ไฮดรอกซีโพรพิเลชันของแป้งมันสำปะหลัง

นางสาวพิมพ์อร บัวจำรัส

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-1276-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

HYDROXYPROPYLATION OF TAPIOCA STARCH

Miss Pimorn Buachamras

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-17-1276-6

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

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

.....Dean of Faculty of Science

(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor

(Werawat Lertwanawatana, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Surachai Pornpakakul, Ph.D.)

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

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต พิมพ์อร ชัวจำรัส
หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2545 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

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

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Program Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Pimorn Buachamras

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature

Academic year 2002 Co-advisor 's signature

ACKNOWLEDGEMENTS

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

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

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

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

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

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI) iv

ABSTRACT (IN ENGLISH) v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES xii

LIST OF FIGURES xiii

LIST OF SCHEME xv

CHAPTER I: INTRODUCTION

1.1 Introduction 1

1.2 Objective 2

1.3 Scope of the Research 2

CHAPTER II: THEORETICAL BACKGROUND

2.1 Tapioca 3

2.2 Starch 7

2.2.1 Characteristics of Starch Granules 8

2.2.2 Chemical Structure of Starch 8

2.2.3 Gelatinization Phenomena 12

2.3 Modified Starches 14

2.3.1 Chemically Modified Starches 15

2.3.1.1 Acid Conversions or Acid-Modified Starch 15

2.3.1.2 Hydroxyethylated Starch 15

CONTENTS (continued)

PAGE

2.3.1.3 Starch Phosphate Monoesters 16
2.3.1.4 Cross-linked Starch 16
2.3.1.5 Acetylated Starch 17
2.4 Hydroxypropylated Starch 17
2.4.1 Reaction Mechanism 17
2.4.2 Reaction Conditions 19
2.4.2.1 Aqueous Reactions 19
2.4.2.2 Nonaqueous Reactions 21
2.4.2.2.1 Dry Reaction 21
2.4.2.2.2 Organic Liquid Slurry Reaction 22
2.4.3 Degree of Substitution 22
2.4.4 Brabender Viscoamylograph 24
2.5 Literature Reviews 25

CHAPTER III: EXPERIMENTAL PROCEDURE

3.1 Materials 31
3.1.1 Tapioca Starch 31
3.1.2 Hydroxypropylating Agents 31
3.2 Instruments 31
3.3 Experimental Procedure 32
3.3.1 Preliminary Study of Hydroxypropylation of Tapioca Starch 32
3.3.2 Effect of Sodium Sulfate on Degree of Substitution 32
3.3.3 Effect of Sodium Hydroxide on Degree of Substitution 32

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS (continued)

PAGE

3.3.4 Effect of Propylene Oxide Concentration on Degree of Substitution 32
3.3.5 Effect of the Reaction Time on Degree of Substitution 33
3.3.6 Effect of Temperature on Degree of Substitution 33
3.3.7 Effect of the Reaction Medium on Degree of Substitution 33
3.3.8 High Degree of Substitution of Hydroxypropylated Tapioca Starch 33
3.4 Determination of Degree of Substitution by Colourimetry 34
3.4.1 Preparation of Standard Curve 34
3.4.2 Sample Preparation 34
3.4.3 Analysis 34
3.5 Determination of Degree of Substitution by ^{1}H-NMR 35
3.6 Examination of Physical Properties 35
3.6.1 Gelatinization Temperature 35
3.6.2 Moisture 35
3.6.3 Starch Morphology 36

CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Examination of Physical Properties of Native Tapioca Starch 37
4.2 Preliminary Study of Hydroxypropylation of Tapioca Starch 39
4.3 Effect of Sodium Sulfate on Degree of Substitution 41
4.4 Effect of Sodium Hydroxide on Degree of Substitution 43
4.5 Effect of Propylene Oxide Concentration on Degree of Substitution 46
4.6 Effect of the Reaction Time on Degree of Substitution 48
4.7 Effect of Temperature on Degree of Substitution 49
4.8 Effect of the Reaction Medium on Degree of Substitution 51

CONTENTS (continued)

PAGE

4.9 High Degree of Substitution of Hydroxypropylated Tapioca Starch 52
4.10 Determination of Degree of Substitution by ^{1}H-NMR 54
4.11 Examination of Physical Properties 57
4.11.1 Gelatinization Temperature 57
4.11.2 Moisture 62
4.11.3 Granule Morphology 63

CHAPTER V: CONCLUSION AND SUGGESTION

5.1 Conclusion 64
5.2 Suggestion of Further Work 65

REFERENCES 66

APPENDICES 69
APPENDIX A 70
APPENDIX B 72
APPENDIX C 73
APPENDIX D 75
APPENDIX E 77
APPENDIX F 79
APPENDIX G 82
APPENDIX H 84
APPENDIX I 85
APPENDIX J 86

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS (continued)

PAGE

APPENDIX K 87

VITA 88

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLES PAGE

2.1 Cassava: Harvested area and production in 1998-2000 4

2.2 Typical composition of mature cassava roots 5

2.3 Percent of amylose and amylopectin in reserve plant starch 9

2.4 Starch granule characteristics 13

2.5 Properties of various corn starches 18

4.1 Degree of substitution of hydroxypropylated tapioca starch from primary condition 40

4.2 Effect of the quantity of sodium sulfate on degree of substitution 42

4.3 Effect of the quantity of sodium hydroxide on degree of substitution 44

4.4 Effect of propylene oxide concentration on degree of substitution 47

4.5 Effect of the reaction time on degree of substitution 48

4.6 Effect of temperature on degree of substitution 50

4.7 Effect of the ethanol concentration on degree of substitution 51

4.8 Degree of substitution of hydroxypropylated tapioca starch 53

4.9 Degree of substitution values of hydroxypropylated tapioca starch determined by colourimetry and ^{1}H-NMR 54

4.10 Effect of degree of substitution on gelatinization temperature of hydroxypropylated tapioca starch 58

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURES PAGE

2.1 Pasting history of corn, sorghum and wheat starches with tapioca added for comparison 6
2.2 Representation partial structures of amylose and amylopectin 11
2.3 Typical pasting behavior of starches from three genotypes of maize 14
4.1 Scanning electron micrograph of native tapioca starch 37
4.2 Brabender viscograph of native tapioca starch 38
4.3 The plot of the quantity of Na_2SO_4 versus degree of substitution 42
4.4 The plot of the quantity of NaOH versus degree of substitution 44
4.5 The plot of the concentration of propylene oxide versus degree of substitution 46
4.6 The plot of the reaction time versus degree of substitution 49
4.7 The plot of temperature versus degree of substitution 50
4.8 The ^{1}H-NMR spectra of native tapioca starch 55
4.9 The ^{1}H-NMR spectra of hydroxypropylated tapioca starch (DS=0.2130) 56
4.10 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.0664) compare with native tapioca starch 59
4.11 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.0752) compare with native tapioca starch 59
4.12 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.0927) compare with native tapioca starch 60
4.13 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.1013) compare with native tapioca starch 60
4.14 Brabender viscograph of hydroxypropylated tapioca starch (DS= 0.2130) compare with native tapioca starch 61

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURES PAGE

4.15 Scanning electron micrographs of native and hydroxypropylated tapioca starch 63

A.1 The plot of propylene glycol concentration versus absorbance at λ_{max} 590 nm 70

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEME

SCHEME PAGE

2.1 The generally accepted mechanism for the reaction of propylene oxide and starch under alkaline conditions 20

4.1 The side reaction between propylene oxide and chloride ion 41

4.2 Base-catalyzed hydrolysis of propylene oxide 45

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย