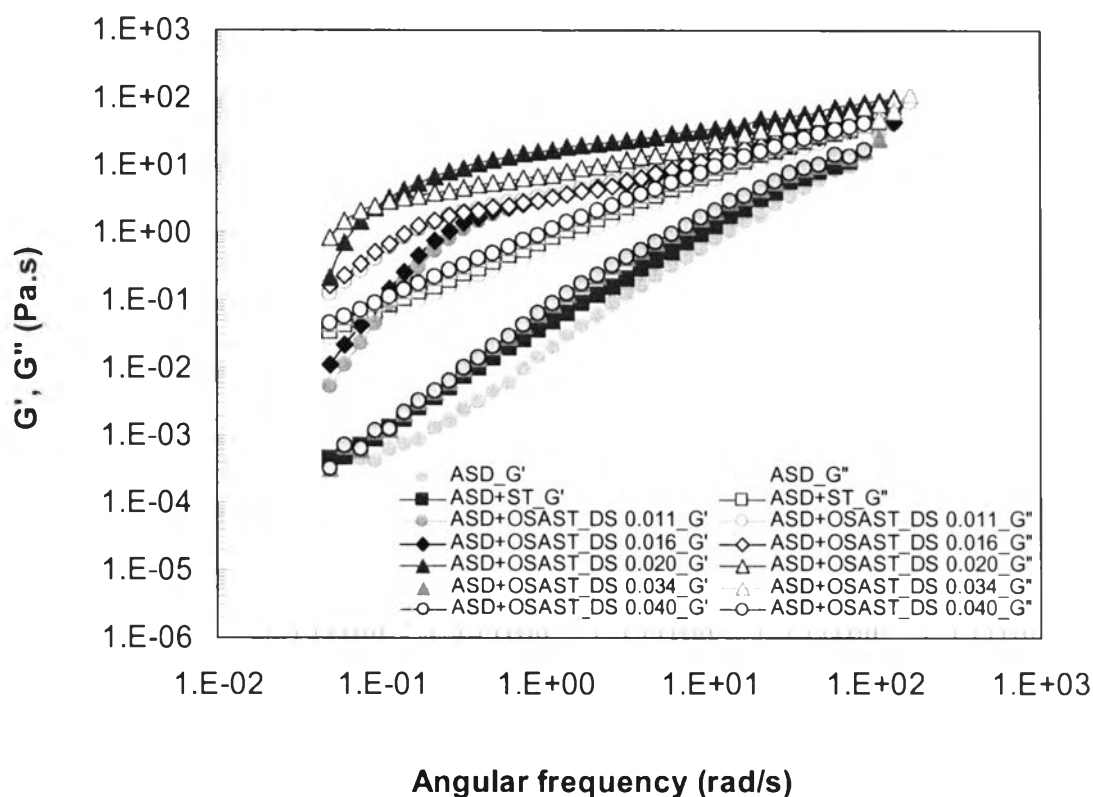


รูปที่ 4. 27 ค่าความหนืดเชิงซ้อนที่เป็นฟังก์ชันของความเค้นของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้ แป้งมันสำปะหลัง และ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแป้งต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100)

4.14.1.2 การทดสอบ Frequency sweep

นำสูตรสารเคลือบสีระหว่างแป้ง OSAST ในสารอิมัลชันอะคริลิกสไตรีนพอลิเมอร์รวมทั้งอัตราส่วน 0.08: 100 โดยน้ำหนักแห้ง มาทำการทดสอบสมบัติที่ขึ้นกับเวลาโดยศึกษาโมดูลัสที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเพิ่มความถี่เชิงมุมจาก 0.05 -100 เรเดียนต่อวินาที (rad/s) พบว่า ค่ามอดูลัสสะสม (G') และมอดูลัสสูญเสีย (G'') มีค่าค่อยๆเพิ่มขึ้นและค่า $G'' > G'$ ซึ่งแสดงพฤติกรรมแบบคล้ายของเหลวหรือของไหลในแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรและ OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.011, 0.16, 0.034 และ 0.04 ตามลำดับ โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างค่าระดับ

การแทนที่แล้วพบว่าค่าระดับการแทนที่ที่สูงขึ้นจนถึง 0.020 ส่งผลให้ค่ามอดุลัสสูงขึ้น โดยเฉพาะค่าค่ามอดุลัสสะสม (G') แล้วจึงมีค่าลดลงเมื่อระดับการแทนที่เป็น 0.034 และ 0.042 โดยสูตรสารเคลือบสีที่มี OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.020 นั้นมีค่า $G' > G''$ นั้นแสดงให้เห็นว่า การมีหมู่แทนที่อัลคิลในปริมาณที่เพียงพอส่งผลให้เกิดอันตรกิริยากับอนุภาคของ ASD จึงทำให้ค่า G' มีค่าสูงขึ้น เมื่อวิเคราะห์ถึงการใช้งานแล้ว หากนำสูตรสารเคลือบดังกล่าวมาทำการเคลือบบนพื้นผิวของวัสดุ สูตร OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.020 อาจมีค่าความแข็งแรงที่สูง แต่อาจทำให้เกิดรอยแปร่งอันเนื่องมาจากค่ามอดุลัสที่สูงจนเกินไป ส่วนการเติม OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.034 และ 0.040 นั้นพบว่าค่า $G'' > G'$ และมอดุลัสต่ำกว่าระบบที่มีแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.01, 0.016 และ 0.02 ดังรูปที่ 4. 28



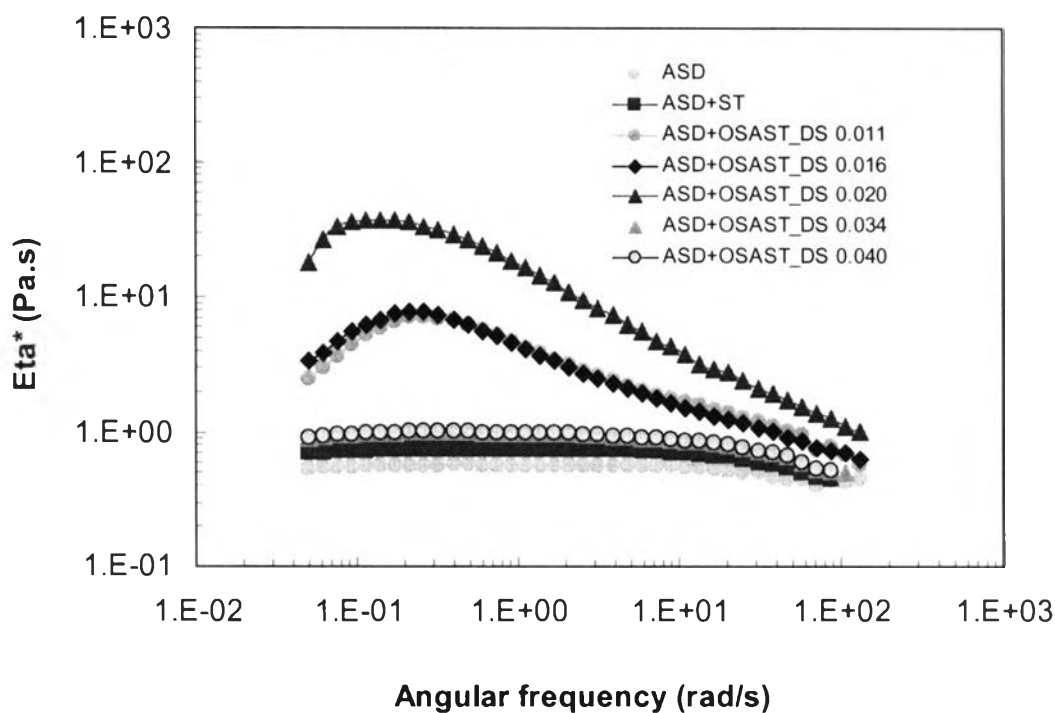
รูปที่ 4. 28 ค่ามอดุลัสที่เป็นฟังก์ชันของความถี่เชิงมุมของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังและ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08:100)

ผลการทดสอบ frequency sweep ที่ค่าความเค้นเฉือนอยู่ในช่วง LVE นั้น แสดงให้เห็นว่าการเติม OSAST ส่งผลให้ความเป็น solid-like สูงขึ้นและพบพฤติกรรมแบบคล้ายเจล (gel-like)

behavior) ในสูตรที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.02 ตลอดจนแสดงสมบัติการขึ้นอยู่กับค่าความถี่เชิงมุม (Angular-frequency dependent) ของค่าความหนืดเชิงซ้อน แสดงให้เห็นว่าระบบเกิดอันตรกิริยาที่ส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวแบบโครงสร้างร่างแหแบบชั่วคราว (temporary network) เมื่ออยู่ในสภาวะที่ถูกกระทบกระเทือนน้อย (near-quiescent state)

โดยจากงานวิจัย [57] พบว่า สมบัติเชิงวิโคอีลาสติกของระบบ ASD ที่มี HMHEC ในระบบนั้นค่า $G'' > G'$ จนถึงความถี่เชิงมุมเป็น 20 เรเดียนต่อวินาที จึงเกิดการตัดกันที่จุดดังกล่าว เกิดเป็น gel-like structure โดยตั้งแต่จุดนี้เป็นต้นไปค่า $G' > G''$

เมื่อพิจารณาค่าความหนืดเชิงซ้อน (complex viscosity, Eta^*) ในช่วง LVE พบว่า สูตรสารเคลือบสีที่มีแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรมีความหนืดเชิงซ้อนสูงสุดเป็น 0.77 ± 0.03 ปาสคาลวินาทีและแป้งที่มีระดับการดัดแปรที่สูงขึ้นจาก 0.011, 0.016, 0.020, มีความหนืดเชิงซ้อนเพิ่มสูงขึ้นจาก 5.17 ± 1.5 , 5.57 ± 1.6 , และ 30.56 ± 6.4 ปาสคาลวินาที จากนั้นแป้งที่มีระดับการดัดแปร 0.03 และ 0.04 จะมีความหนืดเชิงซ้อนเป็น 1.08 ± 0.5 และ 1.12 ± 0.3 ปาสคาลวินาทีตามลำดับ ดังรูปที่ 4. 29



รูปที่ 4. 29 ค่าความหนืดเชิงซ้อนที่เป็นฟังก์ชันของความถี่เชิงมุมของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังและ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแป้งต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100)

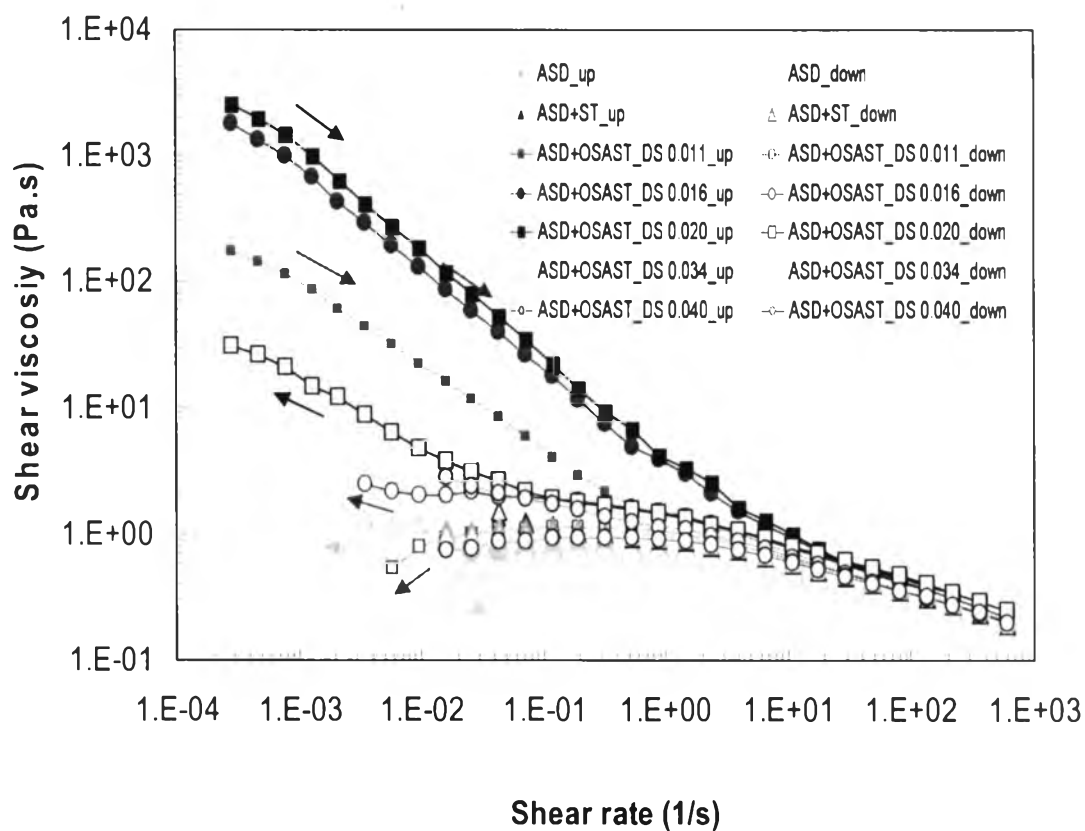
โดยจากงานวิจัย [Kasner, 2001] พบว่า สมบัติเชิงวิสโคอีลาสติกของระบบ ASD ที่มี HMHEC ในระบบนั้นค่าความหนืดเชิงซ้อนที่เป็นฟังก์ชันของความถี่เชิงมุม โดยค่าความหนืดเชิงซ้อนสูงสุดของสูตรสารเคลือบโพลิเมอร์มีค่าเป็น 10 ปาสคาลวินาที ส่วนระบบ ASD ที่มี HEC ในระบบนั้นมีค่าดังกล่าวเป็น 3 ปาสคาลวินาที โดยที่ค่าความหนืดของระบบ ASD มีค่าเป็น 0.3 ปาสคาลวินาที

เมื่อวิเคราะห์ค่ามอดุลัสในระบบนี้ (OSAST ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08 ต่อ 100) กับระบบที่ใช้ OSAST ต่อ ASD เป็น 0.02 ต่อ 100 แล้วพบว่า ค่ามอดุลัสสำหรับสูตรที่มีแป้งมันสำปะหลังที่ยังไม่ตัดแปรและสูตร OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ไม่เกิน 0.02 มีค่าสูงขึ้น ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากสมบัติดังกล่าวขึ้นอยู่กับความเข้มข้น โดยในสูตรที่มีค่าระดับการแทนที่ต่ำหรือใช้ความเข้มข้นที่ยังไม่มากพอที่จะเกิดการเชื่อมกันได้ของสายโซ่อัลคิล ทำให้เมื่อนำมาใช้เป็นสารปรับสมบัติเชิงวิทยาการแล้ว จึงไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอในการปรับสมบัติเชิงวิทยาการแล้ว แต่เมื่อใช้ OSAST ที่มีระดับการแทนที่สูงขึ้นหรือใช้ความเข้มข้นมากขึ้นค่าหนึ่งที่ทำให้อนุภาคของแป้ง หมู่อัลคิลและ ASD เกิดการเชื่อมกันได้ ก็จะส่งผลให้ค่ามอดุลัสเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งมีสมบัติคล้ายของแข็งแบบ gel-like behavior อย่างไรก็ตามเมื่อมีความเข้มข้นสูงมากเกินไปแป้ง OSAST จะเกิดอันตรกิริยากันเองมากกว่าจะเกิดระหว่างอนุภาคของ ASD ทำให้ค่ามอดุลัสมีค่าลดลง โดยมีรายงานว่าความเป็นไฮโดรโฟบิกที่มากเกินไปอาจส่งผลให้เกิดการแยกวัฏภาค [57] เนื่องจากหมู่อัลคิลทำให้เกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันในระบบ โดยเฉพาะระบบที่มีแนวโน้มที่จะเกิดการแยกวัฏภาคได้ง่าย ซึ่งกลไกการเกิดการแยกวัฏภาคนั้นเกี่ยวข้องกับ restricted swelling และนอกจากนี้อาจเป็นผลมาจากความเข้มข้นของสองเฟสมีค่าเข้าใกล้กันมากขึ้น [16, 95]

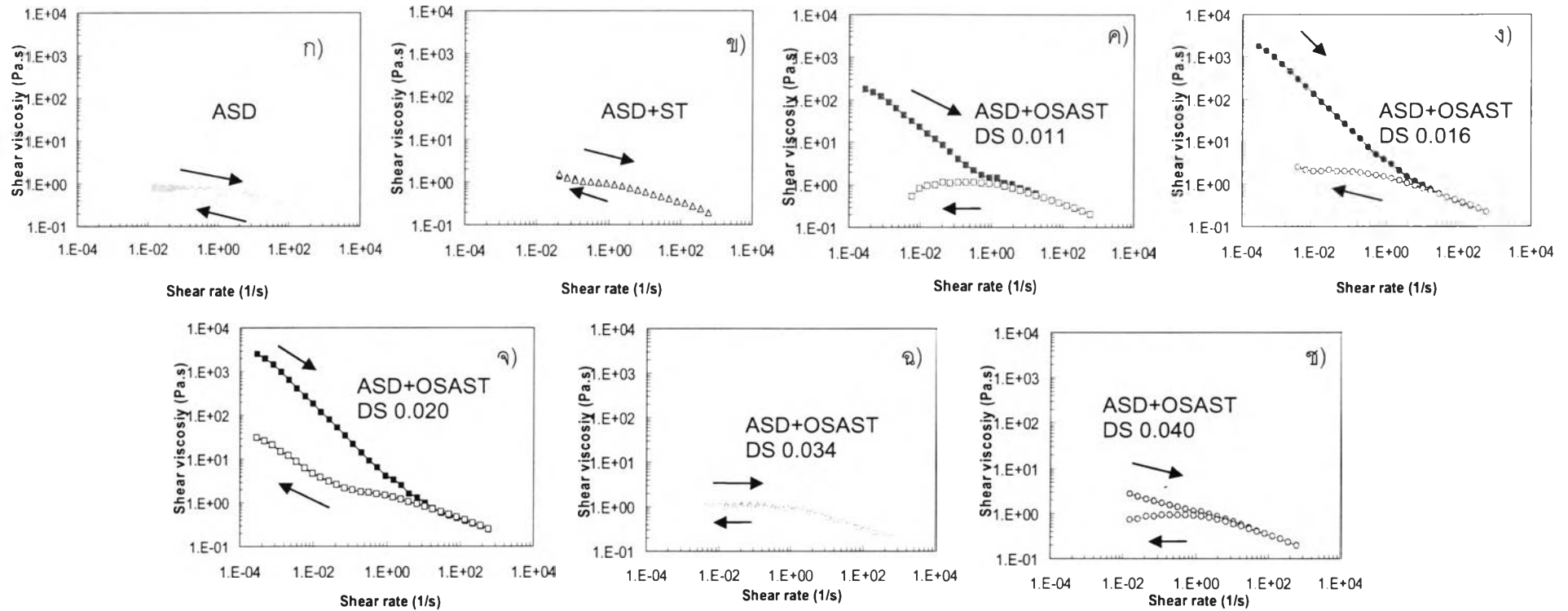
4.14.1.3 การทดสอบแบบ Steady rate sweep test และ ทิกโซทรอปี

นำแป้งมันสำปะหลังและแป้ง OSAST ที่เกิดเจลาตินในเซชันสมบูรณ์เต็มลงในสาร ASD อัตราส่วนของ OSAST ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100 พบว่า เมื่อระดับการแทนที่ด้วยหมู่อัลคิลมีค่าสูงขึ้นจะทำให้มีค่าความหนืดเพิ่มสูงขึ้นและสมบัติทิกโซทรอปีเกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยที่อัตราเฉือนต่ำนั้น (<5 ต่อวินาที) ค่าความหนืด ณ อัตราเฉือนต่ำมีค่าค่อนข้างสูงแสดงถึงความคงตัวที่ดีขณะเก็บและที่อัตราเฉือนเพิ่มสูงขึ้น (>5 ต่อวินาที) ค่าความหนืดเฉือนจะลดลงแสดงการไหลแบบแรงเฉือนลด (shear thinning) โดยที่ประสิทธิภาพการเพิ่มความข้นหนืดเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนที่ใช้แป้งออกทีนิลซัคซิเนตที่ระดับการแทนที่เป็น 0.011, 0.016 และ 0.020 ตามลำดับ และมีพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดใกล้เคียงกัน โดยเมื่อเพิ่มค่าระดับการแทนที่เป็น 0.03

และ 0.04 แล้วพบว่าค่าความหนืดและสมบัติแบบทิกโซทรอปีมีค่าน้อยกว่าสูตรสารเคลือบสีอื่นๆ แต่ยังคงมีพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดใกล้เคียงกับสูตรอื่นๆ ที่อัตราเฉือนสูง แสดงดังรูปที่ 4. 30



รูปที่ 4. 30 พฤติกรรมการไหลของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของ OSAST ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100)



รูปที่ 4. 31 พฤติกรรมการไหลของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของ OSAST ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100) โดย ก) ADS ข) ASD+ST ค) ASD+OSAST DS 0.011 ง) ASD+OSAST DS 0.016 จ) ASD+OSAST DS 0.020 ฉ) ASD+OSAST DS 0.034 และ ช) ASD+OSAST DS 0.040

เมื่อเปรียบเทียบผลที่ได้ในหัวข้อ 4.14 รูปที่ 4. 29 (oscillatory shear) และ รูปที่ 4.30-31 (steady shear) พบว่า ส่วนสารเคลือบที่เติม OSAST พบว่า ไม่เป็นไปตามกฎของคอกซ์-เมอร์ซ และยังคงแสดงพฤติกรรมดังเช่นที่สังเกตพบได้ในระบบที่มีปริมาณแป้ง ต่อ ASD เป็น 0.02 ต่อ 100

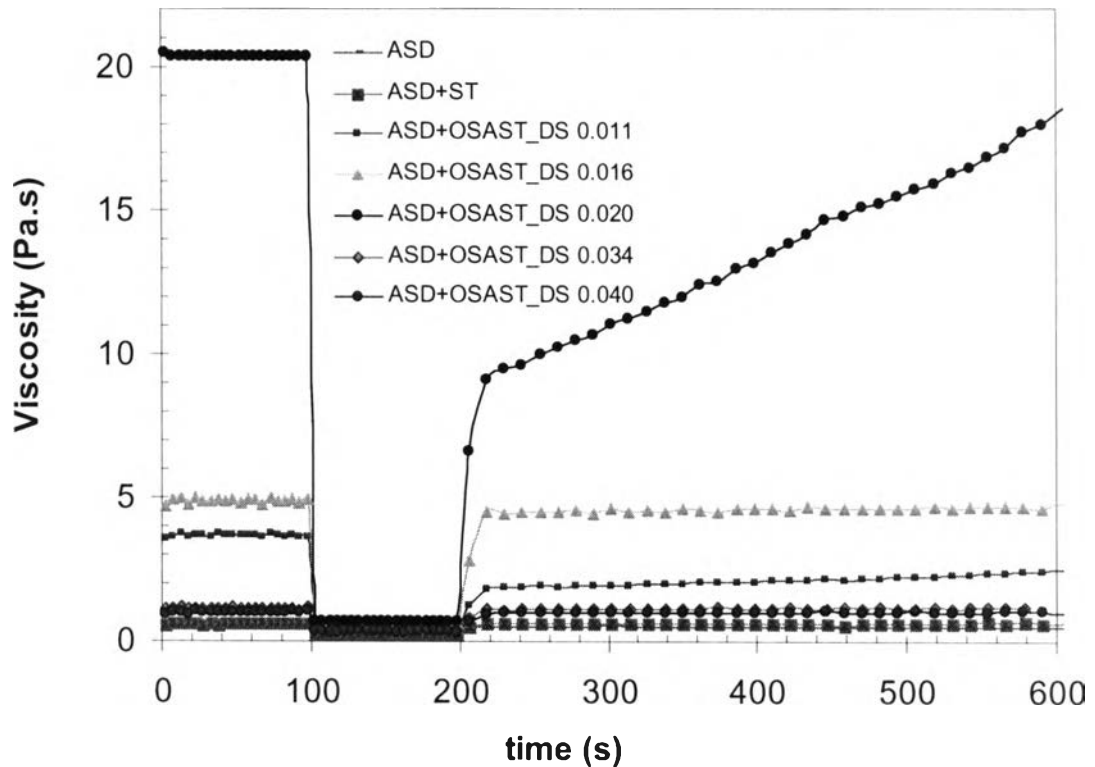
4.14.1.4 การทดสอบแบบ recovery test

นำแป้งมันสำปะหลังและแป้ง OSAST ที่เกิดเจลาตินในเซชันสมบูรณ์ เติมลงในสารอิมัลชันอะคริลิกสไตรีนพอลิเมอร์รวม ที่อัตราส่วนแป้งต่อ ASD ที่อัตราส่วน 0.08: 100 พบว่าระบบที่มีแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรนั้นใน ASD นั้นมีความหนืดเริ่มต้นเป็น 0.62 ปาสคาลวินาทีจะละลายตัวกลับมาด้วยเวลาอันรวดเร็วในเวลา 54 วินาที ส่วนระบบ OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.011 นั้น มีค่าความหนืดเริ่มต้นประมาณ 3.68 ปาสคาลวินาทีและเวลาในการคลายตัวกลับมาที่มีความหนืดเท่ากับตอนเริ่มต้นเป็น 242 วินาที ขณะที่ระบบ OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.016 นั้นมีค่าความหนืดเริ่มต้นเป็น 4.85 ปาสคาลวินาทีและเวลาในการคลายตัวกลับมาที่มีความหนืดเท่ากับตอนเริ่มต้นเป็น 250 วินาที และ ระบบ OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.020 นั้นมีค่าความหนืดเริ่มต้นเป็น 20.4 ปาสคาลวินาทีและเวลาในการคลายตัวกลับมาที่มีความหนืดเท่ากับตอนเริ่มต้นนั้นมากกว่า 600 วินาที สำหรับระบบที่มี OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.034 และ 0.040 นั้นมีค่าความหนืดเริ่มต้นใกล้เคียงกันคือ 1.14 และ 1.01 ปาสคาลวินาทีและเวลาในการคลายตัวกลับมาเป็น 234 และ 162 วินาทีตามลำดับ

จะเห็นได้ว่าเมื่อระบบที่มี OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เพิ่มขึ้นจาก 0.01, 0.016 และ 0.02 นั้นส่งผลให้ค่าความหนืดเริ่มต้น ค่าความหนืดที่อัตราเฉือนสูง และเวลาในการคลายตัวมีค่าเพิ่มสูงขึ้น จากนั้นค่าดังกล่าวทั้งหมดจะลดลงเมื่อระบบ ASD มี OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.034 และ 0.040 แสดงดังตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.32

ตารางที่ 4. 8 ค่าความหนืดของสูตรสารเคลือบใสในที่อัตราเฉือน 0.1, 100 และ 0.1 ปาสคาล ที่อัตราส่วนแป้งต่อ ASD เป็น 0.04: 100 โดยน้ำหนักแห้ง

| สูตรสารเคลือบใส | Eta (Pa.s) at shear rate (ต่อวินาที) | | | recovery time (s) |
|-----------------------|---------------------------------------|------|----------------|-------------------|
| | 0.1 (begin) | 100 | 0.1 (recovery) | |
| 1. ASD | 0.41 | 0.14 | 0.41 | 0 |
| 2. ASD+ST | 0.62 | 0.24 | 0.62 | 54 |
| 3. ASD+OSAST DS 0.011 | 3.68 | 0.41 | 2.45 | 242 |
| 4. ASD+OSAST DS 0.016 | 4.85 | 0.61 | 4.65 | 250 |
| 5. ASD+OSAST DS 0.020 | 20.40 | 0.68 | 18.01 | >600 |
| 6. ASD+OSAST DS 0.034 | 1.01 | 0.35 | 1.00 | 234 |
| 7. ASD+OSAST DS 0.040 | 1.11 | 0.36 | 1.11 | 162 |



รูปที่ 4. 32 การคลายตัวกลับของอิมัลชันอะคริลิกเมื่อใช้แป้งมันสำปะหลัง และ OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่างๆ (อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08:100)

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของแป้ง OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ 0.011, 0.016 และ 0.020 เป็นการเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติเชิงวิทยากระแสที่อัตราส่วนแป้งต่อ ASD เป็น 0.08: 100 ขณะที่ระบบที่มีแป้ง ต่อ ASD เป็น 0.02 : 100 นั้น แป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.034-0.040 มีประสิทธิภาพในการปรับสมบัติเชิงวิทยากระแสของสารเคลือบใส อย่างไรก็ตามจากการศึกษาฐานฐานวิทยาของแป้งที่เกิดเจลาตินในเซชันสมบูรณนั้นพบว่า พบถุงหุ้มภายนอกเม็ดแป้งของการดัดแปรแป้งที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.03-0.04 ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงเลือกที่จะนำระบบที่มีแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ไม่สูงกว่า 0.02 และใช้ในอัตราส่วนแป้งต่อ ASD เป็น 0.08: 100 มาศึกษาในส่วนต่อไป

4.15 การศึกษาผลของค่าความเป็นกรด-ด่างต่อสมบัติเชิงวิทยากระแสของแป้งเจลใน สารอิมัลชันอะคริลิกสไตรีนิกพอลิเมอร์ร่วมที่อัตราส่วนของแป้งต่อ ASD โดย น้ำหนักแห้งเป็น 0.08:100

นำแป้งมันสำปะหลังและแป้ง OSAST ที่เกิดเจลาตินในเซชันสมบูรณ์เต็มลงในสาร ASD ที่ อัตราส่วนของ OSAST ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100 แล้วทำการปรับค่าความเป็นกรด ด้วยสารละลายกรดให้มีความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 6 โดยกรดไฮโดรคลอริกร้อยละ 3 และปรับค่า ความเป็นเบสให้มีความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 แล้ว นำมาศึกษาสมบัติเชิงวิทยากระแสด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์

โดยปกติแล้วการออกสูตรสารเคลือบนั้นอาจมีการเติมสารเติมแต่งและสารเคมีอื่นๆลงไป จึงทำการศึกษาถึงผลของค่าความเป็นกรด-ด่างว่ามีผลต่อค่าความหนืดอย่างไรบ้าง เนื่องจากระบบ ASD นี้มีอนุภาคในระบบเป็นประจุลบโดยส่วนใหญ่ จึงทำการวัดค่าซีต้าโพเทนเชียล เพื่อ สังเกตความเสถียรของระบบด้วย โดยในทางทฤษฎีนั้นระบบที่มีความเสถียรจะต้องมีค่าซีต้าโพ เทนเชียลมากกว่า +30 มิลลิโวลต์สำหรับประจุบวกและต้องมีค่าต่ำกว่า -30 มิลลิโวลต์ สำหรับ ประจุลบ ซึ่งจากการทดลองพบว่า ค่าซีต้าโพเทนเชียลที่วัดได้มีค่าอยู่ในช่วง -55.9 ถึง -61.6 มิลลิ โวลต์ จึงถือวาระบบที่เป็น ASD ระบบที่มีแป้งดัดแปร และระบบที่มีแป้งออกทีนิลซัคซิเนต ทั้งสูตร ที่ปรับค่าเป็นกรดและด่างโดยมีค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6 และ 12 นั้น ไม่ส่งผลต่อความเสถียร ของระบบมากนัก เนื่องจากให้ค่าศักย์ไฟฟ้าซีต้าใกล้เคียงกันและมีค่าค่อนข้างสูง นอกจากนี้ยังมี รายงานว่ามีการใช้เทคนิค electrokinetic measurement เพื่อหาค่าศึกษาพฤติกรรมการดูดซับที่ ผิวของอนุภาคสารดัดปรับสมบัติเชิงวิทยากระแส [96, 97] โดยเมื่อสารดัดปรับสมบัติเชิงวิทยา กระแสที่มีประจุลบกับอนุภาค ASD ในระบบที่เป็นประจุลบเช่นเดียวกัน จึงอาจไม่ส่งผลต่อระบบ มากนักเนื่องจากเกิดความเสถียรจากแรงผลักรัน (repulsion)

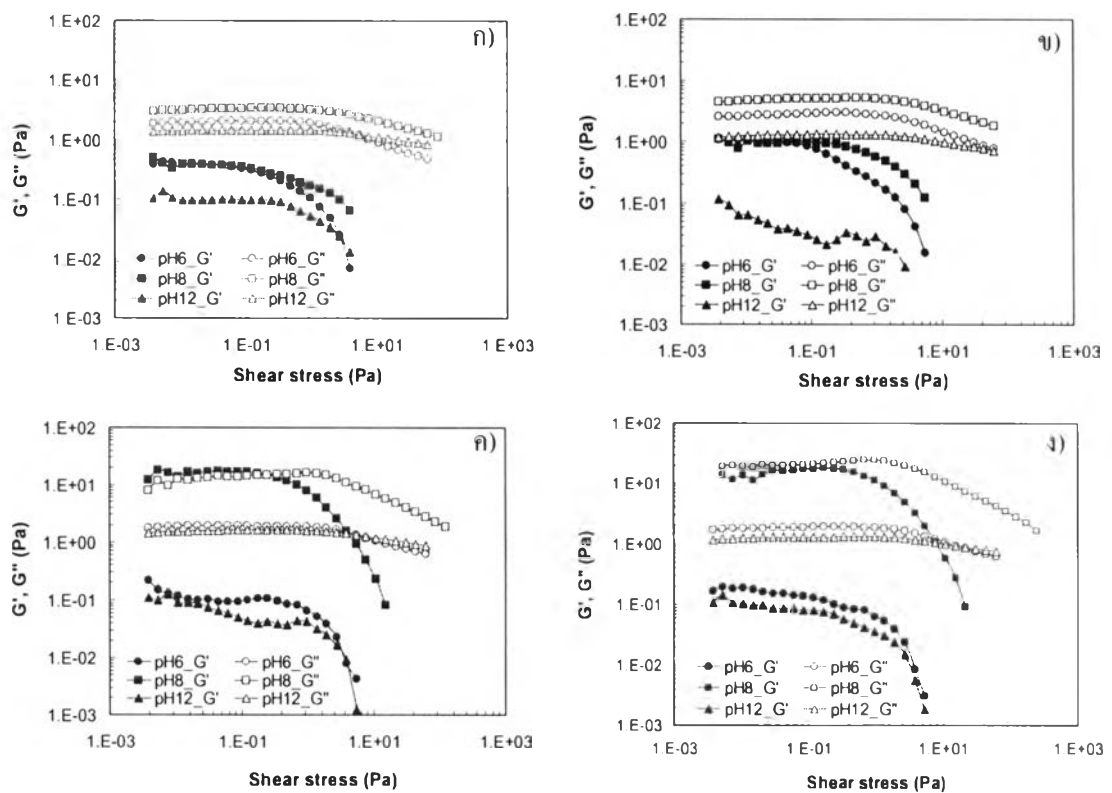
4.15.1 ทดสอบ Amplitude sweep หรือ stress sweep

ระบบที่ทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6 โดยการเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ร้อยละ 3 นั้นเป็นการเพิ่มประจุบวกในระบบและการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อปรับ ค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 12 นั้นเป็นการเพิ่มประจุลบ ซึ่งผลของการมีประจุเพิ่มขึ้นในระบบนี้อาจ ส่งผลเพียงเล็กน้อย (จากค่า zeta-potential) ต่อระบบที่มีแป้งมันสำปะหลังที่ไม่มีประจุและแป้ง OSAST ซึ่งเป็นประจุลบ จากผลการทดลองพบว่า ค่ามอดุลัสมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจากสูตรที่มีค่าความ เป็นกรด-ด่างเป็น 12, 6 และ 8 ตามลำดับ เมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรและแป้ง OSAST เนื่องจาก ระบบตอนเริ่มแรกที่ pH 8 มีอนุภาคของแป้งกับ ASD มีการเชื่อมกันได้พอดี แต่ เมื่อทำการรบกวนระบบด้วยอนุภาคที่มีประจุอื่น ๆ ลงไปไม่ว่าจะเป็นการเพิ่มหรือลดค่าความเป็น กรด-ด่าง จะไปทำการรบกวนการเชื่อมกันของแป้ง หมู่อัลคิล และ ASD เกิดการแข่งขันกันขึ้น ทำ

ให้สูตรสารเคลือบไลทูลูทรมีค่ามอดุลัสลดลง และยังส่งผลให้บริเวณที่มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง (linear viscoelastic region) ของค่ามอดุลัสสะสม (G') แคบลงอีกด้วย แสดงดังรูปที่ 4.

34

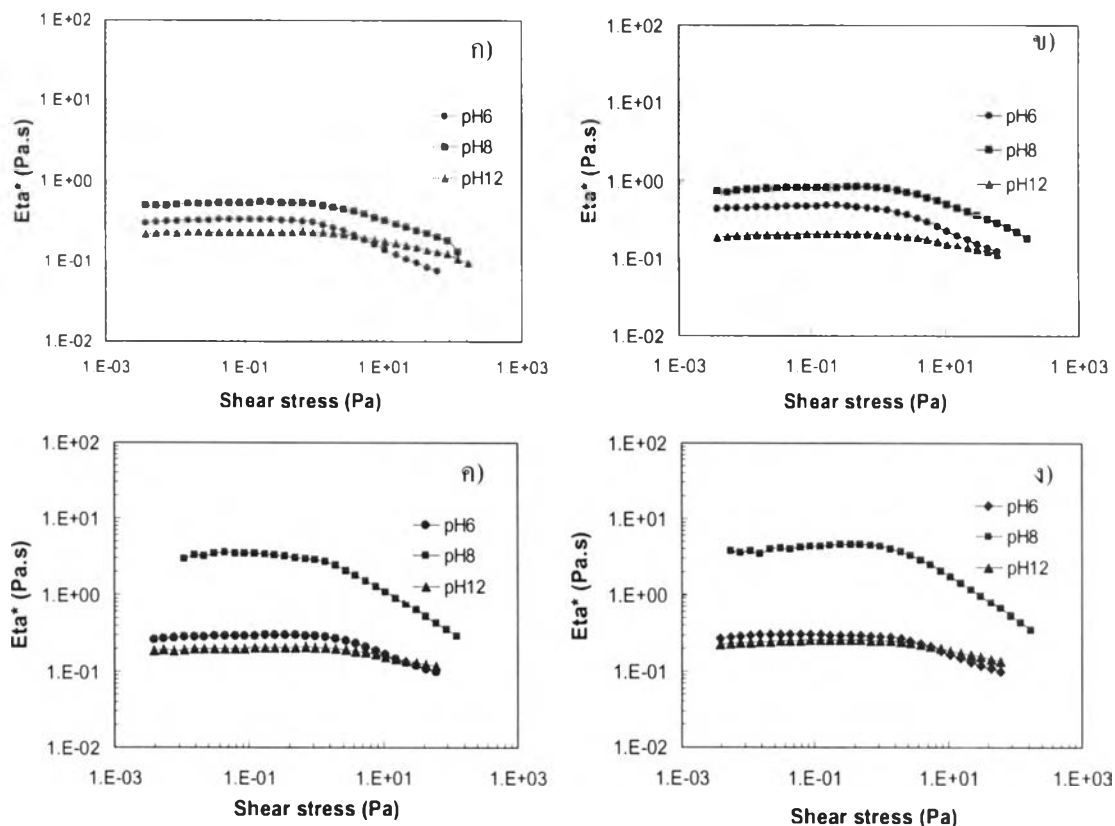
เมื่อพิจารณาทั้งค่าการแตกตัว (pKa) ของหมู่ที่แตกตัวได้ของ ASD และ OSAST ที่เป็นหมู่คาร์บอกซิเลตพบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 2-4 [98] ดังนั้นในความเป็นกรด-ด่างที่ทำการศึกษาคือ 6, 8 และ 12 นั้นหมู่คาร์บอกซิเลตทั้งใน ASD และ OSAST ถูกไอออนไนซ์หรือแตกตัวหมด ปริมาณประจุจาก ASD และ OSAST จึงไม่แตกต่างกันในช่วงความเป็นกรด-ด่างที่ทำการศึกษา ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นจึงเป็นผลของการรบกวนระบบด้วยประจุนั้นเท่านั้น



รูปที่ 4. 33 ค่ามอดุลัสที่เป็นฟังก์ชันของความเค้นของสารเคลือบไลทูลูทเมื่อใช้ OSAST ที่ระดับการแทนที่ไม่เกิน 0.02 (อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08:100) ที่ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6, 8 และ 12 เมื่อ ก) ASD ข) ASD+ST ค) ASD+OSAST DS 0.011 และ ง) ASD+OSAST DS 0.016

เมื่อพิจารณาค่าความหนืดเชิงซ้อนพบว่าสูตรสารเคลือบไลทูลูทที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 8 มีค่าความหนืดสูงสุดทั้งในแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ได้ทำการดัดแปรและในสูตรที่ทำการดัดแปร

แล้วโดยเมื่อเติมกรดลงไปทำให้ค่าความหนืดลดลง แต่จะลดลงอย่างมากในสูตรสารเคลือบที่ใช้แป้งมันสำปะหลังดัดแปร เนื่องจากอนุภาคที่มีประจุดังกล่าวอาจไปรบกวนการเกิดการเชื่อมกันของอนุภาคและหมู่อัลคิลในระบบ ทำให้ค่าความหนืดลดลง และพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดมีค่าลดลง แสดงดังรูปที่ 4. 34

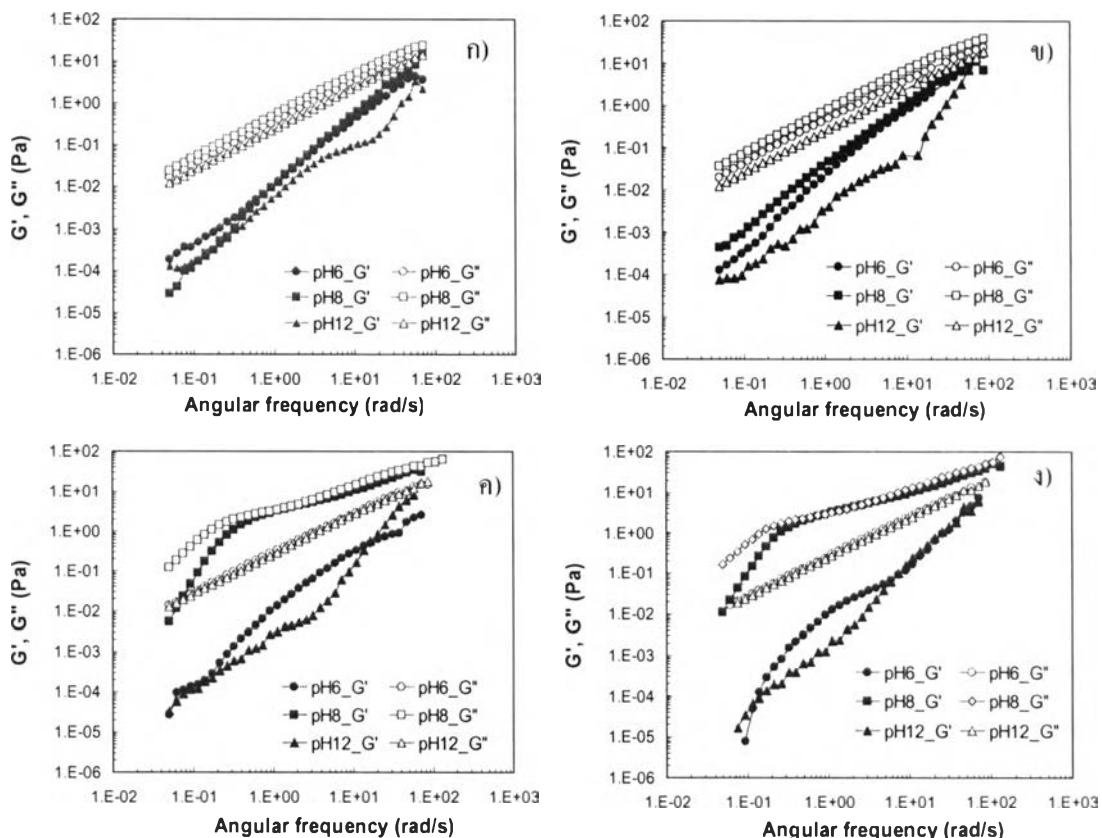


รูปที่ 4. 34 ค่าความหนืดเชิงซ้อนของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้ OSAST ที่ระดับการแทนที่ไม่เกิน 0.02 (อัตราส่วนของอะคริลิก ต่อ OSAST โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100) ที่ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6, 8 และ 12 เมื่อ ก) ASD ข) ASD+ST ค) ASD+OSAST DS 0.011 และ ง) ASD+OSAST DS 0.016

4.15.2 การทดสอบ Frequency sweep

สูตรสารเคลือบสีที่เตรียมขึ้นระหว่างแป้ง OSAST ต่อ ASD ที่อัตราส่วน 0.08: 100 โดยน้ำหนักแห้ง ทำการปรับค่าความเป็นกรด ($\text{pH} = 6$) และปรับความเป็นด่าง ($\text{pH} = 12$) แล้วทำการทดสอบสมบัติที่ขึ้นกับเวลาโดยศึกษาโมดูลัสที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเพิ่มความถี่เชิงมุมจาก 0.05 - 100 เรเดียนต่อวินาที พบว่า G' และ G'' มีค่าค่อยๆเพิ่มขึ้น โดยค่า $G'' > G'$ ซึ่งแสดงพฤติกรรมแบบคล้ายของเหลวในสูตรสารเคลือบที่มีแป้งไม่ผ่านการดัดแปรและ OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.011 และ 0.016 โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบค่าโมดูลัสของระบบที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างจาก

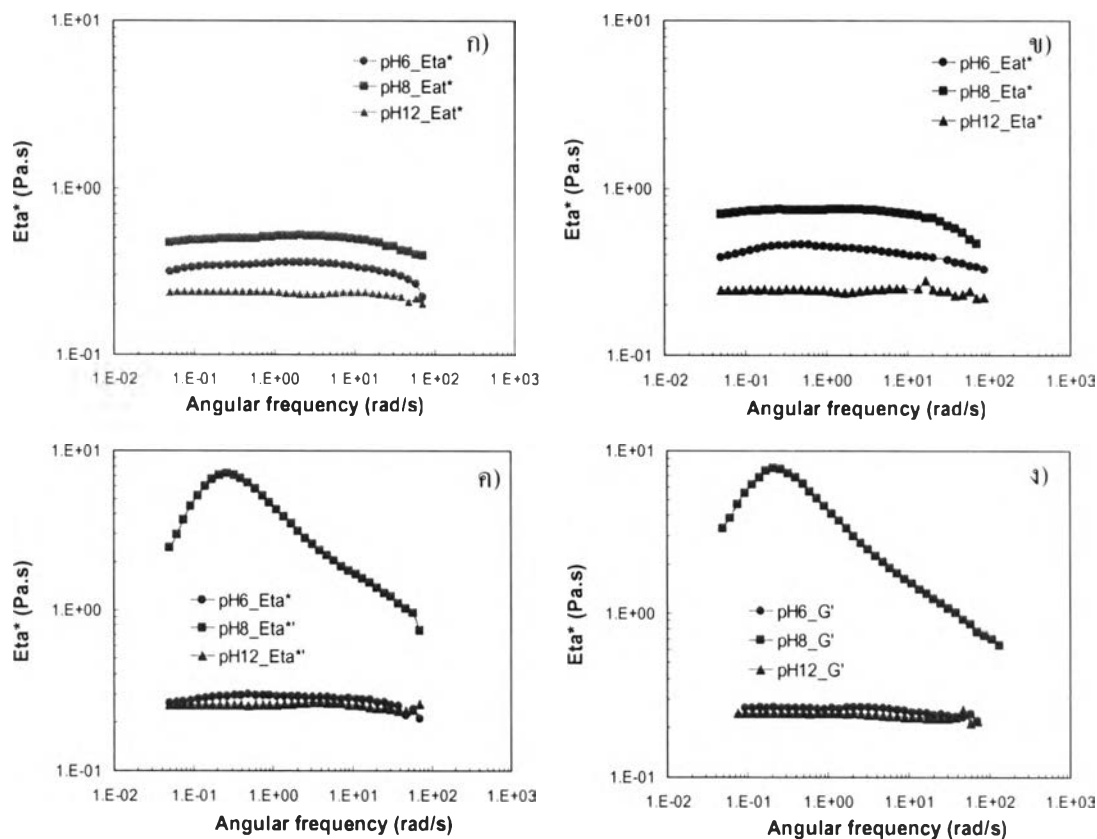
6, 8 และ 10 พบว่าสำหรับสูตรที่ใช้แป้งมันสำปะหลังที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรนั้นส่งผลให้ค่า G' เปลี่ยนแปลงไป แต่ค่า G'' มีค่าใกล้เคียงกัน โดยพบว่าที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 8 มีค่า G' สูงสุด ส่วนที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6 และ 12 นั้นค่ามอดุลัสมีค่าใกล้เคียงกันและต่ำกว่าระบบที่มีความเป็นกรด-ด่างเป็น 8 ส่วนในระบบแป้ง OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.011 และ 0.016 นั้นที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 8 มีค่า G' และ G'' สูงกว่าระบบที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6 และ 12 ที่มีค่า G' และค่า G'' ใกล้เคียงกัน ดังรูปที่ 4.35



รูปที่ 4. 35 ค่ามอดุลัสที่เป็นฟังก์ชันของความถี่เชิงมุมของสารเคลือบไซเมื่อใช้ OSAST ที่ระดับการแทนที่ไม่เกิน 0.02 (อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100) ที่ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6, 8 และ 12 เมื่อ ก) ASD ข) ASD+ST ค) ASD+OSAST DS 0.011 และ ง) ASD+OSAST DS 0.016

เมื่อพิจารณาค่าความหนืดเชิงซ้อน (complex viscosity, η^*) ในช่วง LVE พบว่าสูตรสารเคลือบไซที่มีแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร (รูปที่ 4.36 ข) ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่างจาก 8, 6 และ 12 ตามลำดับ มีค่าความหนืดเชิงซ้อนค่อยๆ ลดลง จาก 0.46, 0.29 และ 0.26 ตามลำดับ ส่วนแป้งที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.011 และ 0.016 (รูปที่ 4.36 ค และ ง) ซึ่งมีค่าความเป็นกรด-ด่างจาก 8, 6 และ 12 ตามลำดับ มีค่าความหนืดเชิงซ้อนลดลงเช่นเดียวกับในระบบที่มี

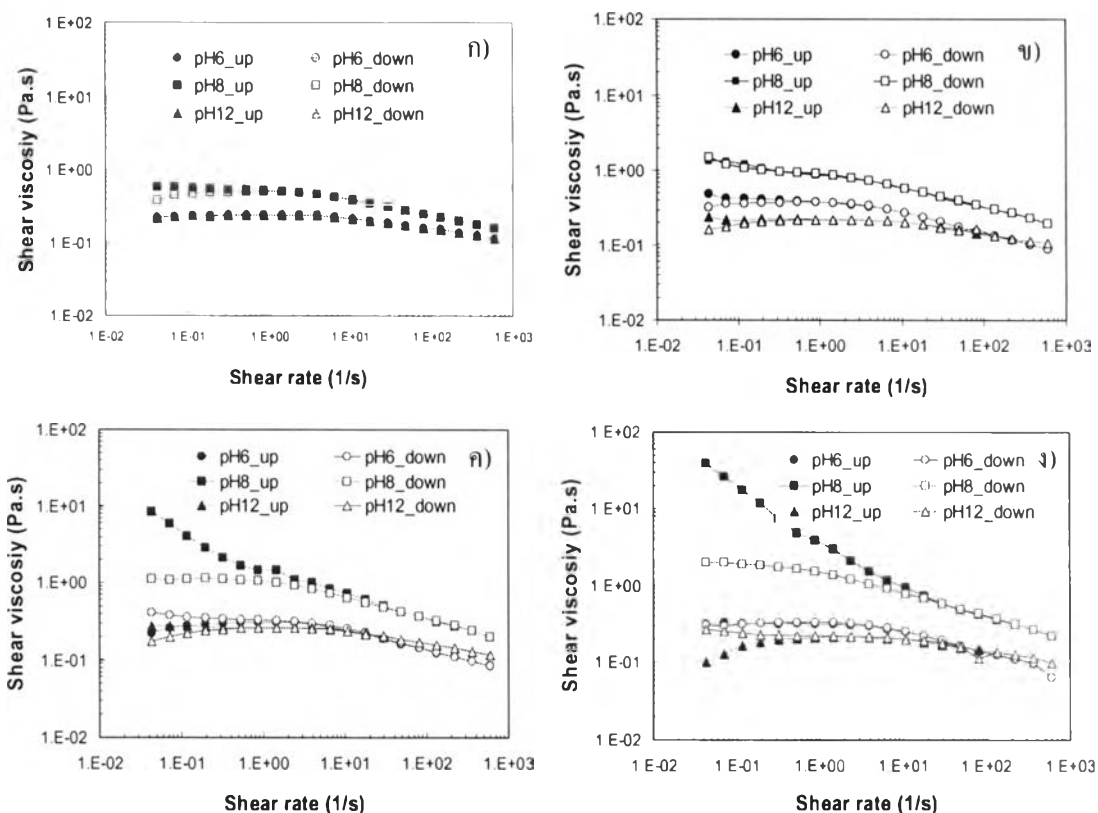
แป้งมันสำหหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปร โดยพบว่ามีความหนืดเชิงซ้อนลดลงอย่างมาก อีกทั้งยังแสดงพฤติกรรมการไหลแบบนิวโทเนียน



รูปที่ 4. 36 ค่าความหนืดเชิงซ้อนของสูตรสารเคลือบใสเมื่อใช้ อัตราส่วนของแป้งเจล ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100) ที่ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6, 8 และ 12 เมื่อ ก) ASD ข) ASD+ST ค) ASD+OSAST DS 0.011 และ ง) ASD+OSAST DS 0.016

4.15.2 การทดสอบแบบ Steady rate sweep test และ ทิกโซทรอปี

การให้แรงเฉือนแก่สูตรที่ทำการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6, 8 และ 12 พบว่า ที่ระบบที่เติมแป้งไม่ผ่านการดัดแปรและ OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น 0.011 และ 0.016 แสดงพฤติกรรมไปในแนวทางที่คล้ายคลึงกัน โดยมีค่าความหนืดสูงสุดที่ค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 8 ตามด้วย pH เป็น 6 และ 12 ตามลำดับ ส่วนสมบัติทิกโซทรอปี พบว่า ลดลงอย่างเด่นชัดเมื่อปรับความเป็นกรด-ด่างเป็น 6 และ 12 ขณะที่คุณสมบัติแรงเฉือนลดมีค่าใกล้เคียงกันระหว่างสูตรที่มีค่า pH เป็น 6 และ 8 ส่วนสูตรที่ pH เป็น 12 นั้นมีคุณสมบัติแบบแรงเฉือนลดน้อยลง ดังแสดงในรูปที่ 4.37 ข) ค) และ ง)



รูปที่ 4. 37 พฤติกรรมการไหลของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้ อัตราส่วนของแป้งเจล ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100) ที่ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6, 8 และ 12 เมื่อ
 ก) ASD ข) ASD+ST ค) ASD+OSAST DS 0.011 และ ง) ASD+OSAST DS 0.016

4.15.3 การทดสอบแบบ recovery test

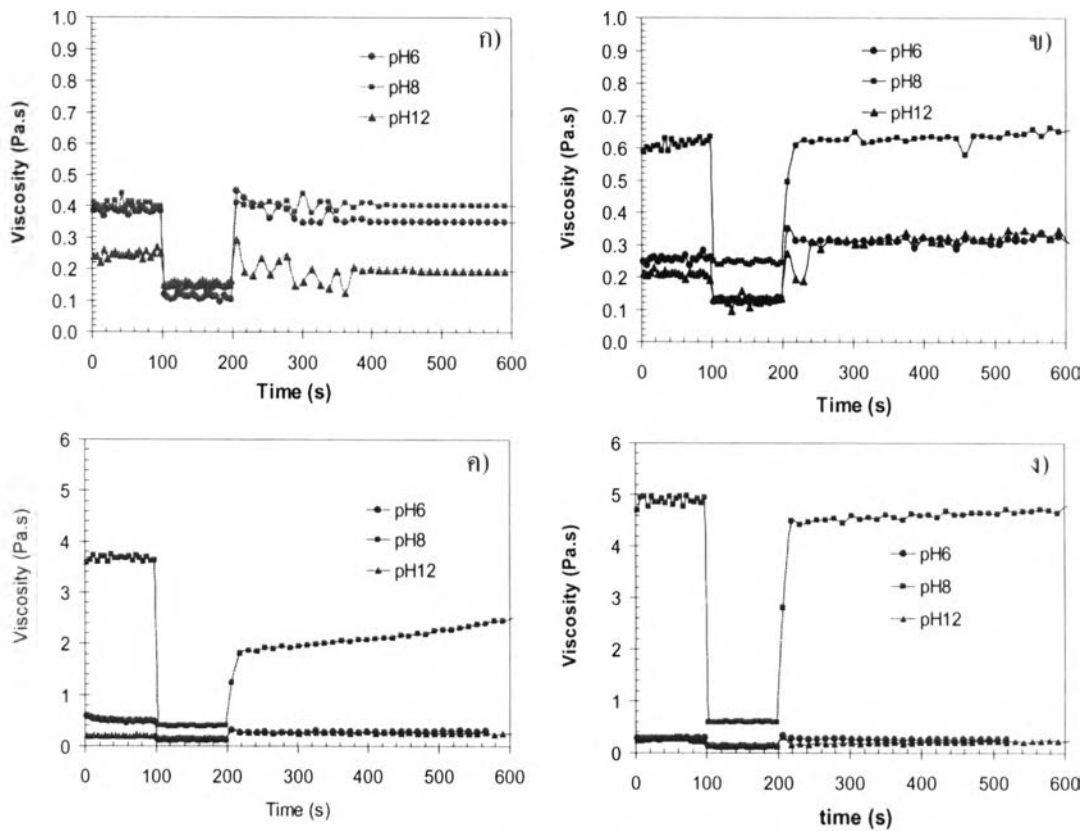
การมีอนุภาคที่มีประจุบวกเพิ่มขึ้นในระบบนั้นมีผลต่อการคลายตัวกลับของสูตรสารเคลือบ โดยสูตรที่มีการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้เป็น 6, 8 และ 12 นั้น สูตรที่มีแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการตัดแปร (รูปที่ 4. 38 ข) จะไม่หม้อลคิดทำให้ประจุที่เติมลงไปนั้นเกิดการรวมเฉพาะการเชื่อมกันของแป้งกับอนุภาคของ ASD เท่านั้น เมื่อทำการกวนสารด้วยอัตราเจือปนสูงแล้วลดอัตราเจือปนลงพบว่าใช้เวลาในการคืนตัวกลับ 54 วินาทีสำหรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 8 ส่วนที่ค่าความเป็นกรดด่างเป็น 6 และ 12 นั้นพบว่ามีค่าความหนืดสูงกว่าค่าความหนืดเริ่มต้นภายในเวลา 54 และ 120 วินาทีตามลำดับ การที่ระบบมีความหนืดเพิ่มสูงขึ้นกว่าค่าความหนืดเริ่มต้นอาจเนื่องจากการกวนที่อัตราเจือปนสูงแล้วลดลงอย่างทันทีทันใดนั้นอนุภาคในระบบเกิดการเชื่อมต่อกันอย่างรวดเร็วทำให้ค่าความหนืดเพิ่มสูงขึ้นซึ่งแตกต่างจากการทดสอบโดย steady shear ที่ให้แรงเจือปนค่อยๆเพิ่มและลดลงอย่างช้าๆ

ส่วนสูตรที่มี OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.011 (รูปที่ 4. 38 ค) นั้นสำหรับการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้เป็น 6, 8 และ 12 ตามลำดับนั้น ให้ค่าความหนืดเริ่มต้นประมาณ 0.5, 1.7

และ 0.2 ปาสคาลวินาทีและใช้เวลาในการคลายตัวกลับมาที่มีความหนืดเท่ากับตอนเริ่มต้นมากกว่า 242 วินาที เนื่องจากอนุภาค เมื่อทำการกววนสารด้วยอัตราเฉือนสูงนั้นอนุภาคที่จับกันเกิดแตกออกด้วยแรงเฉือนแล้วไม่สามารถคืนกลับมาจับกันใหม่ได้เมื่อลดอัตราเฉือนลงทำให้ค่าความหนืดเฉือนมีค่าลดลงโดยใช้เวลาในการคลายตัวกลับมาเกินเวลาที่ทำการสังเกต ส่วนสูตรที่มี OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ 0.016 (รูปที่ 4. 38 ง) ที่มีการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้เป็น 6, 8 และ 12 นั้น ให้ค่าความหนืดเริ่มต้นประมาณ 0.28, 5 และ 0.25 ปาสคาลวินาที ตามลำดับ เนื่องจากอนุภาคของประจุที่เติมลงไปเกิดการรบกวนและแข่งขันในการเชื่อมกับ ASD จุดเชื่อมที่เป็นโครงสร้างร่างแหบางจุดจึงน้อยลง ค่าความหนืดเริ่มต้นจึงลดลงและใช้เวลาในการคลายตัวกลับมาที่มีความหนืดเท่ากับตอนเริ่มต้นเป็น 5, 250 และ 380 ตามลำดับ

ตารางที่ 4. 9 แสดงค่าความหนืดของสูตรสารเคลือบสีที่อัตราเฉือน 0.1, 100 และ 0.1ปาสคาลวินาที โดย อัตราส่วนแบ่งต่อ ASD เป็น 0.08: 100 โดยน้ำหนักแห้ง (ความเป็นกรดต่างเป็น 8, 6 และ 12 ตามลำดับ)

| สูตรสารเคลือบสี | Eta (Pa.s) at shear rate (ต่อวินาที) | | | recovery time (s) |
|--------------------------|---------------------------------------|------|----------------|-------------------|
| | 0.1 (begin) | 100 | 0.1 (recovery) | |
| ASD pH8 | 0.41 | 0.14 | 0.41 | 0 |
| ASD pH6 | 0.38 | 0.11 | 0.35 | 156 |
| ASD pH12 | 0.25 | 0.16 | 0.19 | 174 |
| ASD+ST pH8 | 0.62 | 0.24 | 0.62 | 54 |
| ASD+ST pH6 | 0.25 | 0.12 | 0.32 | 120 |
| ASD+ST pH12 | 0.21 | 0.10 | 0.32 | >600 |
| ASD+OSAST DS 0.011 pH 8 | 3.68 | 0.41 | 2.45 | 242 |
| ASD+OSAST DS 0.011 pH 6 | 0.49 | 0.13 | 0.28 | >600 |
| ASD+OSAST DS 0.011 pH 12 | 0.21 | 0.16 | 0.25 | >600 |
| ASD+OSAST DS 0.016 pH 8 | 4.85 | 0.61 | 4.65 | 250 |
| ASD+OSAST DS 0.016 pH 6 | 0.29 | 0.14 | 0.28 | 5 |
| ASD+OSAST DS 0.016 pH 12 | 0.23 | 0.14 | 0.23 | 380 |



รูปที่ 4. 38 การคลายตัวกลับของสูตรสารเคลือบสีเมื่อใช้ อัตราส่วนของแป้งเจล ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100) ที่ปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 6, 8 และ 12 เมื่อ
 ก) ASD ข) ASD+ST ค) ASD+OSAST DS 0.011 และ ง) ASD+OSAST DS 0.016

การเติมกรดและเบสนั้นส่งผลต่อสมบัติเชิงวิทยากระแสของสูตรสารเคลือบสีจึงมีผลโดยตรงต่อการนำไปใช้งาน โดยอาจมีผลต่อความเสถียรในการเก็บและขนส่งด้วย จากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้ 6 และ 12 นั้นทำให้ความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำมีค่าลดลง เนื่องจากไม่ใช่ภาวะที่เหมาะสมของอนุภาคในระบบ จึงอาจแก้ไขโดยการปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้เป็น 8 เหมือนดังเช่นตอนเริ่มต้น อย่างไรก็ตามแป้ง OSAST ที่ระดับการแทนที่เป็น 0.011 และ 0.016 นี้ยังคงให้สมบัติแบบทิกโซทรอปี้จึงสามารถลดการเกิดรอยแปรงและยังทนต่อความเป็นกรด-ด่างมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่มีแป้งและมีแป้งที่ยังไม่ผ่านการดัดแปรในสูตรสารเคลือบสี

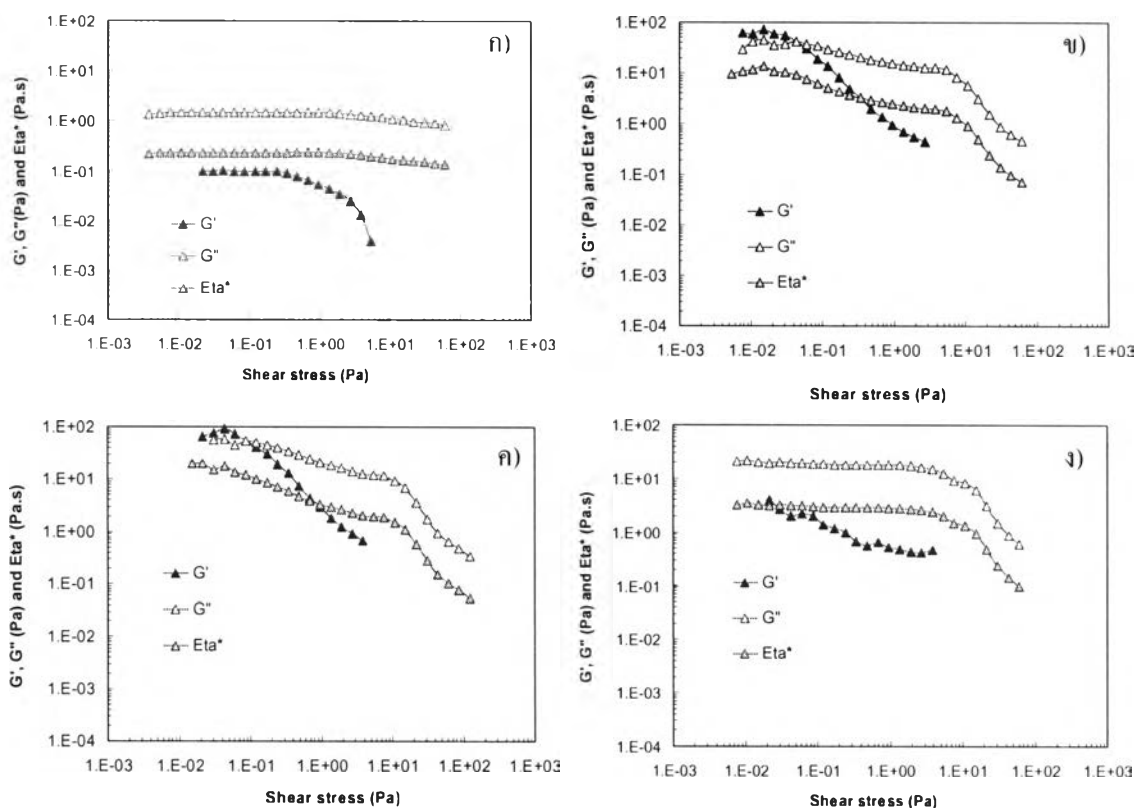
4.16 ผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติเชิงวิทยากระแสของแป้งเจลในสารอิมัลชัน อะคริลิกสไตรีนิกที่อัตราส่วนของแป้งต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08:100

ระบบแขวนลอยของสารเคลือบโดยส่วนมากประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมเล็กๆของเลเท็กซ์ โดยที่ค่าความหนืดของระบบนั้นขึ้นอยู่กับปัจจัยเหล่านี้ คือ สัดส่วนโดยปริมาตร ขนาดของอนุภาค การกระจายตัวของขนาดอนุภาค และอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคภายในระบบ สำหรับแรงกระทำในระบบนั้นประกอบด้วยแรงผลัก (long range repulsive force) และแรงดึงดูดแบบวันเดอ-วาลส์ (van der Waals force) ซึ่งระบบ ASD ส่วนใหญ่ประกอบด้วยหมู่กรดอ่อนที่ถูกทำให้เป็นกลางแล้ว [57] และถูกทำให้เสถียรโดยสารลดแรงตึงผิวหรือการปรับแต่งองค์ประกอบเชิงเคมีที่พื้นผิวของอนุภาคของเลเท็กซ์เอง การใช้สารช่วยให้ชั้นสามารถเพิ่มเสถียรภาพให้แก่อนุภาคที่กระจายตัวในตัวกลาง เช่น อนุภาคของเลเท็กซ์ ผงสี และตัวเติม ผ่านวิธีที่ง่ายที่สุดคือ การเพิ่มสัดส่วนเชิงปริมาตรของอนุภาคเหล่านั้น สำหรับสารช่วยให้ชั้นที่เป็นแอสซิเอทิพอลิเมอร์นั้นจะมีส่วนที่ชอบน้ำที่สามารถเกิดการบวมตัวแล้วดูดซับน้ำไว้ซึ่งการบวมตัวดังกล่าวนั้น ขึ้นอยู่กับความยาวของส่วนที่ชอบน้ำนี้ด้วยว่าสามารถเกิดการเกาะเกี่ยวกันได้มากน้อยเพียงใด สำหรับส่วนที่ไม่ชอบน้ำนั้นจะลดการเชื่อมกันกับน้ำและเกิดการรวมตัวกันเองเป็นกลุ่มของแอกกรีเกต เช่น กระบวนการเกิดไมเซลของสารลดแรงตึงผิว [99] หรือเกาะที่ผิวของอนุภาคที่แขวนลอยอยู่ เกิดเป็นโครงร่างแหสามมิติแบบชั่วคราวที่มีความเสถียรสูง

ผงสีไทเทเนียมไดออกไซด์มักมีโครงสร้างที่เป็นชั้นๆ ซึ่งพื้นผิวจะถูกปรับสภาพให้เป็นไฮเดรตออกไซด์มักใช้ร่วมกับซิลิกาเพื่อลดการเกิดอนุมลอิสระที่ผิวของผงสีไทเทเนียม โดยโครงสร้างแบบชั้นๆเหล่านี้ช่วยให้พื้นผิวของผงไทเทเนียมกับประจุลบของพอลิเมอร์ในภาวะเบสเกิดการเชื่อมกันได้ ผงสีไทเทเนียมที่ใช้ในสารเคลือบโดยส่วนใหญ่ นั้น ชั้นนอกเป็นไฮเดรตอะลูมินา ทำให้พื้นผิวมีความชอบน้ำและช่วยให้เกิดการดูดซับที่พื้นผิวเกิดขึ้นอย่างเสถียร [100] อย่างไรก็ตามได้มีการศึกษาผลของผงสีหรือสารลดแรงตึงผิวต่อความหนืดและสมบัติเชิงวิทยากระแสของระบบสารเคลือบฐานน้ำโดยส่วนใหญ่พบว่าสารช่วยให้ชั้นชนิดต่างๆนั้นไวต่อองค์ประกอบในสูตรสารเคลือบเป็นอย่างมากและพบว่าอนุภาคต่างๆภายในระบบนั้นมีผลต่อการเชื่อมกันของหมู่ไม่ชอบน้ำกับอนุภาคของพอลิเมอร์ [57] ดังนั้นจึงทำการศึกษาสมบัติเชิงวิทยากระแสของสูตรสารเคลือบเมื่อใช้แป้งเจลต่อ ASD เป็น 0.08 : 100 โดยน้ำหนักแห้งโดยมีผงสีไทเทเนียมไดออกไซด์ในระบบ สูตรสารเคลือบที่ทำการศึกษามีปริมาณของแข็งร้อยละ 54.02 โดยมีปริมาณผงสีเป็นร้อยละโดยปริมาตรที่ไม่ระเหย (pigment volume concentration, PVC) เป็น 37.5

4.16.1 ทดสอบ Amplitude sweep หรือ stress sweep

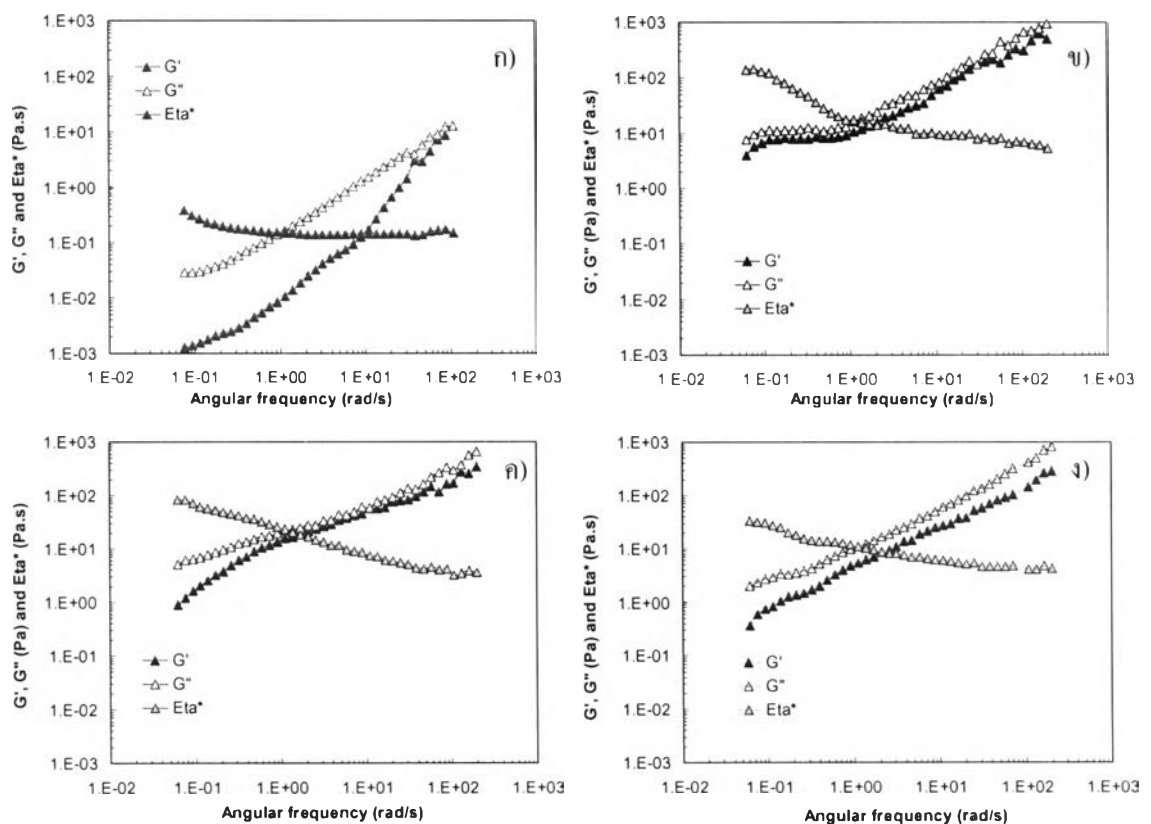
เมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรและแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่เป็น 0.011 (รูปที่ 4.39 ขและค) ทำให้สูตรสารเคลือบสีมีค่ามอดุลัสเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสูตรที่ไม่มีแป้งมันสำปะหลัง (รูปที่ 4.40 ก) และแป้งมันสำปะหลังดัดแปร อีกทั้งยังส่งผลให้บริเวณที่มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง (linear viscoelastic region) ของค่ามอดุลัสสะสม (G') แคบลงอีกด้วย และในระบบที่มีแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.016 (รูปที่ 4.39 ง) นั้นพบว่าค่ามอดุลัสและค่าความหนืดเชิงซ้อนมีค่าน้อยกว่าสูตรที่มีแป้งมันสำปะหลังและแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.011 แต่บริเวณที่มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง (linear viscoelastic region) ของค่ามอดุลัสสะสม (G') ของระบบที่มีแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.016 กว้างกว่าสองระบบดังกล่าว อย่างไรก็ตามยังคงมีค่ามอดุลัสสูงกว่าระบบที่ไม่ได้เติมแป้ง (รูปที่ 4.39 ก)



รูปที่ 4. 39 ค่ามอดุลัสและความหนืดเชิงซ้อนที่เป็นฟังก์ชันของค่าความเค้นเฉือนของสูตรสารเคลือบที่อัตราส่วนของแป้งต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100 เมื่อ ก) ASD+TiO₂ ข) ASD+ST+TiO₂ ค) ASD+OSAST DS 0.011+ TiO₂ และ ง) ASD+OSAST DS 0.016+ TiO₂ โดยปริมาณผง TiO₂ เป็นร้อยละ 37.5 โดยปริมาตรไม่ระเหยและสารเคลือบมีปริมาณของแข็งรวมร้อยละ 54.02

4.16.2 การทดสอบ Frequency sweep

สูตรสารเคลือบสีที่เตรียมขึ้นระหว่างแป้ง OSAST ต่อ ASD ที่อัตราส่วน 0.08: 100 โดยน้ำหนักแห้งและมีวงสีไทเทเนียมไดออกไซด์โดยมีปริมาณร้อยละของแข็งรวม 54.02 แล้วทำการทดสอบสมบัติที่ขึ้นกับเวลาโดยศึกษามอดุลัสที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเพิ่มความถี่เชิงมุมจาก 0.05 - 100 เรเดียนต่อวินาที พบว่า G' และ G'' มีค่าค่อยๆเพิ่มขึ้นโดยค่า $G'' > G'$ ซึ่งแสดงพฤติกรรมแบบคล้ายของเหลวในทุกสูตรสารเคลือบ โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างสูตรที่ไม่มีแป้ง สูตรที่เติมแป้งมันสำปะหลังและ OSAST ที่ระดับการแทนที่ 0.011 และ 0.016 นั้น พบว่า ระบบที่ไม่มีแป้งมีค่ามอดุลัสค่อนข้างต่ำ โดยเมื่อเติมแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรนั้นส่งผลให้ค่า G' และ G'' มีค่าเพิ่มขึ้น และยังพบว่าค่า G' มีค่าเข้าใกล้ G'' ซึ่งแสดงถึงการที่มีพฤติกรรมคล้ายเจลมากขึ้น ดังรูปที่ 4.40



รูปที่ 4. 40 ค่ามอดุลัสและความหนืดเชิงซ้อนที่เป็นฟังก์ชันของความถี่เชิงมุมของสูตรสาร

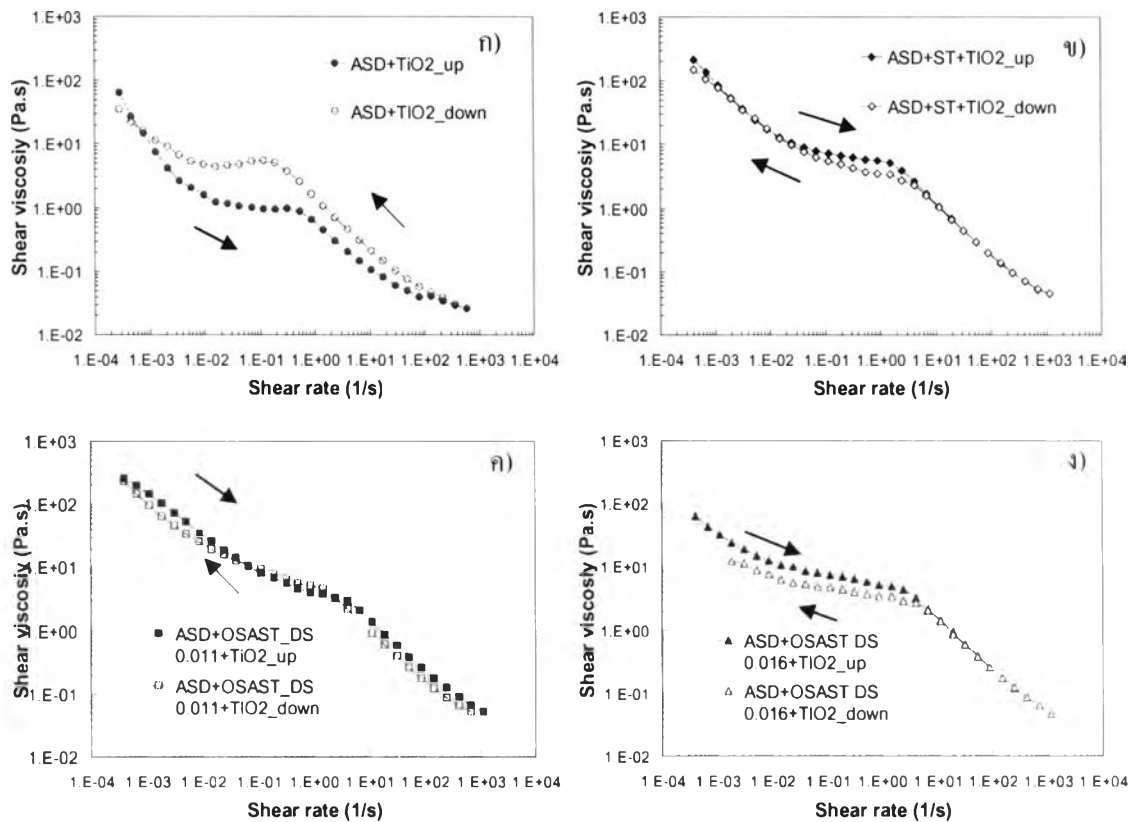
เคลือบที่อัตราส่วนของแป้งเจล ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100 เมื่อ

ก) ASD+TiO₂ ข) ASD+ST+TiO₂ ค) ASD+OSAST DS 0.011+ TiO₂ และ

ง) ASD+OSAST DS 0.016+ TiO₂ โดยปริมาณผง TiO₂ เป็นร้อยละ 37.5 โดยปริมาตรไม่ระเหยและสารเคลือบมีปริมาณของแข็งรวมร้อยละ 54.02

4.16.3 การทดสอบแบบ Steady rate sweep test และ ทิกโซทรอปี

สูตรสารเคลือบสีที่เตรียมขึ้นระหว่างแป้ง OSAST ต่อ ASD ที่อัตราส่วน 0.08: 100 โดยนำหนักแห้งและมีผงสีไทเทเนียมไดออกไซด์โดยมีปริมาณร้อยละของแข็งรวม 54.02 แล้วทำการศึกษาพฤติกรรมการไหล พบว่า ระบบ ASD ที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ (รูปที่ 4.41 ก) นั้นแสดงพฤติกรรมการไหลแบบทิกโซทรอเชิงลบที่เกิดจากผลของการเพิ่มความถี่ในการชนกันของอนุภาคกระจายตัว ทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคมากขึ้นจึงเกิดการต้านทานการไหลมากขึ้น โดยที่อนุภาคที่กระจายตัวเดี่ยวๆภาวะเริ่มต้นเกิดการรวมตัวกันเมื่อได้รับแรงเฉือนและเมื่อเข้าสู่ภาวะพักแล้วกลุ่มอนุภาคเกิดการแตกออกแต่ก็ยังมีอันตรกิริยาต่อกันมากกว่าที่ภาวะเริ่มต้น [13, 57] เมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังในระบบสารเคลือบสี (รูปที่ 4.41 ข) พบว่า ระบบมีค่าความหนืดเพิ่มสูงขึ้นโดยแสดงสมบัติแบบทิกโซทรอปีเล็กน้อยที่อัตราเฉือนช่วง 0.0 1-10 ต่อวินาทีซึ่งเป็นระดับที่สามารถเกิดการไหลให้ได้อัตรา ส่วนระบบที่มีแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.011 (รูปที่ 4.42 ค) จะทำให้มีค่าความหนืดใกล้เคียงกับระบบที่มีแป้งมันสำปะหลังและสมบัติทิกโซทรอปีเกิดลดลงโดยอยู่ในช่วงอัตราเฉือน 0.001-0.1 และช่วง 1-1000 ต่อวินาที สำหรับสูตรสารเคลือบสีที่ใช้แป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.016 (รูปที่ 4.41 ง) พบว่า แสดงสมบัติแบบทิกโซทรอปีชัดเจนในช่วงอัตราเฉือน 0.001-10 ต่อวินาที เมื่อพิจารณาพฤติกรรมการไหลในช่วงอัตราเฉือนต่ำนั้น (<5 ต่อวินาที) พบว่า สารเคลือบสีทุกสูตรมีค่าความหนืดค่อนข้างสูงแสดงถึงความคงตัวที่ดีขณะเก็บขณะที่ในช่วงอัตราเฉือนเพิ่มสูงขึ้น (>5 ต่อวินาที) ค่าความหนืดเฉือนจะลดลงแสดงการไหลแบบแรงเฉือนลด (shear thinning) โดยที่ประสิทธิภาพการเพิ่มความข้นหนืดเพิ่มขึ้นเมื่อใช้แป้งและแป้ง OSAST ที่ระดับการแทนที่เป็น 0.011 ขณะที่ แป้ง OSAST ที่ระดับการแทนที่เป็น 0.016 มีประสิทธิภาพการเพิ่มความข้นหนืดน้อยกว่า 2 ระบบแรกแต่พบว่า มีสมบัติทิกโซทรอปีชัดเจน ทั้งนี้เนื่องจากการที่มีหมู่อัลคิลในระบบสารเคลือบสีที่มากระดับหนึ่งนั้น อนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์จะมีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพในการเพิ่มความข้นหนืด เนื่องจากอนุภาคของไทเทเนียมไดออกไซด์จะรบกวนการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่น้ำไม่ชอบน้ำโดยการดูดซับหมู่น้ำไม่ชอบน้ำไว้ที่ผิวของอนุภาคผงสี (ไทเทเนียมไดออกไซด์) ทำให้จำนวนแอกกรีเกตลดลง เกิดโครงสร้างร่างแหแบบสามมิติได้น้อยลงค่าความหนืดจึงมีค่าลดลง [97,100] ทุกสูตรสารเคลือบสีที่ทำการศึกษามีพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดที่มีความข้นสูง ซึ่งแสดงถึงลักษณะเฉพาะระบบแขวนลอยที่มีความเข้มข้นสูง [57]แสดงดังรูปที่ 4.41 นอกจากนั้นยังพบการเปลี่ยนแปลงของความข้นในช่วงอัตราเฉือน 10 – 1,000 1/s ซึ่งเกิดเนื่องมาจากหลายสาเหตุ คือ การที่อนุภาคเคลื่อนตัวออกจากผนังหัววัดทำให้เกิดการไหลแบบเลื่อนหลุดที่ผนัง (wall slip) ณ อัตราเฉือนต่ำ [101] การแตกออกของกลุ่มแอกโกลเมอเรต [102, 103] หรือ ผลของความเค้นแบบไฮโดรไดนามิกส์



รูปที่ 4. 41 พฤติกรรมการไหลของสูตรสารเคลือบที่อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้ง เป็น 0.08: 100 เมื่อ ก) ASD+TiO₂ ข) ASD+ST+TiO₂ ค) ASD+OSAST DS 0.011+TiO₂ และ ง) ASD+OSAST DS 0.016+TiO₂ โดยปริมาณผง TiO₂ เป็นร้อยละ 37.5 โดยปริมาตรไม่ระเหยและสารเคลือบมีปริมาณของแข็งรวมร้อยละ 54.02

4.16.4 การทดสอบแบบ recovery test

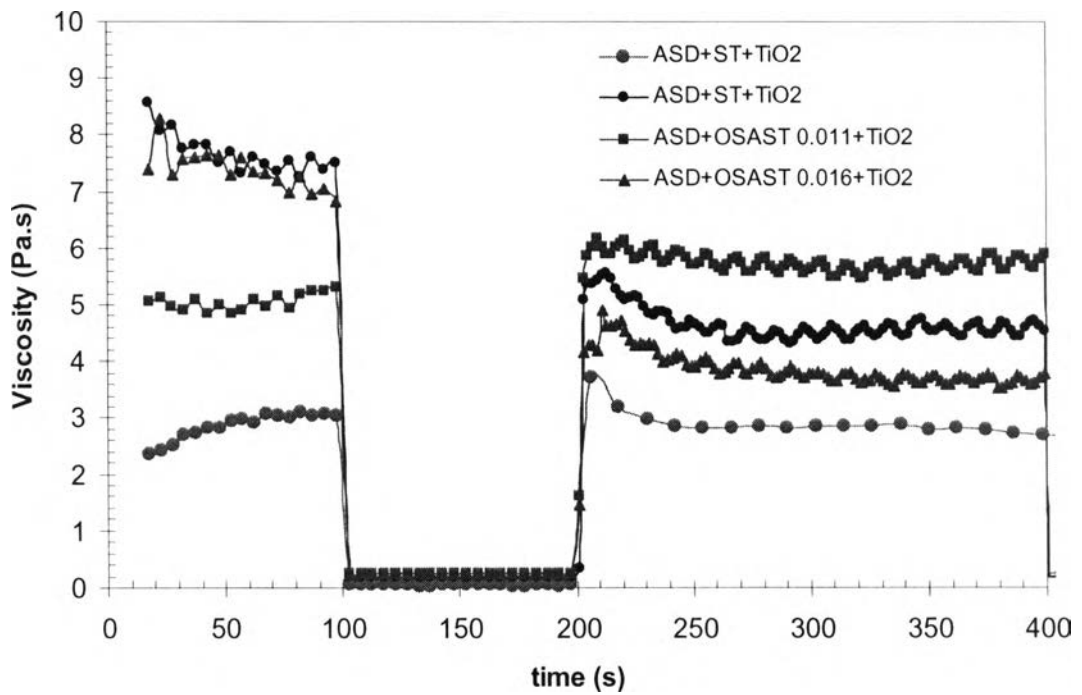
สูตรสารเคลือบสีที่เตรียมขึ้นระหว่างแป้ง OSAST ต่อ ASD ที่อัตราส่วน 0.08: 100 โดยน้ำหนักแห้งและมีผงสีไทเทเนียมไดออกไซด์โดยมีปริมาณร้อยละของแข็งรวม 54.02 แล้วทำการศึกษาการคลายตัวกลับของสารเคลือบสี พบว่า ระบบ ASD ที่มีเพียงไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นมีค่าความหนืดเริ่มต้นเป็น 2.74 ปาสคาลวินาทีซึ่งมีค่าต่ำที่สุดในระบบที่ทำการศึกษา เมื่อผ่านการให้อัตราเฉือนสูงพบว่าค่าความหนืดจะสูงขึ้นอย่างรวดเร็วและมีค่าสูงกว่าค่าความหนืดเริ่มต้นอย่างมาก ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติ anti thixotropy ของระบบดังกล่าว จากนั้นจึงใช้เวลาถึง 168 วินาทีจึงมีค่าความหนืดใกล้เคียงกับค่าความหนืดเริ่มต้น ส่วนระบบที่มีแป้งมันสำปะหลังที่ไม่ผ่านการดัดแปรใน ASD นั้นมีความหนืดเริ่มต้นเป็น 7.98 ปาสคาลวินาทีและหลังจากผ่านอัตราเฉือนสูงแล้วเมื่อเวลาผ่านไป 149 วินาทีค่าความหนืดมีค่าคงที่เป็น 4.57 Pa.s ซึ่งมีค่าต่ำกว่าค่าความหนืดเริ่มต้น ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติทิกโซทรอปี ส่วนระบบ OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่เป็น

0.011 นั้น มีค่าความหนืดเริ่มต้นประมาณ 5.18 ปาสคาลวินาทีและเวลาในการคลายตัว กลับมา มีความหนืดใกล้เคียงกับตอนเริ่มต้นเป็น 71 วินาที ขณะที่ระบบ OSAST ที่มีค่าระดับการ แทนที่เป็น 0.016 นั้นมีค่าความหนืดเริ่มต้นเป็น 7.44 ปาสคาลวินาทีและเวลาในการคลายตัว กลับมา มีความหนืดคงที่เป็น 147 วินาที

จะเห็นได้ว่าการเติมแป้งมันสำปะหลังและ OSAST ช่วยให้ระบบมีความหนืดเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งระบบที่มีแป้งไม่ผ่านการดัดแปร และ OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ 0.016 นั้นส่งผลให้ค่า ความหนืดเริ่มต้นลดลง ส่วนค่าความหนืดที่อัตราเฉือนสูง และเวลาในการคลายตัวมีค่าใกล้เคียง กัน แต่ระบบที่มี OSAST มีค่าความหนืดคงที่ของการคลายตัวต่ำกว่า ซึ่งสอดคล้องกับการที่พบว่า มีพฤติกรรมทิกโซทรอปี้ชัดเจนกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความหนืดเริ่มต้นต่ำกว่าในระบบที่มีแป้ง มันสำปะหลังเล็กน้อย เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของสายโซ่อัลคิลเกิดอันตรกิริยากับไทเทเนียม-ได ออกไซด์ จึงส่งผลกระทบต่อโครงสร้างร่างแหมีความแข็งแรงลดลง ค่าความหนืดจึงมีค่าต่ำกว่า ระบบที่มีแป้งที่ไม่มีหมู่อัลคิลดังกล่าว

ตารางที่ 4. 10 ค่าความหนืดของสูตรสารเคลือบสีที่อัตราเฉือน 0.1, 100 และ 0.1ปาสคาล ที่ อัตราส่วนแป้งต่อ ASD เป็น 0.08: 100 โดยน้ำหนักแห้ง ซึ่งมีปริมาณผง TiO₂ เป็น ร้อยละ 37.5 โดยปริมาตรไม่ระเหยและสารเคลือบมีปริมาณของแข็งรวมร้อยละ 54.02

| สูตรสารเคลือบสี | Eta (Pa.s) at shear rate (ต่อวินาที) | | | recovery time (s) |
|---|---------------------------------------|------|----------------|-------------------|
| | 0.1 (begin) | 100 | 0.1 (recovery) | |
| 1. ASD+ TiO ₂ | 2.74 | 0.05 | 2.17 | 168 |
| 2. ASD+ST+ TiO ₂ | 7.98 | 0.19 | 4.57 | 149 |
| 3. ASD+OSAST DS 0.011+ TiO ₂ | 5.18 | 0.24 | 5.76 | 71 |
| 4. ASD+OSAST DS 0.016+ TiO ₂ | 7.44 | 0.24 | 3.68 | 147 |



รูปที่ 4. 42 การคลายตัวกลับของสูตรสารเคลือบที่อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนัก
 แห่งเป็น 0.08: 100 เมื่อ ก) ASD+TiO₂ ข) ASD+ST+TiO₂ ค) ASD+OSAST DS
 0.011+ TiO₂ และ ง) ASD+OSAST DS 0.016+ TiO₂ โดยปริมาณผง TiO₂ เป็น
 ร้อยละ 37.5 โดยปริมาตรไม่ระเหยและสารเคลือบมีปริมาณของแข็งรวมร้อยละ
 54.02

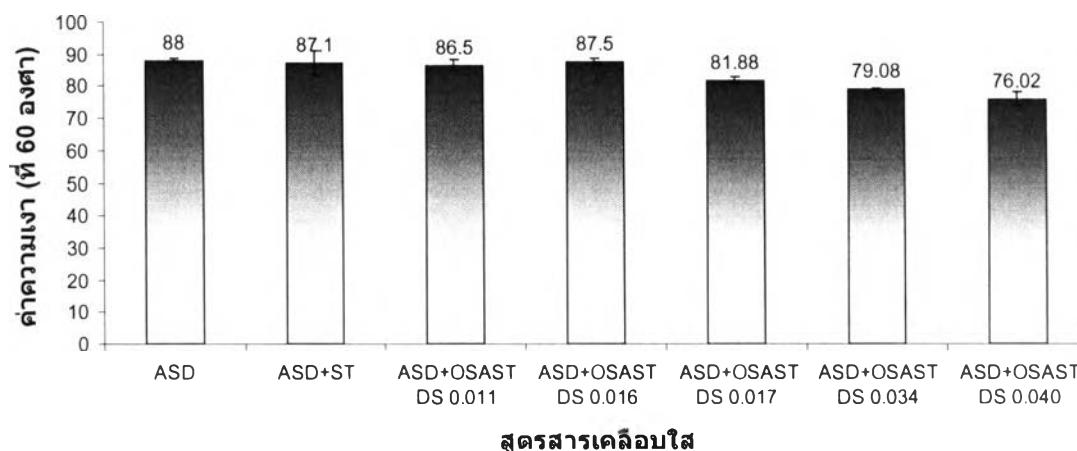
จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าการใช้แป้ง OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ 0.016 ในระบบที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพสมบัติเชิงวิทยากระแสที่อัตราส่วนแป้งต่อ ASD เป็น 0.08: 100 ได้เนื่องจากมีสมบัติคล้ายเจลที่ความเค้นต่ำ ขณะเดียวกันยังมีช่วง LVE กว้าง จึงมีความเสถียรสูง อีกทั้งยังแสดงสมบัติแรงเฉือนลดและทิกโซทรอปี้ที่ชัดเจน อย่างไรก็ตามผลของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์ส่งผลให้ค่าความหนืดของระบบลดลงเล็กน้อย เนื่องจากเกิดการดูดซับหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์แต่ยังแสดงสมบัติแบบทิกโซทรอปี้ โดยที่แป้งที่ไม่ผ่านการดัดแปรนั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพความข้นหนืดได้เช่นเดียวกันเมื่อมีไทเทเนียมไดออกไซด์ดังกล่าวโดยกลไกของการบวมตัวเชิงปริมาตร จึงนำสูตรดังกล่าวนี้ไปทดสอบสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบสีเมื่อแห้งตัวต่อไป โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบรวมทั้งสูตรที่ใช้แป้ง OSAST ที่มีค่าระดับการแทนที่ต่างๆด้วย

4.17 สมบัติทางกายภาพของฟิล์มสารเคลือบเมื่อแห้ง

การเตรียมสูตรสารเคลือบนั้นนอกจากจะทำการศึกษาในขณะที่เปียกแล้ว ยังจำเป็นต้องศึกษาสมบัติของสารเคลือบเมื่อแห้งตัวเป็นฟิล์ม โดยสูตรสารเคลือบใสและสารเคลือบสีที่นำมาทดสอบสมบัติทางกายภาพนี้มีปริมาณของแข็งร้อยละ 50.04 และ 54.02 โดยทำการวัดค่าความเงา (gloss) การยึดติด (adhesion) การไหลให้ได้ระนาบ (leveling) และ การย้อย (sagging)

4.17.1 สูตรสารเคลือบใส

จากผลการทดสอบพบว่า ฟิล์มสารเคลือบสีที่เตรียมได้มีค่าความเงาใกล้เคียงกันแต่มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อใช้แป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่เพิ่มสูงขึ้น ค่าความเงาจึงมีค่าลดลงเล็กน้อย อีกทั้งการใช้แป้ง OSAST เป็นสารเติมแต่งในปริมาณที่น้อยมาก จึงแทบไม่ส่งผลต่อค่าความเงารวมถึงค่าการยึดติดที่ค่อนข้างต่ำมากเนื่องจากอิมัลชันที่ใช้ (Acrylic styrene copolymer, ASD) มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำมาก (15 องศาเซลเซียส) ทำให้ความแข็งแรงของฟิล์มต่ำมาตั้งแต่เริ่มแรกและแป้ง OSAST ไม่ได้ช่วยเพิ่มสมบัติด้านการยึดติดโดยสาร ASD และสูตรสารเคลือบที่มีแป้งและแป้ง OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่าง ๆ นั้นมีสมบัติการยึดติดไม่แตกต่างกัน ส่วนสมบัติการไหลให้ได้ระนาบลดลงหนึ่งระดับขณะที่มีสมบัติการป้องกันการไหลย้อยดีขึ้นในสูตรที่ใช้แป้ง OSAST แสดงดังรูปที่ 4. 43 และตารางที่ 4.10



รูปที่ 4. 43 ความเงาของสูตรสารเคลือบสีที่อัตราส่วนของแป้ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น

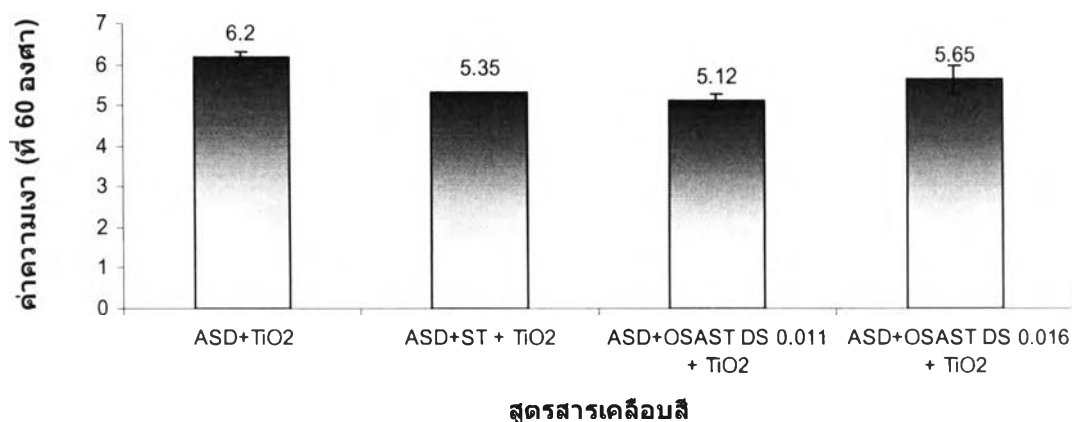
0.08: 100

ตารางที่ 4. 11 แสดงสมบัติทางกายภาพของฟิล์มสารเคลือบใสเมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังและแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ต่างกันโดยมีอัตราส่วนของแป้งต่อ ASD เป็น 0.08 ต่อ 100

| สูตรสารเคลือบใส | การยึดติด | การไหลได้ระนาบ | การย่อย |
|-----------------------|-----------|----------------|---------|
| 1. ASD | 0B/4 | 2 mm | 2 |
| 2. ASD+ST | 0B/4 | 1mm | 1 |
| 3. ASD+OSAST DS 0.011 | 0B/4 | 1mm | 1 |
| 4. ASD+OSAST DS 0.016 | 0B/4 | 1mm | 1 |
| 5. ASD+OSAST DS 0.017 | 0B/4 | 1mm | 1 |
| 6. ASD+OSAST DS 0.034 | 0B/4 | 1mm | 1 |
| 7. ASD+OSAST DS 0.040 | 0B/4 | 1mm | 1 |

4.17.2 สูตรสารเคลือบสี

จากผลการทดสอบพบว่า ฟิล์มสารเคลือบสีที่เตรียมได้มีค่าความเงาใกล้เคียงกันแต่มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อใช้แป้งมันสำปะหลังและแป้ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ เป็น 0.011 และ 0.016 เนื่องจากการใช้แป้งเป็นสารเติมแต่งในปริมาณที่น้อยมาก จึงแทบไม่ส่งผลต่อค่าความเงารวมถึงค่าการยึดติดที่ค่อนข้างต่ำมากเนื่องจากอิมัลชันที่ใช้ (Acrylic styrene copolymer, ASD) มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำมาก (15 องศาเซลเซียส) ทำให้ความแข็งแรงของฟิล์มต่ำมากตั้งแต่เริ่มแรกและแป้ง OSAST ไม่ได้ช่วยเพิ่มสมบัติด้านการยึดติด โดยสาร ASD และสูตรสารเคลือบที่มีแป้งและแป้ง OSAST ที่ระดับการแทนที่ต่าง ๆ นั้นมีสมบัติการยึดติดสมบัติการไหลให้ได้ระนาบและสมบัติการย่อย ไม่แตกต่างกันในทุกสูตรสารเคลือบสี แสดงดังรูปที่ 4. 44 และตารางที่ 4.12



รูปที่ 4. 44 ความเงาของสูตรสารเคลือบสีที่อัตราส่วนของแบ่ง ต่อ ASD โดยน้ำหนักแห้งเป็น 0.08: 100 โดยปริมาณผง TiO₂ เป็นร้อยละ 37.5 โดยปริมาตรไม่ระเหยและสารเคลือบมีปริมาณของแข็งรวมร้อยละ 54.02

ตารางที่ 4. 12 แสดงสมบัติทางกายภาพของฟิล์มสารเคลือบสีเมื่อใช้แบ่งมันสำปะหลังและแบ่ง OSAST ที่มีระดับการแทนที่ 0.011 และ 0.016 โดยมีอัตราส่วนของแบ่งต่อ ASD เป็น 0.08 ต่อ 100 โดยปริมาณผง TiO₂ เป็นร้อยละ 37.5 โดยปริมาตรไม่ระเหยและสารเคลือบมีปริมาณของแข็งรวมร้อยละ 54.02

| สูตรสารเคลือบสี | การยึดติด | การไหลได้ระนาบ | การย่อย |
|---|-----------|----------------|---------|
| 1. ASD+ TiO ₂ | 0B/3 | 1 mm | 1 |
| 1. ASD+ST+TiO ₂ | 0B/3 | 1 mm | 1 |
| 2. ASD+OSAST DS 0.011+ TiO ₂ | 0B/3 | 1 mm | 1 |
| 3. ASD+OSAST DS 0.016+ TiO ₂ | 0B/3 | 1 mm | 1 |

จะเห็นได้ว่าการใช้แบ่งดัดแปร OSAST เป็นสารดัดแปรสมบัติเชิงวิทยากระแสนั้นสามารถนำมาใช้ได้จริงในสูตรสารเคลือบสีและสูตรสารเคลือบสี เมื่อทำการเลือกปริมาณและความเป็นกรดต่าง ในระบบสารอิมัลชันอะคริลิกสไตรีนพอลิเมอร์ร่วม (ASD) ที่เหมาะสมก็จะมีสมบัติขณะเปียกของสารเคลือบที่ดัชนีเก็บและเมื่อทำการใช้งาน ส่วนคุณสมบัติของฟิล์มสารเคลือบเมื่อแห้งตัวนั้นมีความมันเงาลดลงเล็กน้อย อาจช่วยในเรื่องกำลังการซ่อนแสง โดยไม่ทำให้สมบัติทางการยึดติดของฟิล์มสารเคลือบสีแตกต่างจากก่อนเติมสารดัดแปรสมบัติเชิงวิทยากระแสนั้นและช่วยป้องกันการไหลย่อยของฟิล์ม ส่วนในสารเคลือบสีนั้นให้สมบัติทางกายภาพ คือ ความเงา การยึดติด การไหลได้ระนาบและการป้องกันการไหลย่อยไม่แตกต่างกัน