

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์



2.1 สารเคลือบผิว (surface coating) [9]

2.1.1 ประเภทของสารเคลือบผิว สามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ สี วาร์นิช และ แล็กเกอร์ ดังมีรายละเอียดดังนี้

2.1.1.1 สี (Paint) หมายถึง สารที่มีส่วนผสมของผงสี (pigment) สารยึด (binder) หรือ สิ่งนำ (vehicle) ตัวทำละลาย (solvent) และสารเติมแต่ง (additives) โดยรายละเอียด องค์ประกอบของสีนั้นจำแนกได้เป็น 4 ส่วนด้วยกัน คือ

- ผงสี เป็นสารที่ให้สีและมีความสามารถในการปิดบังพื้นผิวหรือกำลังซ่อนแสง (hiding power) โดยผงสีอาจเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ก็ได้ โดยตัวอย่างที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น ผงสี โมโนเอโซ (monoazo pigment) และสารอนินทรีย์ เช่น โทเทเนียมไดออกไซด์ และ ตัวผสมเพิ่ม (extender) เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ดินขาว (china clay)

- สารยึดหรือสิ่งนำสี อาจเรียกว่า สารเคลือบหรือไบน์เดอร์ (binder) เป็นสารที่มีหน้าที่ยึด หรือประสานอนุภาคของสารประกอบ ในสีเข้าไว้ด้วยกันให้เกิดเป็นฟิล์มของสีติดแน่นกับพื้นผิวที่ ถูกเคลือบ สารยึดจะอยู่ในรูปของอิมัลชัน คือเป็น เม็ดเพลเล็ต (pellet) แขวนลอยอยู่ มีสีขาวขุ่น คล้ายนมสด หรือขาวติดกระดาษ(กรณีที่มีความเข้มข้นสูง) ที่มีขายในท้องตลาด จะเป็นแผ่นฟิล์ม ใสเมื่อแห้ง เมื่อนำไปผสมเป็นสีแล้วจะทำให้การยึดเกาะแน่น มีความเหนียว การยึดหยุ่นตัว ความ คงทน ความแข็งแรง ตลอดจนอัตราการแห้งตัวของสีที่ดี ตัวอย่างของสารยึด คือ เรซินธรรมชาติ เรซินสังเคราะห์ และ น้ำมันแห้งเร็ว เป็นต้น [10]

- ตัวทำละลาย (solvent) ทำหน้าที่ปรับความหนืดของสี เพื่อให้เหมาะสมกับการผลิตและ การใช้งาน โดยตัวทำละลายของสีอิมัลชัน คือ น้ำ

- สารเติมแต่ง เป็นสารที่เติมลงไปในสีเพียงเล็กน้อย เพื่อช่วยให้สีมีสมบัติพิเศษเพิ่มเติม ตามความต้องการของผู้ผลิตสี เช่น ช่วยให้สีนั้นทาเรียบไม่เป็นรอยแปรง ช่วยป้องกันการขึ้นรา ช่วยให้สีมีคุณภาพในการลดความฟืด โดยตัวอย่างของสารเติมแต่ง ได้แก่ สารกระจายผงสีและ แป้ง สารช่วยให้สีแห้งเร็ว สารช่วยให้สีขึ้น และ สารดัดแปรสมบัติเชิงวิทยาศาสตร์ที่ช่วยให้สีมี สมบัติการไหลที่พอเหมาะในการเก็บและการใช้งานจริง เป็นต้น

2.1.1.2 วาร์นิช (Varnish) คือ สารเคลือบผิวที่ประกอบด้วยสารยึดเพียงอย่างเดียว

2.1.1.3 แล็กเกอร์ (Lacquer) คือ สารละลายที่ได้จากการนำเรซินหรือสารยึดมาละลายในตัวทำละลายอินทรีย์

2.1.2 สารเคลือบผิวฐานตัวทำละลายและฐานน้ำ

หากจำแนกประเภทของสารเคลือบผิวโดยการใช้ตัวทำละลายที่เป็นน้ำหรือตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์แล้ว สามารถแบ่งประเภทของสารเคลือบผิวได้เป็นสองประเภทใหญ่ๆได้แก่ สารเคลือบผิวฐานตัวทำละลายและสารเคลือบผิวฐานน้ำ

สารเคลือบผิวฐานตัวทำละลาย (Solvent-based coatings) คือ สารเคลือบผิวที่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ซึ่งใช้เป็นปริมาณมากเกือบร้อยละ 50 ขององค์ประกอบทั้งหมดในสูตร จึงมีสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยได้ (Volatile organic compounds: VOCs) อยู่เป็นปริมาณมาก สารประกอบเหล่านี้เป็นพิษต่อระบบประสาท เลือดและไต นอกจากนี้ VOCs ยังทำปฏิกิริยากับแสงแดด เปลี่ยนเป็นโอโซนและสารอื่นๆเกิดเป็นหมอก (photochemical smog) ในบรรยากาศชั้นล่างได้ สารเหล่านี้ทำให้ตา จมูก และคอ เกิดอาการระคายเคือง ตลอดจนเป็นพิษกับพืชได้อีกด้วย ปัจจุบันผู้ผลิตสีจึงลดการใช้สารเคลือบผิวฐานตัวทำละลายลง และเปลี่ยนมาสารเคลือบผิวฐานน้ำที่ใช้น้ำแทนสารระเหยอินทรีย์ โดยมีตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) เช่น ไกลคอล (glycol) และแอลกอฮอล์ ในระดับต่ำและมี VOCs ในระดับต่ำอีกด้วย

สารเคลือบผิวฐานน้ำ (Water-borne/based coatings) คือ สารเคลือบผิวที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากเนื่องจากใช้งานได้ง่าย สะดวกในการทำความสะดวก และยังช่วยลดปัญหาการเกิดอันตรายจากสารไวไฟและปัญหาตัวทำละลายเป็นพิษ โดยสามารถแบ่งได้เป็น สารเคลือบฐานเลเท็กซ์ (Latex-based coatings) ที่มีอนุภาคเลเท็กซ์เป็นอนุภาคของพอลิเมอร์ที่กระจายตัวในตัวทำละลายที่เป็นน้ำและสารเคลือบวอร์เทอร์รีดิวซิเบิล (Water reducible coatings) ที่มีการเจือจางพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตด้วยน้ำแทนที่ตัวทำละลายอินทรีย์ โดยการเจือจางสารละลายของเกลือแอมโมเนียมของเรซินในตัวทำละลายอินทรีย์ด้วยน้ำเกิดเป็นอนุภาคแอกกรีเกตของพอลิเมอร์ที่บวมด้วยตัวทำละลายและน้ำกระจายอยู่อย่างเสถียร อาจเรียกว่า "aqueous dispersion resin" โดยสารเคลือบผิวฐานน้ำนั้นอาจจำแนกได้เป็น

สีอิมัลชัน (Emulsion paints) สีอิมัลชัน หมายถึง สีที่มีสิ่งนำสีเป็นอิมัลชันของสารยึดกับน้ำ อาจเรียกสีอิมัลชันว่าสีเลเท็กซ์ (latex paint) หรือสีน้ำพลาสติก (plastic paint) อิมัลชันเป็นระบบที่ประกอบด้วยของเหลวสองวัฏภาคที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ของเหลววัฏภาคหนึ่งจะถูกกระจายหรืออิมัลซิฟายในลักษณะของหยดเล็กๆอยู่ในของเหลวอีกวัฏภาคหนึ่ง ของเหลววัฏภาคหลังนี้จะล้อมรอบหยดเล็กๆของของเหลววัฏภาคแรกทุกหยด และเรียกของเหลววัฏภาคแรกนี้ว่า

วัฏภาคภายใน (internal, inner or disperse phase) ส่วนของเหลววัฏภาคหลัง เรียกว่า วัฏภาคภายนอก (external, outer or continuous phase or dispersion medium) ของเหลวทั้งสองวัฏภาคจะไม่ละลาย หรือละลายซึ่งกันและกันเป็นบางส่วนเท่านั้น ในกรณีของอิมัลชันนี้ น้ำเป็นของเหลววัฏภาคหนึ่ง ส่วนอีกวัฏภาคหนึ่งคือ สารยัด โดยทั่วไปอิมัลชันแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามวัฏภาคภายใน ได้แก่ ชนิดน้ำมันในน้ำ (oil-in-water) หรือ O/ W อิมัลชัน ซึ่งประกอบด้วยน้ำมันหรือสารอินทรีย์อื่น ๆ ที่ไม่ละลายน้ำเป็นวัฏภาคภายในและชนิดน้ำในน้ำมัน (water-in-oil) หรือ W/ O อิมัลชัน ซึ่งประกอบด้วยน้ำเป็นวัฏภาคภายใน โดยปกติต้องทำการใส่สารอิมัลซิฟาย (emulsifying agent หรือ emulsifier) ลงในอิมัลชันเพื่อให้เกิดอิมัลชันที่ถาวรซึ่งสารอิมัลซิฟายส่วนใหญ่เป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) โดยสารยัดที่สำคัญในอิมัลชันมี 3 ชนิดด้วยกัน ได้แก่ สไตรีนบิวตะได-อินพอลิเมอร์ร่วม โพลีไวนิลแอลซีเตตทั้งชนิด ไฮโมพอลิเมอร์ และพอลิเมอร์ร่วม และ อะคริลิกพอลิเมอร์ทั้งชนิดไฮโมพอลิเมอร์ และพอลิเมอร์ร่วม

สไตรีนบิวตะไดอินพอลิเมอร์ร่วม (Styrene- Butadiene Latex) เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันร่วมระหว่างสไตรีนและบิวตะไดอิน จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งต่าง ๆ กันแล้วแต่สัดส่วนของมอนอเมอร์ทั้งสอง โดยอิมัลชันต้องมีปริมาณสไตรีนมากกว่าบิวตะไดอินโดยมีสัดส่วนเป็น 60: 40 ถึง 67: 33 ซึ่งบิวตะไดอินจะทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ภายใน ดังนั้นอิมัลชันที่ทำจากสไตรีนบิวตะไดอินพอลิเมอร์ร่วม จึงไม่จำเป็นต้องใส่พลาสติกไซเซอร์ภายนอก โดยสไตรีนบิวตะไดอินพอลิเมอร์ร่วม จะมีความทนทานต่อเคมีภัณฑ์ต่างๆ ดี แต่เนื่องจากในโครงสร้างยังมีความไม่อิ่มตัว อิมัลชันจึงไม่ทนต่อออกซิเจนโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อถูกแสงอัลตราไวโอเล็ตจึงไม่เหมาะใช้เคลือบภายนอกเนื่องจากจะร่วนและเหลือง

โพลีไวนิลแอลซีเตตเลเท็กซ์ (Polyvinyl acetate Latex) ในการเตรียมโพลีไวนิลแอลซีเตตเลเท็กซ์จากไวนิลแอลซีเตตมอนอเมอร์นั้นจำเป็นต้องใส่สารรักษาสภาพคอลลอยด์ (protective colloids) โดยนิยมใช้ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ประมาณร้อยละ 2 ของปริมาณมอนอเมอร์ ดังนั้นสีเลเท็กซ์ที่เตรียมขึ้นจะมีสมบัติขึ้นกับสารที่เติมลงไปดังกล่าวด้วย โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติการเปียกน้ำและการทนน้ำ และเนื่องจากโพลีไวนิลแอลซีเตตมีโครงสร้างที่เป็นกิ่งก้านสาขา สามารถเกิดการเชื่อมโยงได้บ้างบางส่วน ดังนั้นสีที่ได้จึงมีแรงยึดกับผิวหน้าได้ดี โดยนอกจากนำมาใช้เป็นสีทาบ้านแล้ว ยังนำมาใช้เป็นกาวในอุตสาหกรรมสิ่งทอและกระดาษอีกด้วย

อะคริลิกอิมัลชัน (Acrylic Emulsion) สามารถนำอนุพันธ์ของกรดอะคริลิกมาอิมัลซิฟายได้ง่ายเนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์เหล่านี้สูงมาก ดังนั้นในการทำพอลิเมอไรเซชัน จึงต้องใส่สารริเริ่ม (initiator) เช่น โปแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตในปริมาณต่ำก็ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก (สูงถึงล้าน) โดยในการทำโคพอลิเมอไรเซชันของผสมของอะคริลิกมอนอเมอร์สามารถเตรียมพอลิเมอร์ร่วมซึ่งไม่ต้องการพลาสติกไซเซอร์ภายนอกได้

2.1.3 การเกิดฟิล์ม (Film formation)

กระบวนการเกิดฟิล์ม คือ การเปลี่ยนสภาพจากสารเคลือบผิวในภาชนะบรรจุไปเป็นฟิล์มที่ติดยึดแน่นและช่วยเพิ่มความทนทานให้กับพื้นผิว สามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ

แอปพลิเคชัน (application) เป็นการนำสารเคลือบผิวไปเคลือบผิวหน้าหรือทำให้ผิวหน้าของวัสดุเกิดเป็นฟิล์มชั้นบางๆ ขึ้น ทำได้โดยการใช้แปรง ลูกกลิ้ง การพ่น หรือการจุ่มก็ได้

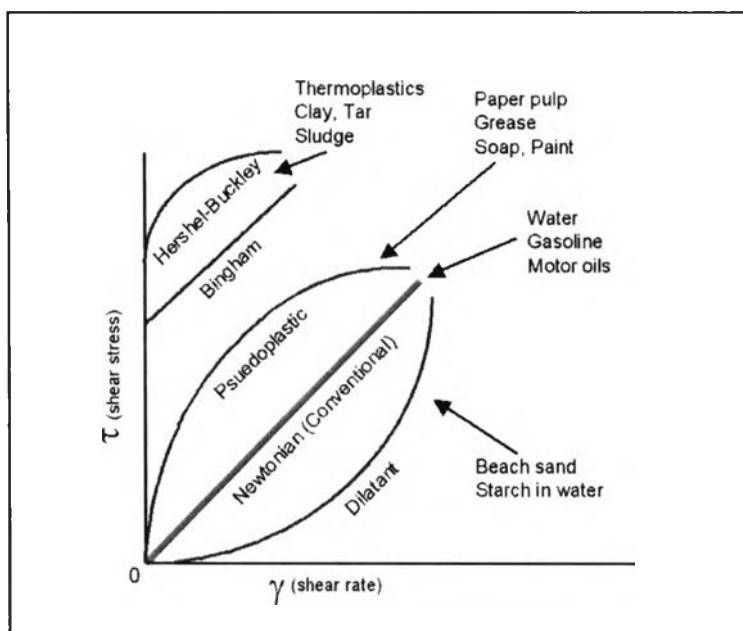
ฟิกเซชัน (fixation) เป็นการทำให้ฟิล์มติดแน่นไม่ลอกจากผิวหน้าของวัสดุ และไม่เกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่ไม่ต้องการ เช่น ในระบบเลเท็กซ์ (latex system) นั้นขั้นตอนการฟิกเซชันจะเกิดโดยอาศัยการระเหยของน้ำ

การบ่ม (curing) เป็นการทำให้ฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนฟิกเซชันแล้วมีความทนทานมากขึ้น อาจทำได้โดยการใช้แสง ความร้อนหรืออากาศ โดยกระบวนการเกิดฟิล์มของสารเคลือบผิวบางชนิดไม่จำเป็นต้องมีสามขั้นตอนเสมอไป เช่น แล็กเกอร์ มีขั้นตอนฟิกเซชันและการบ่มร่วมกัน โดยอาศัยการระเหยของตัวทำละลายระหว่างการแอปพลิเคชัน เป็นต้น

2.2 สมบัติเชิงวิทยาการกระแส (Rheology) [11 และ 12]

คำว่าวิทยาการกระแส (Rheology) มาจากภาษากรีก โดย rheo หมายถึง to flow ส่วน logos หมายถึง science ซึ่ง Bingham และ Crawford ได้เสนอแนะว่าเป็นศาสตร์ที่ใช้อธิบายการไหลและการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุ หรือนิยามได้ว่า ริโอโลยี คือ ศาสตร์ที่ศึกษาการเปลี่ยนรูปร่าง (deformation)/การไหล (flow) ของวัตถุเมื่อถูกกระทำโดยแรงกล (mechanical force) โดยที่วัตถุ นั้นมักอยู่ในสถานะที่มีพฤติกรรมกึ่งเหลวกึ่งแข็ง (viscoelastic behavior) สำหรับสารเคลือบผิวนั้น มีหลายองค์ประกอบจึงจำเป็นต้องคำนึงถึงการไหลของของเหลว สารละลาย สารแขวนลอย และการหลอมเหลว โดยความเข้าใจสมบัติการไหลของวัสดุสารเคลือบผิวโดยใช้วิทยาการแสดนั้นจะส่งผลให้สามารถควบคุมความหนาของสารเคลือบผิว การซึมผ่านพื้นผิว (penetration) การยึดเกาะที่พื้นผิว (adhesion) และรอยตำหนิในสารเคลือบผิว (coating defects) ได้

2.2.1 การไหล (Flow) สามารถแบ่งได้ 2 รูปแบบ คือ การไหลแบบนิวตันและการไหลแบบไมใช่ นิวตัน (Newtonian และ Non-Newtonian flow) แสดงดังรูปที่ 2. 1



รูปที่ 2.1 ลักษณะพฤติกรรมการไหลของของไหลชนิดต่างๆ

ลักษณะการไหลของของไหลที่พบเห็นโดยทั่วไปมี 5 ประเภทดังนี้

ประเภทที่ 1 คือ Newtonian Fluid โดยที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ของไหลมีค่าความหนืดเป็นค่าคงที่ ไม่เปลี่ยนแปลงกับอัตราเฉือน (shear rate) หรือความเร็วในการกวน ตัวอย่าง เช่น น้ำ น้ำเชื่อม น้ำผึ้ง น้ำผลไม้ นม น้ำมัน

ประเภทที่ 2 คือ Pseudoplastic ของไหลมีค่าความหนืดลดลงเมื่อเพิ่มอัตราเฉือนหรือแสดงสมบัติแบบแรงเฉือนลด (shear thinning) ตัวอย่าง เช่น น้ำผลไม้เข้มข้น โพลีเมอร์หลอม สารละลายพอลิเมอร์

ประเภทที่ 3 คือ Dilatant Fluid ของไหลมีค่าความหนืดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราเฉือนหรือแสดงสมบัติเป็น "shear thickening" ตัวอย่าง เช่น น้ำแป้ง น้ำดินชั้น หาดทราย

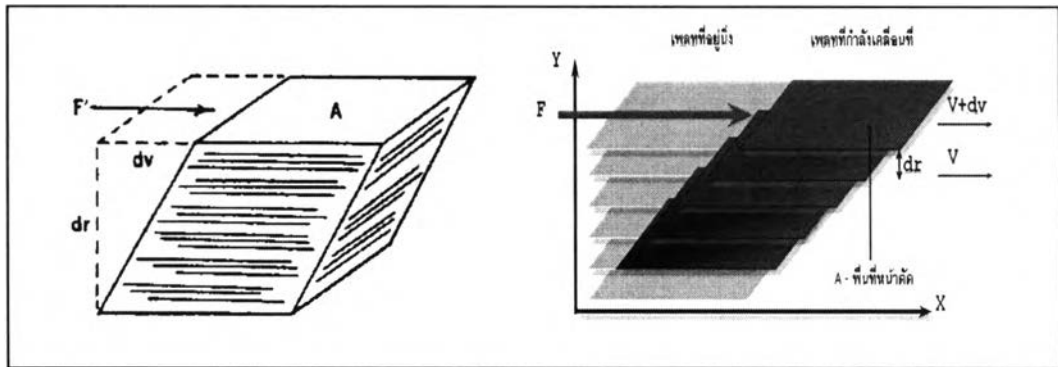
ประเภทที่ 4 คือ Bingham Plastic เมื่อมีแรงกระทำสูงพอ ของไหลจะเกิดการไหลแบบ Newtonian Fluid ตัวอย่าง เช่น นมชอคโกแลต ยาสีฟัน น้ำสลিপของเซรามิกส์

ประเภทที่ 5 คือ Plastic เมื่อมีแรงกระทำสูงพอจะเกิดการไหลได้ จะไหลแบบซูโดพลาสติก (Pseudoplastic) หรือตามโมเดลของ Herschel-Buckley ตัวอย่าง คือ ซ้อสมะเขือเทศ มายองเนส สี ดินเหนียว

2.2.1.1 ระบบที่มีการไหลแบบนิวตัน (Newtonian systems) [13]

กฎการไหลของนิวตัน (Newtonian's Law of Flow)

เมื่อให้แรง (F) กระทำแก่วัสดุในรูปของแรงเฉือนขนานกับบริเวณพื้นผิวด้านบนที่มีพื้นที่หน้าตัด A วัสดุจะเกิดการเคลื่อนที่ไปตามแนวแรงกระทำนั้นโดยมีความเร็วในการเคลื่อนที่ (V) ค่าหนึ่งที่ทำให้วัสดุเกิดการไหลเลื่อนหรือเสียรูปไปเป็นระยะทาง r ซึ่งการไหลนี้คล้ายกับการทำให้แผ่นบางๆ แต่ละชั้นของวัสดุเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ โดยแผ่นด้านล่างถดลงไปจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วที่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับระยะห่างที่วัดจากแผ่นของเหลวชั้นล่างสุดที่ไม่เคลื่อนที่



รูปที่ 2. 2 การเลื่อนไหลของชั้นของเหลวเมื่อได้รับแรงเฉือน

โดยความแตกต่างของความเร็ว (dV) ระหว่างวัสดุสองแผ่นกับระยะทางที่เปลี่ยนไป (dr) ก็คือ เกรเดียนของอัตราเร็ว (velocity gradient) อาจเรียกว่า อัตราเฉือน (rate of shear หรือ shear rate) นิยามได้ดังสมการที่ 2. 1

$$\gamma^{\circ} = \frac{dV}{dr} \quad (\text{ต่อวินาที}) \quad (2. 1)$$

โดยค่าแรงต่อหน่วยพื้นที่หน้าตัด (F/A) ที่ทำให้เกิดการไหล เรียกว่า ความเค้นเฉือน (shear stress) นิยามได้ดังสมการที่ 2.2

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (\text{dyne/cm}^2, \text{ Pa}) \quad (2. 2)$$

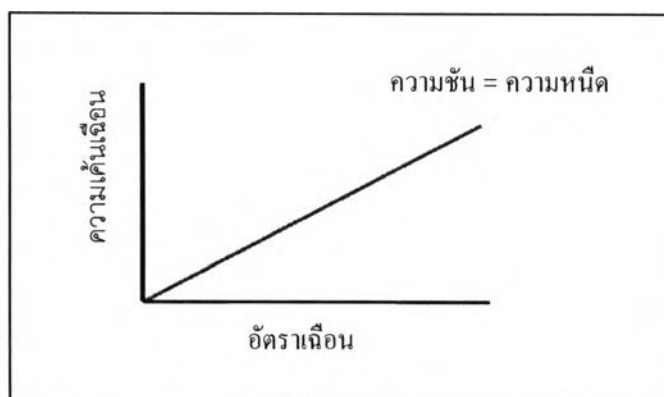
นิวตันได้เสนอไว้ว่า ในของเหลวที่มีความหนืดที่สูงขึ้น ก็ต้องใช้ แรงต่อพื้นที่หน้าตัดหรือความเค้นเฉือน (shear stress) ที่สูงมากขึ้น เพื่อให้ได้เกิดการไหล ซึ่งจะส่งผลให้ค่าอัตราเฉือนที่เกิดขึ้นในของเหลวมีค่าสูงขึ้น ดังนั้นค่าอัตราเฉือนจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเค้นเฉือน ดังสมการที่ 2.3

$$\tau = \eta \gamma^{\circ} \quad (\text{ปาสคาล}) \quad (2. 3)$$

โดยที่ η คือ coefficient of viscosity หรือเรียกง่าย ๆ ว่า viscosity เป็นค่าที่แสดงการไหลของวัสดุซึ่งสามารถเขียนสมการง่าย ๆ คือ

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{ปาสคาลวินาที}) \quad (2.4)$$

จากสมการที่ 2.4 นั้นการเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือน และ อัตราเฉือนหลายๆจุด จะเรียกว่า ริโอแกรม (rheogram) หรือ กราฟการไหล (flow curve) ซึ่งของเหลวที่ไหลแบบนิวตัน จะมีกราฟการไหลที่มีลักษณะที่เป็นเส้นตรงออกจากจุดกำเนิด โดยมีความชันเท่ากับ ความหนืดของระบบ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กราฟการไหลของของเหลวที่มีการไหลแบบนิวตัน (Newtonian)

ของเหลวที่มีคุณสมบัติการไหลเป็นไปตามกฎการไหลของนิวตัน จะมีความหนืดที่ไม่ขึ้นกับความเค้นเฉือน อัตราความเฉือน และระยะเวลาในการทดสอบ ซึ่งโดยทั่วไปมักจะเป็นระบบการไหลที่ไม่ซับซ้อน หรือมีส่วนประกอบแบบเดี่ยว เช่น คลอโรฟอร์ม เอธิลแอลกอฮอล์ น้ำมันมะกอก และน้ำ เป็นต้น

2.2.1.2 ระบบที่มีการไหลแบบไม่ใช่ นิวตัน (Non-Newtonian Systems)

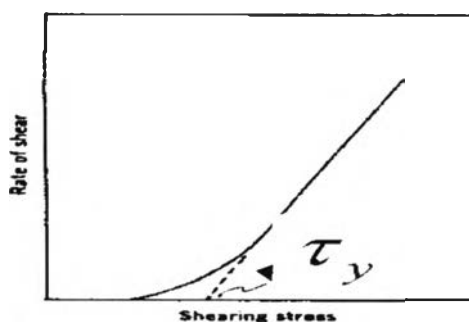
ระบบที่มีการไหลแบบไม่ใช่ นิวตัน เป็นระบบการไหลที่ไม่เป็นไปตามกฎการไหลของนิวตัน ส่วนใหญ่มักเป็นระบบของสารโมเลกุลใหญ่และระบบกระจายตัว (dispersion systems) เช่น สารละลายพอลิเมอร์ อิมัลชัน ยาน้ำแขวนตะกอน และซีเมนต์ โดยประเภทของการไหลแบบไม่ใช่ นิวตันสามารถแบ่งเป็น 3 ชนิด คือ Plastic, Pseudoplastic และ Dilatant

การไหลแบบพลาสติก (Plastic flow หรือ Bingham bodies)

ระบบที่มีการไหลแบบพลาสติก มีรีโอแกรมที่ไม่ผ่านจุดกำเนิด แต่จะตัดแกนความเค้นเฉือนที่จุด ความเค้นที่จุดคราก (yield value หรือ yield stress) เมื่อพิจารณา รีโอแกรมของระบบที่มีการไหลแบบพลาสติก ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2. 4 ความชันของกราฟการไหลมีค่าเท่ากับค่าความหนืดในระบบที่มีการไหลแบบนิวตัน (Newtonian) อย่างไรก็ตามการที่ของเหลวจะไหลได้จะต้องมีค่าความเค้นสูงกว่าค่าความเค้นที่จุดคราก ดังนั้น ความหนืดพลาสติก (plastic viscosity, μ) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.5

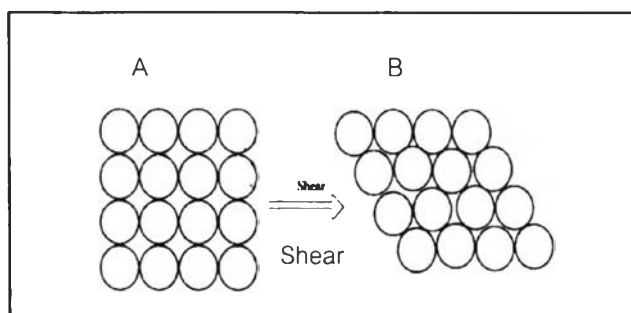
$$\mu = \frac{(\tau - \tau_y)}{\dot{\gamma}} \quad (\text{พลาสติกวินาที}) \quad (2.5)$$

เมื่อ τ_y คือ ความเค้นที่จุดคราก หรือ ค่าจุดตัดบนแกนของความเค้นเฉือน (shear stress) สำหรับค่าความหนืดพลาสติกนั้น โดยทั่วไปอาจสามารถใช้สัญลักษณ์ η แทน μ



รูปที่ 2. 4 กราฟการไหลของของเหลวที่มีการไหลแบบพลาสติก (Plastic flow)

การไหลแบบพลาสติกมักเกิดขึ้นในระบบแขวนตะกอนที่มีเม็ดอนุภาคเกาะเป็นกลุ่มในความเข้มข้นสูงๆ ซึ่งผงหรืออนุภาคที่รวมกันเป็นกลุ่ม เกิดเป็นโครงสร้างต่อเนื่องภายในระบบ ดังนั้นของเหลวประเภทนี้จะไหลได้ก็ต่อเมื่อมีความเค้นมากกว่าความเค้นที่จุดคราก โดยความเค้นดังกล่าวจะส่งผลให้ระบบที่มีอนุภาคข้างเคียงที่เกาะกันอยู่ด้วยแรง หรือ พันธะทางเคมีอย่างอ่อนๆ เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ แยกออกจากกัน แสดงในรูปที่ 2. 5 ดังนั้นความสามารถในทางด้านทานการไหลลดลง ของเหลวก็จะมี การไหลแบบนิวตัน ดังนั้นรีโอแกรมของระบบที่มีการไหลแบบพลาสติก จะมีลักษณะเหมือนรีโอแกรมของระบบที่มีการไหลแบบนิวตันเมื่อค่าความเค้นเฉือนมากกว่าค่า ความเค้นที่จุดคราก ทั้งนี้สารที่มีการไหลแบบพลาสติกจะมีชื่อเรียกเฉพาะอีกอย่างหนึ่งว่า "Bingham bodies"



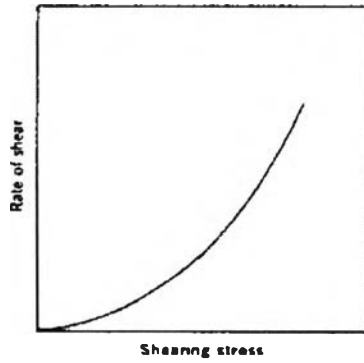
รูปที่ 2. 5 ลักษณะโครงสร้างอนุภาคในของเหลวที่มีการไหลแบบพลาสติก
A=เมื่อไม่มีการไหล และ B=เมื่อถูกแรงกระทำและเริ่มไหล

นิยามของ ความเค้นที่จุดคราก (yield stress) คือ แรงที่น้อยที่สุดที่ทำให้ของเหลวเริ่มไหล โดยปัจจัยที่มีผลต่อ ความเค้นที่จุดคราก (yield stress)

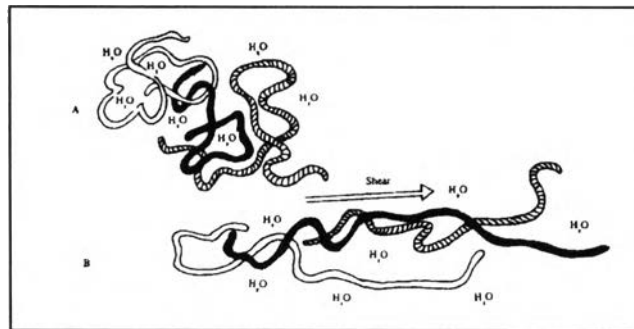
1. จำนวนผงหรืออนุภาค ที่เกาะกันอยู่ ถ้ามีจำนวนมาก ความเค้นที่จุดคราก จะสูงตามไปด้วย
2. สารลดแรงตึงผิว (Surfactant และ deflocculating agent) ที่ทำให้แรงดึงดูดระหว่างอนุภาคลดลง หรือไม่มีเลย จะส่งผลให้ค่าความเค้นที่จุดคราก จะหมดไป

การไหลแบบซูโดพลาสติก (Pseudoplastic flow หรือ Shear thinning system)

สารที่มีคุณสมบัติการไหลแบบซูโดพลาสติก มีรีโอแกรมเริ่มต้นที่จุดกำเนิด ของกราฟโดยไม่ปรากฏ ค่าความเค้นที่จุดคราก (yield stress) นอกจากนี้กราฟการไหลที่ได้ไม่เป็นเส้นตรง ดังนั้นค่าความชันที่แสดงถึงค่าความหนืด ที่คำนวณได้จากความชันของเส้นสัมผัสที่จุดใดจุดหนึ่งบนรีโอ-แกรมจึงเรียกว่า ค่าความหนืดปรากฏ (apparent viscosity) เมื่อให้แรงที่ใช้ในการเคลื่อนที่ต่อของเหลวเหล่านี้จะเกิดการไหล แต่อัตราเร็วในการเคลื่อนที่ไม่เป็นสัดส่วนเชิงเส้นตรงกับแรงที่ใช้ ส่วนใหญ่มักพบในระบบของสารละลายพอลิเมอร์ทั้งที่ได้จากธรรมชาติ และพอลิเมอร์สังเคราะห์ ตลอดจนระบบกระจายตัวของยางธรรมชาติ ยางสังเคราะห์ สำหรับพอลิเมอร์นั้นเป็นสารที่มีโมเลกุลยาวจะพันกันคล้ายเส้นด้ายและจะกักน้ำไว้ระหว่างโมเลกุลของมัน เมื่อให้แรงเฉือนต่ำ สายยาวของแต่ละโมเลกุลจะมีการขยับตัวตามแรงเฉือนและ มีการเรียงตัวใหม่ในทิศทางเดียวกับแรงที่ให้ไปและจะเกิดการไหล แต่หากให้แรงเฉือนสูงมากๆ การไหลจะมากขึ้น ซึ่งความหนืดจะลดลงเนื่องจากโมเลกุลเรียงตัวตามแนวการไหลของระบบ เรียกพฤติกรรมนี้ว่า แรงเฉือนลด (shear thinning) สาเหตุของการไหลแบบนี้ เนื่องจาก โมเลกุลเรียงตัวมากขึ้นในทิศทางของแรงที่ให้และแรงยึดระหว่างโมเลกุลลดลง



รูปที่ 2. 6 กราฟการไหลแบบซูโดพลาสติก



รูปที่ 2. 7 ลักษณะโมเลกุลของของเหลวที่มีการไหลแบบซูโดพลาสติก

A= เมื่อไม่มีแรงกระทำ B=เมื่อถูกแรงกระทำให้ไหล

จากการที่ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนและอัตราเฉือนไม่เป็นเส้นตรง ซึ่งความหนืดของสารจะไม่ใช่ค่าคงที่ เหมือนการไหลแบบนิวตันหรือการไหลแบบพลาสติกเมื่อผ่านความเค้นที่จุดแรกจึงมีการนำสมการที่อยู่ในรูปเอกซ์โปเนนเชียลตามกฎเลขยกกำลัง (power law) มาใช้ในการอธิบายการไหลดังแสดงในสมการที่ 2.6

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \tag{2. 6}$$

ค่า n เป็นจำนวนจริงมีค่ามากกว่าหนึ่ง โดยหาก n มีค่าเท่ากับ 1 จะได้สมการที่เหมือนกับระบบการไหลแบบนิวตัน เมื่อค่าเอกซ์โปเนนซ์ n เพิ่มขึ้นน้อยกว่า 1 การไหลจะเป็นซูโดพลาสติก และ ค่า K คือ consistency index สามารถทำเป็นสมการลอกการีทิม ได้ดังนี้

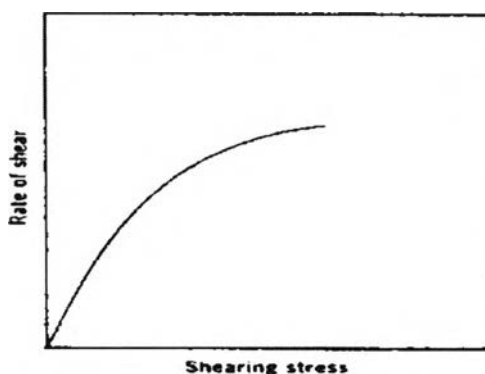
$$\log \tau^* = \log K - n \log \dot{\gamma} \tag{2. 7}$$

ถ้านำค่า $\log \dot{\gamma}^*$ และ $\log \tau$ มาเขียนกราฟจะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งมีค่าความชันเป็นบวกคือ n และจุดตัดบนแกน Y คือ $\log K$ ส่วนค่าความหนืดนั้นได้จาก

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.8)$$

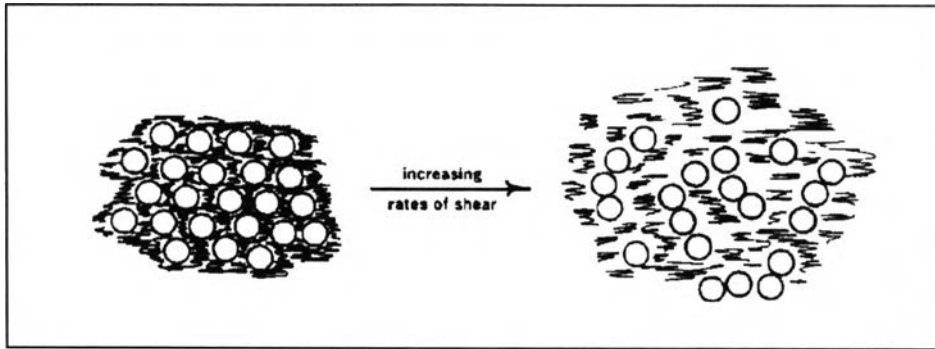
การไหลแบบไดลาแทนต์ (Dilatant flow หรือ Shear thickening system)

เป็นพฤติกรรมการไหลที่พบได้ในระบบแขวนตะกอน ที่มีของแข็งกระจายอยู่ปริมาณมากในตัวกลางของบางระบบ ของเหลวบางชนิดเมื่อได้รับอัตราเฉือนสูงขึ้น ระบบจะต้านการไหลมากขึ้นส่งผลให้ความหนืดของระบบสูงขึ้น ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการขยายตัวของปริมาณในการต้องการการขยับตัวอนุภาคสารแขวนลอย เมื่อเพิ่มแรงเฉือนที่สูงขึ้น ระบบจะมีปริมาณดังกล่าวมากขึ้น ดังนั้นถ้าลดการให้แรงลงระบบจะสามารถไหลได้ขึ้น ซึ่งรูปแบบการไหลเช่นนี้เรียกว่า เรียกว่า การไหลแบบไดลาแทนต์ และเนื่องจากพฤติกรรมของระบบที่มีความหนืดสูงขึ้นเมื่อได้รับแรงเฉือนมากขึ้นจึงเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าระบบแบบว่า แรงเฉือนเพิ่ม (shear thickening) กราฟการไหลจะแสดงในรูปที่ 2.8 โดยการไหลของระบบนี้สามารถอาศัยสมการที่ 2.6 ในการอธิบายการไหลแบบนี้ ได้โดยค่า n จะมีค่าน้อยกว่า 1 ซึ่งการลดลงของค่า n จะทำให้ทราบถึงความ เป็นไดลาแทนต์ของระบบ โดยหากค่า n นั้นจะมีค่ามากกว่า 1 ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่า n จะทำให้ทราบถึงความ เป็นไดลาแทนต์ของระบบ โดยหากค่า n สูงกว่าหนึ่งมากๆจะแสดงความเป็นไดลาแทนต์มากขึ้น



รูปที่ 2.8 กราฟการไหลแบบไดลาแทนต์

การไหลแบบไดลาแทนต์นี้มักพบในระบบแขวนตะกอนที่มีวัฏภาคแขวนลอยที่อยู่ในลักษณะของอนุภาคเดี่ยว ขนาดเล็ก ความเข้มข้นสูง (มากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 50)



รูปที่ 2. 9 พฤติกรรมการไหลแบบไดลาแทนต์

2.2.2 ความหนืด (Viscosity)

นิยามของความหนืดคือความสามารถในการต้านทานการไหลของของไหลเมื่อมีแรงกลมากระทำ สัญลักษณ์ของความหนืดคือ η ซึ่งเป็นภาษากรีก อ่านว่า eta ค่าความหนืดนั้นแสดงได้ในรูปของค่าความเค้นเฉือนที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง 1 หน่วยของอัตราเฉือน ดังแสดงในรูปสมการที่ 2.9 นี้ ค่าความหนืดเฉือน คือ อัตราส่วนระหว่าง ค่าความเค้นเฉือน (shear stress) ต่ออัตราความเครียดเฉือน (shear strain rate) ณ อัตราเฉือนที่สนใจ ถึงแม้ว่าความหนืดจะให้เป็นค่าตัวเลขที่ปราศจากการอ้างอิงถึงอัตราความเครียดเฉือนแต่แท้จริงแล้วค่าความหนืดเป็นฟังก์ชันกับค่าอัตราความเครียดเฉือน โดยเป็นค่าที่ขึ้นกับเวลาซึ่งสัมพันธ์กับปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในสารเคลือบโดยช่วงของอัตราความเครียดเฉือนที่สนใจอยู่ในช่วง 2-3 ต่อวินาทีก่อนการใช้งาน จนถึง 100 ต่อวินาที ที่แสดงถึงช่วงการฉาบทา

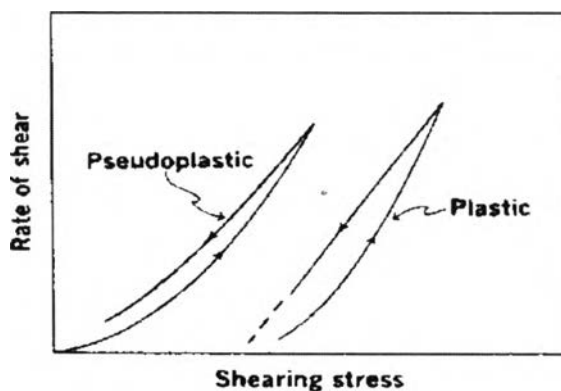
$$\eta \text{ (N/m}^2 \cdot \text{s = Pa}\cdot\text{s)} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{F/A}{dV/dr} \frac{(\text{N/m}^2)}{(\text{m/s/m})} \quad (2.9)$$

หน่วยของความหนืด คือ ปาสคาลวินาที (Pa.s) หรือ ดายวินาทีต่อตารางเซนติเมตร ($\text{dyne}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-2}$) หรือ กรัมต่อเซนติเมตรวินาที ($\text{gram}\cdot(\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$) หรืออาจแปลงให้อยู่ในรูปหน่วยของพอยซ์ (poise) โดย 1 พอยซ์ คือ แรงที่ใช้ทำให้ของเหลวที่มีพื้นที่หน้าตัด 1 ตารางเซนติเมตร หนา 1 เซนติเมตร เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว 1 เซนติเมตรต่อวินาที (1 พอยซ์ = 100 เซนติพอยซ์) บางครั้งอาจแสดงในเทอมของฟลูอิดิตี (Fluidity, ϕ) ซึ่งเป็นส่วนกลับของความหนืด ($1/\eta$)

2.2.3 ทิกโซทรอปี (Thixotropy)

ของเหลวที่มีการไหลแบบพลาสติกและซูโดพลาสติกบางชนิด เมื่อลดแรงที่ใช้ในการเคลื่อนที่ จะทำให้อัตราเร็วที่ใช้ในการเคลื่อนที่ลดลงอย่างช้าๆ โดยไม่เป็นไปตามความโค้งของกราฟเส้นขาขึ้น (up curve) ซึ่งแตกต่างจากของเหลวที่มีการไหลแบบนิวตันที่มีกราฟขาขึ้นและขา

ลงทับกัน การที่เส้นกราฟไม่ทับกันของของเหลวที่มีคุณสมบัตินี้ เนื่องมาจากการเปลี่ยนรูปร่างจากแรงที่ให้ ไม่สามารถกลับคืนได้ทันทีเมื่อมีลดแรงกระทำน้อยลง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ทิกโซทรอปี ดังแสดงในรูปที่ 2. 10



รูปที่ 2. 10 ทิกโซทรอปีของของเหลวที่มีการไหลแบบ ซูดอพลาสติกและพลาสติก

รีโอแกรมของระบบที่มีคุณสมบัติทิกโซทรอปีจะขึ้นอยู่กับอัตราเฉือนและระยะเวลาที่ได้รับแรงเฉือนที่อัตราเฉือนนั้นๆ การเพิ่มอัตราเฉือนแล้วค่อยๆลดอัตราเฉือนลงทำให้เกิดห่วงในรีโอแกรม เรียกว่า ห่วงฮิสเทอรีซิส (hysteresis loop) โดยรีโอแกรมของระบบที่มีลักษณะทิกโซทรอปีจะไม่มีลักษณะคงที่ที่แน่นอน แต่จะขึ้นอยู่กับประวัติการให้แรงเฉือนที่กระทำต่อระบบนั้นๆ

การไหลแบบนี้อธิบายได้ว่า ระบบของทิกโซทรอปี ประกอบด้วยอนุภาคที่มีจุดสัมผัสกันหลายจุดจนเกิดตาข่ายสามมิติมาประสานกัน (three dimensional network) อย่างหลวมๆ เมื่อไม่มีแรงมากระทำ เมื่อมีแรงมากระทำระบบจะเปลี่ยนจากสมบัติคล้ายเจลไปเป็นของเหลวไหลง่าย (gel-like to sol-like) ความหนืดลดลงเมื่อลดแรงที่มากระทำ โครงสร้างจะค่อยๆกลับมาจับกันเป็นรูปเดิมอีก กระบวนการนี้ไม่ได้เกิดขึ้นที่ต่อให้เวลาพอสมควร เพื่อให้อนุภาคเคลื่อนที่แบบบราวเนียน (brownian movement) เพื่อกลับสู่รูปเดิมได้ ซึ่งการวัดการเกิดทิกโซทรอปี โดยการศึกษาอัตราการเกิดทิกโซทรอปีของระบบหนึ่งๆ สามารถทำได้โดยการศึกษาห่วงฮิสเทอรีซิสในรีโอแกรมของระบบ เช่น การวัดระดับการทำลายโครงสร้าง เมื่อมีการให้อัตราเฉือนสูงสุดคงที่เป็นระยะเวลาหนึ่งๆ และ การวัดระดับการทำลายโครงสร้างที่เกิดขึ้นจากการเพิ่มอัตราเฉือน

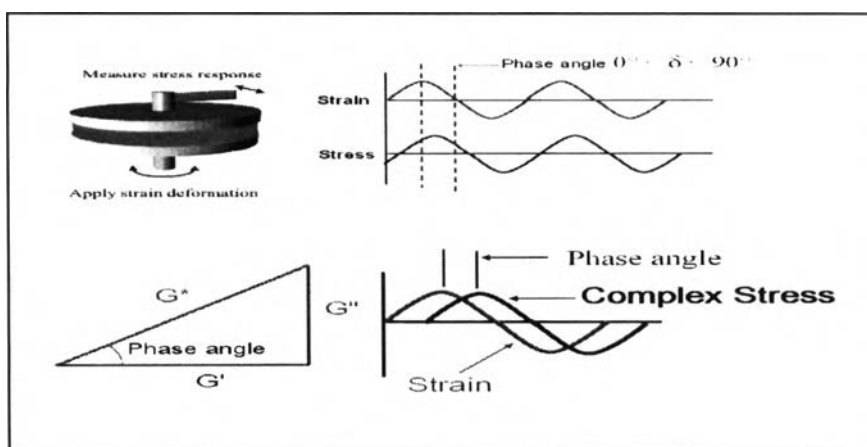
ในบางกรณีอาจพบได้ว่าขณะที่ลดอัตราเฉือนลง สารที่มีสมบัติทิกโซทรอปีบางระบบกลับแสดงความสามารถในการต้านการไหลมากขึ้น เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ทิกโซทรอปีเชิงลบ (negative thixotropy หรือ anti-thixotropy) เช่น ระบบ แมกมาแมกเนเซีย ถ้าให้อัตราเฉือนที่สูงกว่า 30 ต่อวินาที จะปรากฏคุณสมบัติทิกโซทรอปีเชิงลบ

ทั้งนี้เชื่อว่าปรากฏการณ์ทิกโซทรอปีเชิงลบเกิดขึ้นเนื่องจากผลของการเพิ่มความถี่ในการชนกันของวัฏภาคกระจายตัวทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคมากขึ้น ซึ่งลักษณะเช่นนี้ทำให้

เกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากสภาวะเริ่มต้นของระบบ คือ ที่สภาวะเริ่มต้น ระบบประกอบด้วยอนุภาคกระจายตัวเดี่ยวๆ หรือเกาะกันอย่างหลวมๆ เป็นกลุ่มอนุภาคขนาดเล็ก แต่เมื่อระบบได้รับแรงเฉือนจะมีการเปลี่ยนแปลงกลายเป็นกลุ่มของอนุภาคที่เกาะกันอย่างหลวมๆ ขนาดใหญ่ และเมื่อระบบกลับเข้าสู่สภาวะพัก กลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่เหล่านั้นจะแตกตัวได้เป็นอนุภาคเดี่ยวหรือกลุ่มอนุภาคขนาดเล็ก แต่อนุภาคเหล่านั้น ก็ยังคงมีอันตรกิริยาต่อกันมากกว่าสภาวะเริ่มต้นที่ยังไม่ได้รับแรงเฉือนใดๆ ดังนั้นกราฟข้างล่างจึงไม่ลงมาซ้อนทับกราฟข้างขึ้น

2.2.4 สมบัติวิสโคอิลาสติก (Viscoelastic properties)

การศึกษาสมบัติเชิงกลแบบพลศาสตร์ของวัสดุวิสโคอิลาสติกของสามารถทดสอบได้โดยการทดสอบทางไดนามิกส์ หรือทางการหมุนไปกลับของหัววัดโดยการควบคุมแรงบิดแล้ววัดค่าการตอบสนองของวัสดุที่อยู่ในรูปของการเสียรูปทรง ซึ่งวัสดุที่มีสมบัติเชิงวิสโคอิลาสติกนั้นประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นวิสคัส คือ ส่วนที่คล้ายของเหลวที่ไหลหรือเสียรูปเมื่อถูกแรงกระทำ และส่วนที่เป็นอีลาสติก คือ ส่วนที่คล้ายของแข็งเป็นส่วนที่ไหลหรือเสียรูปแบบผันกลับได้เมื่อได้รับแรงกระทำ ดังนั้น วัสดุที่มีสมบัติเชิงวิสโคอิลาสติกจึงเป็นสารที่แสดงสมบัติแบบกึ่งแข็งกึ่งเหลว โดยแต่ละชนิดจะแสดงสัดส่วนของวิสคัสและอีลาสติกที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งวัสดุวิสโคอิลาสติกเมื่อมีแรงกระทำให้เสียรูปแล้วจะมีการตอบสนองช้ากว่าแรงที่ให้ มีค่าเป็นเฟสแองเกิล (phase angle) โดยที่วัสดุแบบอีลาสติกสมบูรณ์จะมีค่ามุมดังกล่าวเป็นศูนย์ นั่นคือมีการตอบสนองอย่างทันทีทันใด ส่วนวัสดุที่เป็นวิสคัสสมบูรณ์จะมีค่ามุมดังกล่าวเป็น 90 องศา และวัสดุวิสโคอิลาสติกจะมีสมบัติผสมระหว่างสองวัสดุดังกล่าวจึงมีมุมต่างเฟสอยู่ในช่วง 0 ถึง 90 องศาแสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2. 11 การทดสอบสมบัติเชิงกลแบบพลศาสตร์ของวัสดุวิสโคอิลาสติกโดยให้แรงแล้ววัดการตอบสนองในรูปแบบไซน์แบบชานน์ [14]

โดยค่ามอดุลัสเชิงซ้อนนั้นได้มาจากผลรวมของเวกเตอร์ซึ่งสามารถอธิบายสมบัตินี้ได้ตามสมการคณิตศาสตร์ ดังนี้

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2. 10)$$

เมื่อ G^* = มอดุลัสเชิงซ้อนของวัสดุวิสโคอิลาสติก

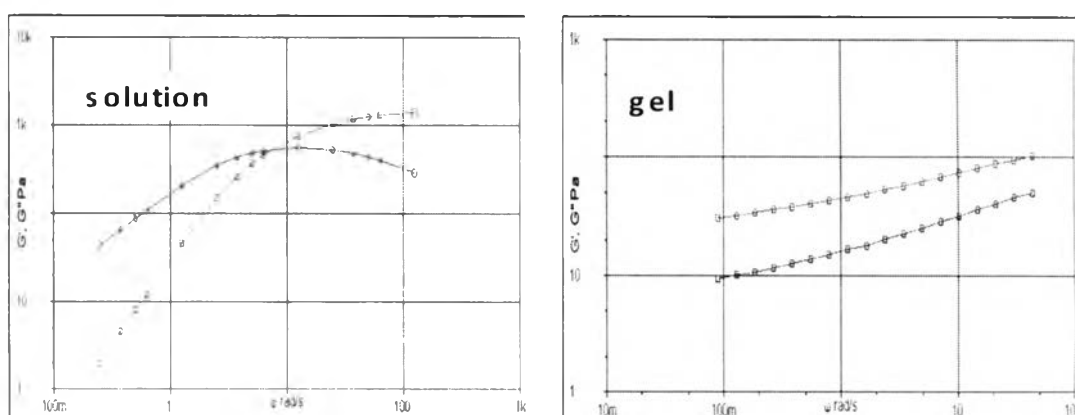
G' = มอดุลัสสะสม หรือ อิลาสติกมอดุลัส (พารามิเตอร์ที่แสดงสมบัติคล้ายของแข็ง)

G'' = มอดุลัสสูญเสีย หรือ วิสคัสมอดุลัส (พารามิเตอร์ที่แสดงสมบัติคล้ายของเหลว)

โดยที่สัดส่วนระหว่างค่า มอดุลัสสูญเสียต่อค่ามอดุลัสสะสม เรียกว่าค่า แทนเจนต์ของมุม ($\tan \delta$) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกคุณลักษณะเฉพาะตัวของวัสดุ ขณะที่ค่าความหนืดเชิงซ้อน (η^*) หรือ Eta^* ของวัสดุ คือ

$$\eta^* = \frac{G''}{i\omega} \quad (2. 11)$$

สมบัติดังกล่าวสามารถทำการศึกษาได้โดยเครื่องรีโอมิเตอร์ สำหรับเครื่องรีโอมิเตอร์แบบควบคุมความเค้น (stress-controlled rheometer) ที่ใช้ในการศึกษานั้น ทำได้โดยการให้แรงแล้ววัดการตอบสนองกลับมาว่ามีการตอบสนองแบบทันทีทันใดซึ่งเป็นสมบัติของอิลาสติก ไม่มีการเสียรูปและสูญเสียพลังงาน หรือไม่มีการตอบสนองกลับเลยซึ่งเป็นการเสียรูปหรือเสียพลังงานไปเป็นสมบัติของวิสคัส โดยแบ่งเจลและสารเคลือบโดยส่วนมากมีสมบัติแบบวิสโคอิลาสติกในรูปแบบของสารละลายหรือเจล ซึ่งกราฟที่วัดได้แสดงตัวอย่างดังรูปที่ 2. 12



รูปที่ 2. 12 กราฟตัวอย่างการทดสอบสมบัติเชิงกลแบบพลศาสตร์ของวัสดุวิสโคอิลาสติก
ในรูปแบบสารละลายและเจล [15]

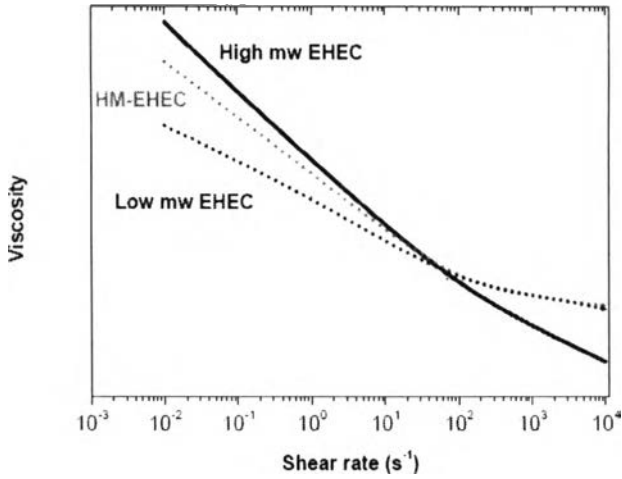
2.3 สารดัดแปรสมบัติเชิงวิทยากระแส (Rheology modifier) [16]

สารดัดแปรสมบัติเชิงวิทยากระแสในสารเคลือบผิวฐานน้ำ

องค์ประกอบในสูตรสารเคลือบผิวฐานน้ำแสดงตัวอย่างดังตารางที่ 2. 1 ถึงแม้ว่าสารช่วยให้ชั้นหรือสารดัดแปรสมบัติเชิงวิทยากระแส จะใช้ในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 1 ของสูตรสารเคลือบก็ตาม แต่สารดังกล่าวนี้กลับมีอิทธิพลต่อสมบัติต่างๆของสารเคลือบผิวเป็นอย่างมาก โดยทั่วไปนั้นการผลิตสีนิยมออกสูตรเพื่อให้ได้ความหนืดตามที่ต้องการโดยอยู่ในช่วงอัตราเฉือน (10 – 100 ต่อวินาที) ที่คล้ายคลึงกับอัตราเฉือนเมื่อทำการทวนในกระป๋องหรือเมื่อทำการเทสารเคลือบออกจากกระป๋อง ซึ่งความหนืดที่ถูกต้องมีความสำคัญมากเกี่ยวเนื่องกับการใช้ปรังจุ่มสารเคลือบ ซึ่งถ้าหากว่าความหนืดของสารเคลือบต่ำเกินไปก็จะทำให้สารเคลือบหยดออกจากปรังได้ โดยค่าความหนืดนี้สามารถปรับแต่งได้ตามปริมาณของพอลิเมอร์ ด้วยสาเหตุนี้ความเข้มข้นของพอลิเมอร์จึงขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพในการช่วยให้ชั้นของพอลิเมอร์ดัดแปร โดยทั่วไปสารช่วยให้ชั้นแบบดั้งเดิมนั้น มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูงมีประสิทธิภาพในการช่วยให้ชั้นสูงและทำให้ได้ความหนืดตามที่ต้องการ ด้วยการเติมสารช่วยให้ชั้นนี้ในปริมาณเพียงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามสารช่วยให้ชั้นแบบเก่านี้ทำให้สมบัติเชิงวิทยากระแสมีพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดอีกด้วย โดยที่อัตราเฉือนต่ำคือ น้อยกว่า 2 ต่อวินาทีนั้นมีค่าความหนืดเฉือนสูง โดยที่ถ้ามีความน้ำหนักโมเลกุลสูงจะส่งผลทำให้มีค่าความหนืดในช่วงดังกล่าวสูงกว่าแบบที่มีความน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ในขณะที่อัตราเฉือนสูงคือ มากกว่า 104 ต่อวินาที นั้นให้ค่าความหนืดลดลง ส่วนสารช่วยให้ชั้นแบบแอสไซซิเอทีฟที่การศึกษานี้สนใจนั้น มีประสิทธิภาพในการช่วยให้ชั้นโดดเด่นกว่าสารช่วยให้ชั้นแบบดั้งเดิมคือแสดงพฤติกรรมแบบเฉือนลดอย่างเด่นชัด โดยมีค่าความหนืดสูงมาก ในช่วงอัตราเฉือนต่ำ และมีค่าความหนืดต่ำในช่วงอัตราเฉือนสูง

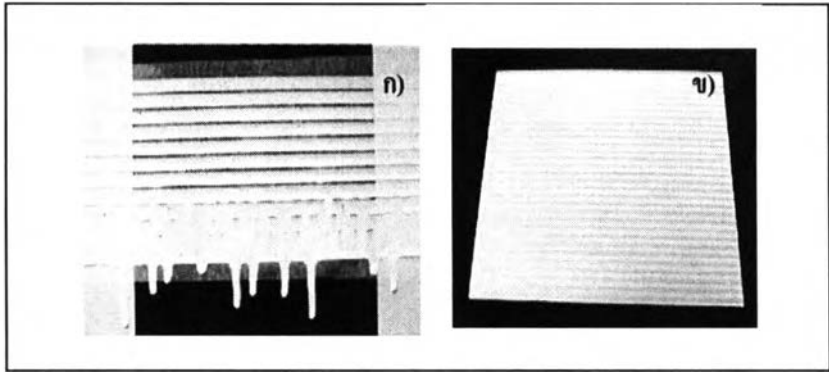
ตารางที่ 2. 1 องค์ประกอบในสูตรสารเคลือบผิวฐานน้ำ [16]

ส่วนประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
น้ำ (Water)	24.2
สารช่วยให้ชั้น (Thickener)	0.1
สารช่วยลดฟอง (Defoamer)	0.5
สารช่วยกระจายเนื้อ(Dispersing agent)	0.6
สารกันถนอม (Preservative)	0.1
ตัวเติม (Filler)	11.0
ผงสี (Pigment)	18.0
เรซิน (เลเท็กซ์) (Binder/latex)	45.5
รวม	100.0



รูปที่ 2. 13 โครงร่างอัตราเฉือนของเอธิลไฮดรอกซีเอธิลเซลลูโลส (EHEC) ชนิดน้ำหนักโมเลกุลสูง ที่ตัดแปรด้วยหมู่มะพร้าวและ ชนิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ [16]

โครงร่างของอัตราเฉือน (shear profile) ของสารช่วยให้ชั้นมีอิทธิพลโดยตรงต่อสมบัติที่สำคัญต่างๆของสารเคลือบ โดยที่อัตราเฉือนน้อยกว่า 2 ต่อวินาทีนี้มีความสำคัญกับการตกตะกอนของอนุภาคในกระป๋องสารเคลือบผิวซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสารเคลือบในการเก็บรักษา นอกจากนี้แล้วยังมีอิทธิพลต่อสมบัติการไหลของสารเคลือบเมื่อเริ่มเกิดเป็นฟิล์มหลังการฉาบทา ซึ่งสมบัติการไหลให้ได้ระนาบ (leveling) สามารถทำได้โดยการลดความหนืดเฉือน ณ อัตราเฉือนต่ำลง แต่ในขณะเดียวกันในการฉาบทาสารเคลือบที่ต้องกระทำในแนวตั้งนั้นหากความหนืดเฉือน ณ อัตราเฉือนต่ำมีค่าน้อยจนเกินไปจะทำให้เกิดการไหลย้อยได้ ดังนั้นความหนืดเฉือนในอัตราเฉือนน้อยกว่า 2 ต่อวินาทีนี้จึงจะต้องพอเหมาะต่อการเกิดสมดุลระหว่างการไหลให้ได้ระนาบและการย้อย



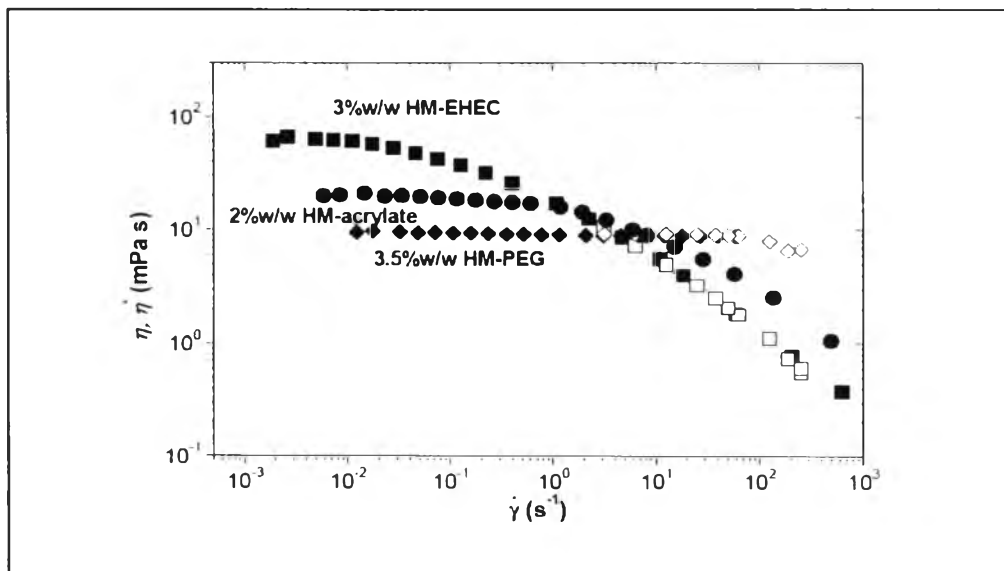
รูปที่ 2. 14 การทดสอบสมบัติของสารเคลือบผิวฐานน้ำ โดย [16]

- ก) การเกิดการไหลย้อย (sagging) ของสารเคลือบ
- ข) การเกิดการไหลได้ระนาบ (leveling) ที่ดีของสารเคลือบ

ความหนืดเฉือนที่อัตราเฉือนสูงมีอิทธิพลโดยตรงกับความหนาของฟิล์มระหว่างการฉาบ ทาด้วยแปรงหรือลูกกลิ้ง เนื่องจากอัตราเฉือนบริเวณเนื้อสัมผัสที่บางระหว่างพื้นผิววัสดุกับลูกกลิ้ง มีค่าค่อนข้างสูงกว่า 104 ต่อวินาที ดังนั้นการเพิ่มความหนืด ณ อัตราเฉือนที่สูงส่งผลถึงความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นซึ่งจะช่วยเรื่องคุณสมบัติในการปกปิดพื้นผิว และด้วยวิธีนั้นจะช่วยลด จำนวนรอบของการฉาบทาอีกด้วย ซึ่งประโยชน์ของสารช่วยให้ชั้นแบบดั้งเดิมที่มีน้ำหนักโมเลกุล สูงนั้นคือ สามารถนำมาใช้ได้ด้วยความเข้มข้นต่ำและมีราคาถูก อย่างไรก็ตามการมีสมบัติแบบแรงเฉือนลดที่มากเกินไป ส่งผลทำให้เกิดการไหลเพื่อให้ได้ระนาบไม่ดีมากนักและมีปัญหาต่อกำลัง การปกปิด ดังนั้นหากต้องการรูปร่างของอัตราเฉือนแบบแรงเฉือนลดที่เหมาะสมมากขึ้นการ เลือกใช้สารช่วยให้ชั้นแบบน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะช่วยปรับปรุงสมบัติการไหลให้ได้ระนาบและกำลัง การปกปิดดียิ่งขึ้น แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อเสียในกรณีที่ต้องการความหนืดที่มีค่าสูง เนื่องจาก จะต้องใช้ความเข้มข้นของพอลิเมอร์มากขึ้น ซึ่งทำให้เสียค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูง ดังนั้นพอลิเมอร์ที่ ดัดแปรด้วยหมู่ไม่ชอบน้ำซึ่งมีประสิทธิภาพในการช่วยให้ชั้นและมีสมบัติแบบแรงเฉือนลดที่ สามารถปรับเปลี่ยนได้ด้วยการเลือกสารที่มีความยาวสายโซ่ของหมู่ที่ไม่ชอบน้ำและน้ำหนัก โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เหมาะสมได้ โดยสารช่วยให้ชั้นแบบใหม่นี้อาจเรียกว่าสารช่วยให้ชั้นแบบ แอสโซซิเอทีฟ สารดังกล่าวมีผลในการช่วยให้ชั้นมากได้และยังได้ความหนืดตามที่ต้องการเมื่อ ฉาบทาด้วยการเติมสารชนิดนี้ลงไปด้วยปริมาณเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยทั่วไปแล้วประสิทธิภาพ การช่วยให้ชั้นนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับสารช่วยให้ชั้นแบบดั้งเดิมน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งทั้งความ หนืด ณ อัตราเฉือนต่ำและสูงนั้น พบว่า สารช่วยให้ชั้นแบบดั้งเดิมมีพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดต่ำ กว่าสารช่วยให้ชั้นแบบแอสโซซิเอทีฟ

สารช่วยให้ชั้นแบบแอสโซซิเอทีฟส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์ที่ดัดแปรด้วยหมู่ไม่ชอบน้ำซึ่งมี ทั้งอนุพันธ์ของเซลลูโลสและพอลิเมอร์สังเคราะห์ เช่น hydrophobically modified cellulose derivatives (HMHEC และ HM-EHEC), HM-PEG และ HM-acrylates ซึ่งนิยมใช้กันโดยทั่วไปใน อุตสาหกรรมสารเคลือบผิว โดยสารเหล่านี้มีพฤติกรรมทางวิทยากระแสที่ค่อนข้างต่างกันโดย HM- PEG มีแนวโน้มต่ำสุดที่เกิดพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลด ส่วน HM-EHEC มี แนวโน้มในการเกิด พฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดสูงสุด ส่วน HM-acrylates มีสมบัติระหว่าง HM-PEG และ HM-EHEC ทั้งช่วงอัตราเฉือนต่ำและสูง (รูปที่ 2. 15) ซึ่งการเกิดพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดช่วยปรับปรุงกำลัง การปกปิดและการไหลให้ได้ระนาบและประโยชน์ของสารช่วยให้ชั้นแบบแอสโซซิเอทีฟอีกประการ หนึ่งคือ การลดการย่อยของสารเคลือบจากแปรงหรือลูกกลิ้ง อีกทั้งยังช่วยเพิ่มความมันเงา เนื่องจากการไหลให้ได้ระนาบได้ดีอีกด้วย อย่างไรก็ตามปัญหาหลักของสารช่วยให้ชั้นแบบแอสโซซิ เอทีฟ คือ มีความไวต่อส่วนผสมที่หลากหลายในสูตรสารเคลือบผิว เช่น การเปลี่ยนชนิด

ของเลเท็กซ์ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวหรือตัวทำละลายจะละลายรวม การเติมสี ซึ่งมีผลต่อความหนืดของสารเคลือบผิวทั้งสิ้น เนื่องจากกลไกการเกิดความข้นหนืดของสารช่วยให้ชั้นแบบแอคซิโคโนเทคที่พื้นเกิดขึ้นอย่างมากขึ้นอยู่กับความเชื่อมกันระหว่างหมู่ไม่ชอบน้ำในสารช่วยให้ชั้นเองและกับส่วนประกอบอื่นในสูตรสารเคลือบผิว

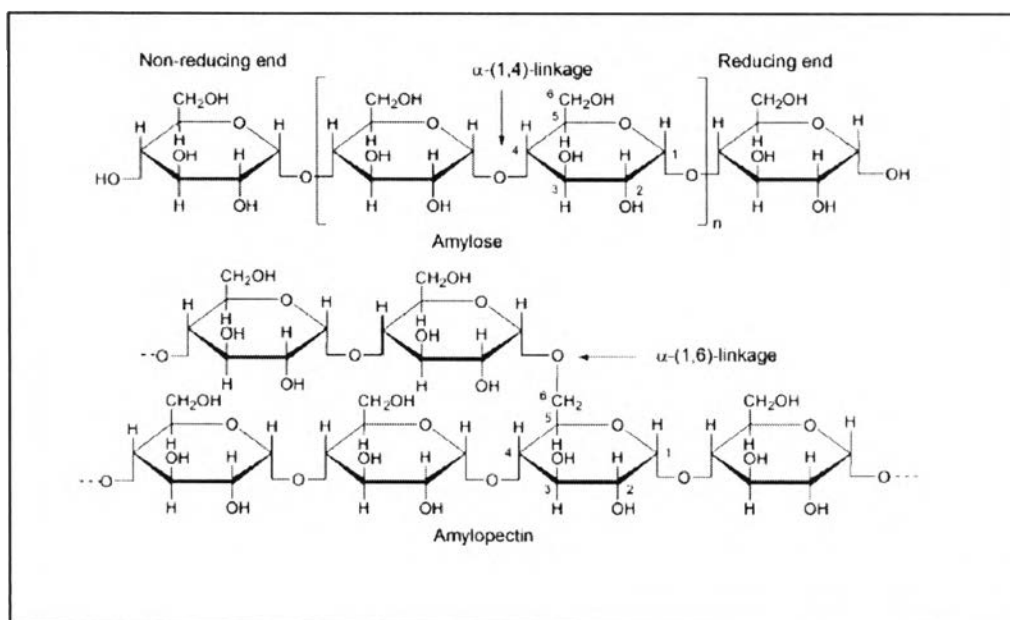


รูปที่ 2. 15 โครงร่างอัตราเฉือนของพอลิเมอร์ชนิดเอซิลไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลสแควรีเลต และพอลิเอทิลีนไกลคอล ที่ถูกตัดแปรด้วยหมู่ไม่ชอบน้ำ [16]

2.4 แป้ง (starch) [17,18 และ19]

2.4.1 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมี

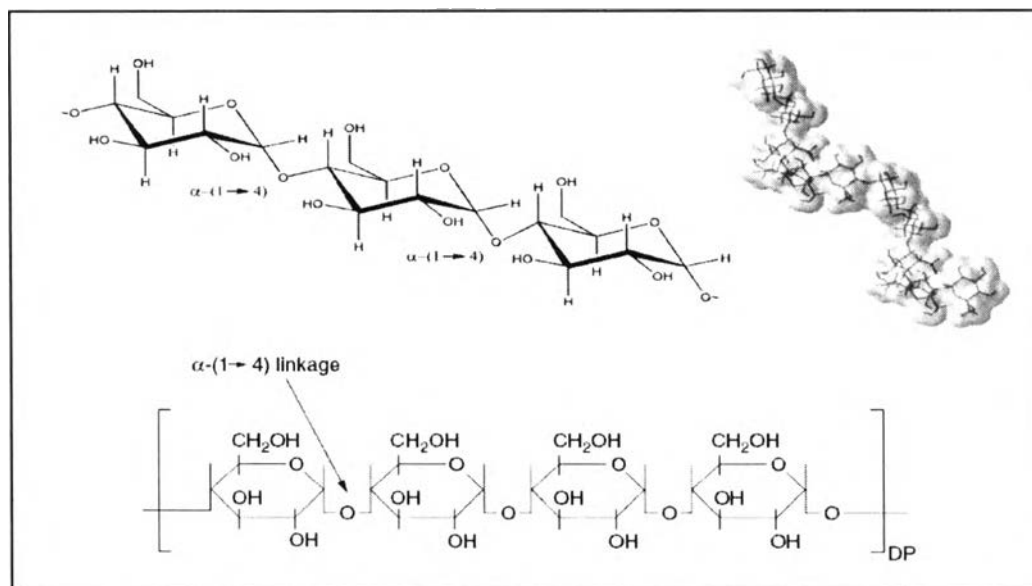
แป้งมันสำปะหลังเป็นคาร์โบไฮเดรตที่ประกอบด้วย คาร์บอน ไฮโดรเจน และ ออกซิเจน ในอัตราส่วน 6:10:5 มีสูตรทางเคมีคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ และมีสิ่งเจือปนอื่นๆ เช่นโปรตีน ไขมัน เกลือ แร่เล็กน้อย ถ้ามีสิ่งเจือปนอยู่มากเรียกว่า ฟลาวร์ (flour) ส่วนแป้งที่สกัดสิ่งเจือปนออกไปจนเหลือแป้งบริสุทธิ์เป็นส่วนใหญ่ เรียกว่าสตาร์ช (starch) แป้งจัดเป็นพอลิเมอร์ของกลูโคส ซึ่งประกอบด้วย หน่วยย่อยแอนไฮโดรกลูโคส (anhydroglucose unit) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะกลูโคซิดิก (glucosidic linkage) ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ด้านปลายของสายพอลิเมอร์ มีหน่วยกลูโคสที่มีหมู่แอลดีไฮด์ เรียกว่า reducing end group โดยอาจกล่าวได้ว่าแป้งประกอบด้วยโพลิเมอร์ของกลูโคส 2 ชนิด คือ โพลิเมอร์เชิงเส้น (อะมิโลส) และโพลิเมอร์กิ่ง(อะมิโลเพกทิน) แป้งที่มาจากแหล่งต่างกันจะมีอัตราส่วนของอะมิโลสและอะมิโลเพกทิน ต่างกัน ทำให้คุณสมบัติของแป้งแต่ละชนิดต่างกัน โครงสร้างโมเลกุลของแป้งแสดงดังรูปที่ 2. 16



รูปที่ 2. 16 โครงสร้างโมเลกุลของแป้ง [17]

อะมิโลส (Amylose)

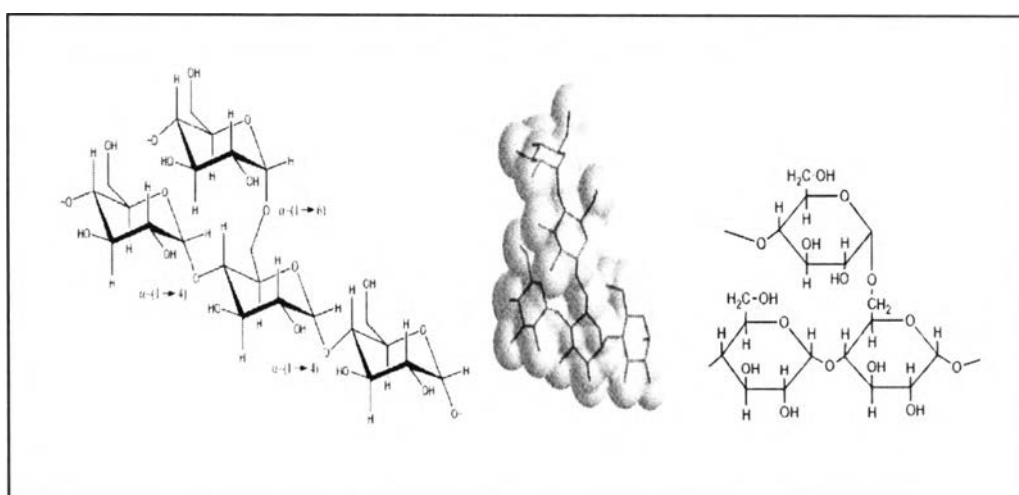
อะมิโลสเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นที่ประกอบด้วยหน่วยแอนไฮโดรกลูโคสประมาณ 200 ถึง 2000 หน่วยมาเรียงต่อกันด้วยพันธะ α -1, 4-glucosidic linkage มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 150,000 ถึง 1,000,000 โดยมีการแปรเปลี่ยนไปตามชนิดของแป้ง อะมิโลสในแป้งแต่ละชนิดมีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกันออกไป อะมิโลสในแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันฝรั่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าในแป้งข้าวโพดและแป้งสาลี โดยแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันฝรั่งมี DP ของอะมิโลสในช่วง 1,000 ถึง 6,000 ขณะที่แป้งข้าวโพดและแป้งสาลีมี DP ของอะมิโลสในช่วง 200 ถึง 1,200 แป้งที่มีโมเลกุลของอะมิโลสยาวขึ้น มีแนวโน้มของการคืนตัวหรือการเกิดรีโทรเกรดชัน (retrogradation) ต่ำ แป้งจากธัญพืช เช่น แป้งข้าวโพด แป้งสาลี แป้งข้าวฟ่าง มีปริมาณของอะมิโลสสูงประมาณร้อยละ 28 ส่วนแป้งจากรากและหัว เช่น แป้งมันสำปะหลัง แป้งมันฝรั่ง แป้งสาคุ มีปริมาณอะมิโลสประมาณร้อยละ 17-20 ส่วนแป้งจากอะมิโลไมส (amylomaize) มีอะมิโลสสูงถึงร้อยละ 80 ในขณะที่ waxy starch ไม่มีอะมิโลสเลย แป้งมันสำปะหลังนั้นจะมีปริมาณอะมิโลสอยู่ระหว่างร้อยละ 8-29 แต่โดยทั่วไปจะพบในช่วงระหว่างร้อยละ 16-18 โดยทั่วไปแล้วในธรรมชาติ อะมิโลสเป็นโมเลกุลสายโซ่ตรงที่อาจมีกิ่งบ้างแต่ไม่มากนักแสดงดังรูปที่ 2. 17



รูปที่ 2. 17 โครงสร้างของอะมิโลส [Fernando, 2004]

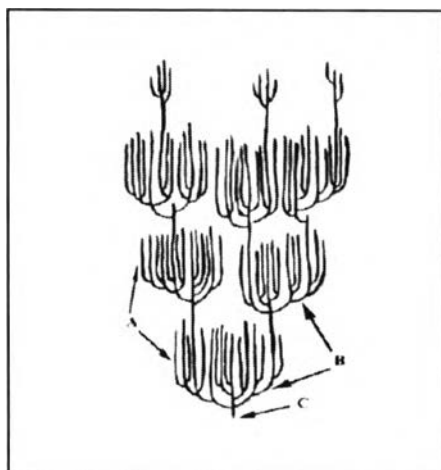
อะมิโลเพกติน (Amylopectin)

อะมิโลเพกตินเป็นพอลิเมอร์เชิงกิ่งของกลูโคสที่ประกอบด้วยกิ่งก้านจำนวนมากส่วนที่เป็นเส้นตรงของกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะ α -1, 4-glucosidic และส่วนที่เป็นกิ่งก้านสาขาของพอลิเมอร์กลูโคสสายสั้นมี DP อยู่ในช่วง 10-60 หน่วย เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ α -1,6- glucosidic ซึ่งหน่วยกลูโคสที่มีพันธะ α -1,6-glucosidic linkage มีประมาณร้อยละ 5 ของหน่วยกลูโคสที่อยู่ในอะมิโลเพกตินทั้งหมดดังแสดงในรูปที่ 2. 18



รูปที่ 2. 18 โครงสร้างอะมิโลเพกติน [18]

จากการศึกษาพบว่า มีผู้แสดงแบบจำลองของอะมิโลเพกตินไว้มากมาย ตั้งแต่ปี ค. ศ. 1937 แต่ปัจจุบันแบบจำลองที่ได้รับการยอมรับคือ แบบจำลองของ Hazukuri ซึ่งอธิบายไว้ว่า ส่วนที่เป็นกิ่งก้านของอะมิโลเพกตินแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วน คือสายโซ่ A เป็นสายโซ่เส้นตรงที่เชื่อมต่อกับหมู่ไฮดรอกซิลของคาร์บอนตำแหน่งที่ 6 ของสายโซ่อื่นเพียงหนึ่งจุด สายโซ่ B เป็นโครงสร้างแบบกิ่งก้านที่มีสายโซ่ที่เชื่อมต่อกับสายอื่น ๆ 2 สายหรือมากกว่า ส่วนสายโซ่ C11 เป็นสายแกนที่มีเพียงหนึ่งสายต่อโมเลกุลเท่านั้น และประกอบด้วยรีดิวซิง 1 หมู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.19 ซึ่ง DP ของโมเลกุลอะมิโลเพกตินมีตั้งแต่ขนาดเล็กซึ่งมี DP ประมาณ 15 หน่วย ประกอบด้วยสายโซ่ A และสายโซ่ B ขนาดเล็ก จนถึงสายโซ่ขนาดใหญ่ที่มี DP ประมาณ 45 หน่วย ประกอบด้วยสาย B ซึ่งสายโซ่ เหล่านี้เกาะรวมกลุ่มก้อนกัน (cluster) ประกอบด้วยโครงสร้างที่จัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ เรียกว่า ส่วนผลึกที่เกิดจากส่วนของสายโซ่ ที่เป็นเส้นตรงของแป้งเรียงขนานกันมีความยาวของกลูโคสมากกว่า 10 หน่วยโมเลกุลสองสายเกิดพันธะไฮโดรเจนจัดเรียงตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างที่เป็นเกลียวคู่ ในขณะที่บริเวณกิ่งที่เป็นพันธะ α -1-6 ไม่สามารถเรียงตัวเป็นระเบียบได้ จึงเกิดเป็นโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบหรือที่เรียกว่า ส่วนโครงสร้างอสัณฐานขึ้น



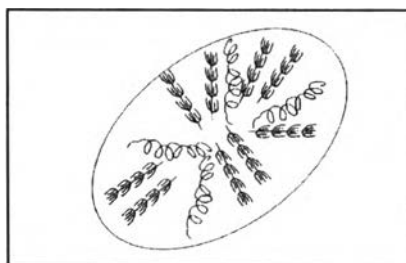
รูปที่ 2. 19 แบบจำลองของอะมิโลเพกติน [18]

อะมิโลเพกตินมีความสำคัญมากกว่าอะมิโลส ทั้งทางด้านโครงสร้าง หน้าที่ และการนำไปใช้ ดังนั้นแม้มีอะมิโลเพกตินเพียงอย่างเดียวก็สามารถรวมตัวเพื่อสร้างเม็ดแป้งได้ ปริมาณของอะมิโลสและอะมิโลเพกตินที่แตกต่างกันทำให้สมบัติของแป้งแตกต่างกัน

2.4.2 โครงสร้างและการรวมตัวเป็นเม็ดแป้ง [19]

แป้งที่พบในธรรมชาติจะพบอยู่ในรูปเม็ดแป้งขนาด 1-100 ไมครอน เมื่อตรวจดูลักษณะของเม็ดแป้ง ชนิดต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์ด้วยแสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเม็ดแป้งจะมีขนาด รูปร่าง และลักษณะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับชนิด ของแป้งนั้นๆ โดยมีรายงานว่าลักษณะของเม็ดแป้งมันสำปะหลังเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์จะมีเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 15 ไมโครเมตร เม็ดแป้งส่วนมากมีลักษณะเป็นรูปไข่อาจพบปลายข้างหนึ่งถูกตัดคล้ายปากแตร (truncated hilum) และผิวตรงส่วนที่ตัดออกมีลักษณะเว้าเข้าไปในเม็ดแป้งเหล่านี้จะแสดงให้เห็นรอยนูนอย่างชัดเจน [20] ในบางครั้งอาจเห็นชั้นของแป้งด้วย โดยพบว่าที่ผิวหน้าของเม็ดแป้งจะมีรูเล็กๆขนาด 0.7-20 อังสตรอม จำนวนมากกระจายตัวอยู่บนผิวของเม็ดแป้ง ซึ่งเม็ดแป้งมันสำปะหลังมีขนาดปานกลาง (20 ไมโครเมตร) ขนาดใกล้เคียงกับเม็ดแป้งข้าวโพด รูปร่างของเม็ดกลมหรือค่อนข้างกลม มักพบปลายข้างหนึ่งคล้ายปากแตรมีรอยนูนอยู่ค่อนข้างตรงกลางของเม็ดแป้งและผิวหน้าเม็ดแป้งค่อนข้างเรียบอาจพบรูเล็กๆอยู่บ้าง

เม็ดแป้งมีโครงสร้างเป็นแบบกิ่งผลึกโดยโมเลกุลของอะมิโลสและอะมิโลเพกติน จะจัดเรียงตัวในเม็ดแป้งเป็นโครงสร้างทั้งส่วนที่เป็นผลึกและส่วนอสัณฐาน โดยลักษณะโครงสร้างภายในเม็ดแป้งแสดงดังรูปที่ 2. 20

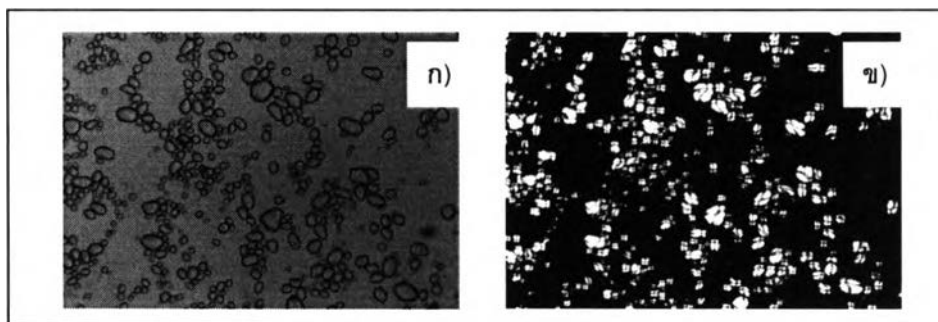


รูปที่ 2. 20 ลักษณะเม็ดแป้ง [21]

เม็ดแป้งประกอบด้วยวงแหวน เรียกว่า growth ring ซึ่งสังเกตได้จากการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของเม็ดแป้งที่เปียกและสดจะสังเกตเห็น growth ring ได้ง่าย ในแป้งที่แห้งจะไม่พบ growth ring สำหรับเม็ดแป้งขนาดเล็ก เช่น แป้งข้าวบาร์เลย์ และแป้งข้าวเจ้าจะสังเกตได้ยากจากการส่องกล้องจุลทรรศน์ แต่สามารถสังเกตเห็นได้เมื่อนำแป้งผ่านปฏิกิริยาเคมีหรือย่อยด้วยเอนไซม์และศึกษาด้วย SEM โดยโครงสร้างของ growth ring แสดงถึงลักษณะการเจริญของเม็ดแป้งโดยเนื้อเยื่อชั้นแรกเจริญมาจากศูนย์กลาง (hilum) [22] มีรายงานว่าเม็ดแป้งในส่วนนี้ ประกอบด้วยส่วน reducing end ของโมเลกุลแป้งมีด้าน non-reducing end

ของอะมิไลสและอะมิโลเพกติน แผ่กระจายออกไป และ พบว่าจุดเชื่อมกิ่งของอะมิโลเพกตินอยู่ใน ส่วนออสติฐานและสายอยู่ในส่วนผลึก [23]

ถ้าส่องด้วยกล้องโพลาไรซ์จะมองเห็นเครื่องหมายกากบาทอย่างชัดเจน (birefringence หรือ polarization cross หรือ maltese cross) โดยจุดตัดของกากบาท จะเป็นตำแหน่งของไฮลัม และบริเวณอื่นจะเห็นเป็นแสงสว่างวาว ซึ่งเป็นสิ่งยืนยันถึงลักษณะ ที่โมเลกุลของแป้งมีการ จัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ [24]

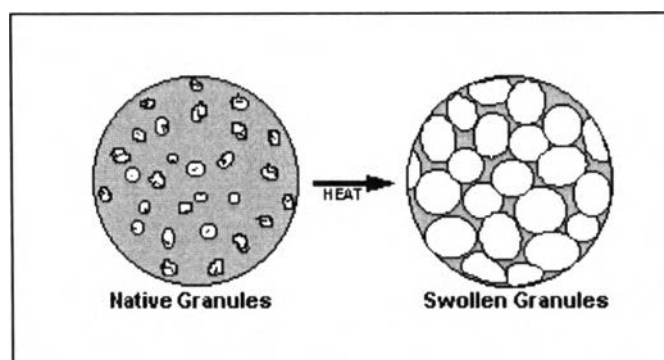


รูปที่ 2. 21 ตัวอย่างลักษณะเม็ดแป้งมันฝรั่งด้วย [17]

ก) กล้องจุลทรรศน์แสงปกติ ข) กล้องจุลทรรศน์แสงโพลาไรซ์

2.4.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการพองตัวและความสามารถในการละลายของแป้ง [25]

แป้งไม่ละลายในน้ำเย็นแต่จะดูดซึมน้ำไว้ได้ประมาณร้อยละ 25-30 และพองตัวน้อยมาก จนไม่สามารถสังเกตเห็นได้ ทั้งนี้เนื่องจากการจัดเรียงตัวกันระหว่างโมเลกุลของอะมิไลสและอะมิโลเพกติน ในส่วนที่เป็นผลึกนั้นโมเลกุลดังกล่าวจะอยู่กันอย่างหนาแน่นและเป็นระเบียบช่วยป้องกันการบวมตัวและทำให้ไม่ละลายในน้ำเย็น แต่สำหรับส่วนของอสติฐาน ซึ่งเป็นส่วนที่เกาะเกี่ยวกันอย่างหลวมๆ ไม่เป็นระเบียบและมีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระมาก สามารถเกิดปฏิกิริยาการรับน้ำ (hydration) ได้บ้างแม้ในน้ำเย็น เมื่อให้ความร้อนกับน้ำแป้งจะมีอุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 60 องศาเซลเซียส ขึ้นไป ส่วนออสติฐานจับกับน้ำได้มากขึ้นและการจับกันของโมเลกุลในส่วนผลึกเริ่มคลายความหนาแน่นลง โมเลกุลส่วนที่เริ่มคลายตัวออกและจับกับน้ำทำให้เม็ดแป้งพองตัวเพิ่มขึ้น โมเลกุลในส่วนผลึกที่เหลืออยู่เกิดรูปคล้ายร่างแหเรียกว่า ไมเซล (micelle network) ยึดเหนี่ยวกันไว้ทำให้เม็ดแป้งคงรูปอยู่ได้ แต่อาจมีโมเลกุลของอะมิไลสและอะมิโลเพกติน ซึ่งมีขนาดเล็กและอิสระกระจายตัวออกจากเม็ดแป้ง ดังนั้นเมื่อให้อุณหภูมิน้ำแป้งสูงขึ้นไปอีก ส่วนผลึกที่เหลืออยู่นี้ จะคลายตัวออกทำให้เม็ดแป้งพองมากขึ้นและโมเลกุลแป้งอยู่ในรูปสารละลายมากขึ้น แสดงดังรูปที่ 2. 22



รูปที่ 2. 22 การพองตัวของเม็ดแป้ง [25]

อาจแบ่งปัจจัยหลักที่มีผลต่อการพองตัวและความสามารถในการละลายของแป้งได้ดังนี้
ชนิดของแป้ง

แป้งจากธัญพืช มีรูปแบบการพองตัวและการละลาย 2 ชั้น แสดงถึงแรงของพันธะภายในเม็ดแป้งที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ พันธะบริเวณผลึกและพันธะบริเวณอสัณฐานของแป้ง แป้งจำพวกนี้มีจำนวนพันธะมากที่สุด จึงมีการพองตัวและการละลายต่ำสุด เนื่องจากมีปริมาณอะมิโลสสูง ทำให้โครงสร้างร่างแหในเม็ดแป้งแข็งแรงขึ้น จึงพองตัวได้ต่ำ ส่วนแป้งจากส่วนราก เช่น แป้งมันสำปะหลัง มีการพองตัวขั้นเดียว กำลังการพองตัวและการละลายสูงกว่าแป้งจากธัญพืช เนื่องจากมีจำนวนพันธะน้อยกว่า แป้งจากส่วนรากจะเกิดเจลลาตินไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าแป้งจากธัญพืช ส่วนแป้งจากส่วนหัว เช่น แป้งมันฝรั่ง จะมีการพองตัวสูงเนื่องจากพันธะภายในร่างแหอ่อนแอ นอกจากนี้หมู่ฟอสเฟตภายในแป้งมันฝรั่งยังทำให้เกิดการพองตัวสูงขึ้น เนื่องจากสามารถก่อให้เกิดแรงผลักดันทางไฟฟ้าได้ การพองตัวในแป้งจากส่วนหัวจะเกิดเพียงขั้นเดียว และเกิดที่อุณหภูมิต่ำ

ความแข็งแรงและลักษณะของร่างแหภายในเม็ดแป้ง

ความแข็งแรงและลักษณะร่างแหในเม็ดแป้ง หรือเรียกว่าเป็น จำนวนและชนิดของพันธะภายในเม็ดแป้ง ในระดับโมเลกุลมีหลายปัจจัยที่มีผลกระทบต่อจำนวนของพันธะ ได้แก่ ขนาดรูปร่าง ส่วนประกอบและการกระจายตัวของร่างแหภายในเม็ดแป้ง อัตราส่วนของอะมิโลสและอะมิโลเพกติน น้ำหนักโมเลกุล การกระจายตัวของโมเลกุล จำนวนกิ่งก้านสาขา การจัดเรียงตัว ความยาวของสาขาในอะมิโลเพกติน

สิ่งเจือปนในเม็ดแป้ง

เนื่องจากสิ่งเจือปน เช่น กรดไขมันจากธรรมชาติของแป้งอาจยับยั้งการพองตัวของแป้ง เนื่องจากเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับอะมิโลสได้ นอกจากนี้การใส่สารลดแรงตึงผิวในแป้งจะมีผลต่อการพองตัวของเม็ดแป้งเช่นกัน

คุณสมบัติหลังการดัดแปรทางเคมี

การดัดแปรด้วยกรดหรือการเกิดออกซิเดชันด้วยไฮโปคลอไรต์ จะทำให้เกิดการแตกออกของพันธะภายในร่างแห ทำให้เม็ดแป้งแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ การละลายและการพองตัวสูงขึ้น การดัดแปรด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification) หรือปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชัน (etherification) จะเกิดการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลแป้ง ทำให้พันธะภายในเม็ดแป้งอ่อนแอลง อุณหภูมิในการเกิดเจลลิตไนซ์ต่ำลง และมีการพองตัวเพิ่มขึ้น

ปริมาณน้ำที่มีอยู่ในสภาวะการพองตัว

สารละลายที่มีปริมาณแป้งต่ำกว่าร้อยละ 20 จะมีค่าความสามารถในการละลายจะสูงกว่าเมื่อมีปริมาณความเข้มข้นของแป้งสูงกว่าร้อยละ 20 โดยการพองตัวอย่างอิสระและการละลายที่สูงขึ้นจะถูกยับยั้งในสภาวะที่มีน้ำน้อย

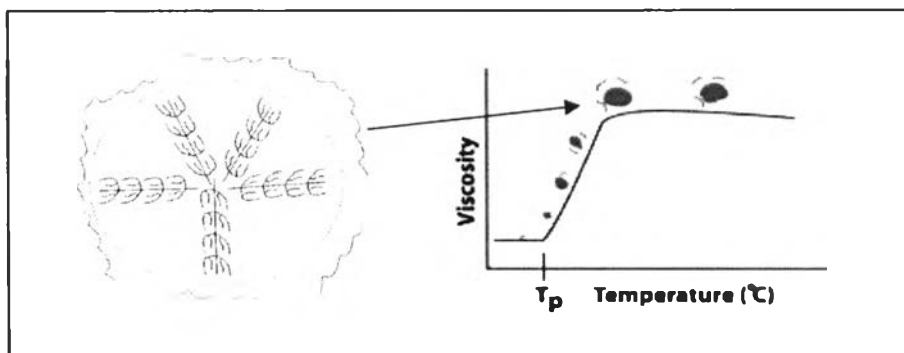
2.4.4. การเกิดเจลลิตไนซ์ (Gelatinization)

โมเลกุลของแป้งประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เป็นจำนวนมาก ยึดเกาะกันด้วยพันธะไฮโดรเจน มีสมบัติชอบน้ำและอยู่ในรูปร่างแอมิลอส ซึ่งการจัดเรียงตัวในลักษณะนี้ทำให้เม็ดแป้งละลายในน้ำเย็นได้ยาก ดังนั้นในขณะที่แป้งอยู่ในน้ำเย็น เม็ดแป้งจะสามารถดูดซึมน้ำและพองตัวได้เพียงเล็กน้อย แต่เมื่อให้ความร้อนกับสารละลายแป้งจะส่งผลให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลแป้งคลายตัวลง ทำให้เม็ดแป้งสามารถดูดซึมน้ำและพองตัวได้ดีขึ้น ส่วนผสมของน้ำแป้งจะมีความหนืดมากขึ้นและใสขึ้น โดยอุณหภูมิที่สารละลายแป้งเริ่มหนืด เรียกว่า อุณหภูมิเริ่มเจลลิตไนซ์ ซึ่งจะแตกต่างกันในแป้งแต่ละชนิด การเกิดเจลลิตไนซ์ของแป้งแบ่งได้ 3 ระยะ ดังนี้

ระยะที่ 1 เม็ดแป้งดูดซึมน้ำเย็นได้และเกิดการพองตัวแบบผันกลับได้ เนื่องจากร่างแหระหว่างโมเลกุลยึดเหนี่ยวได้จำกัด เม็ดแป้งยังคงรักษารูปร่างและโครงสร้างแบบ birefringence ได้ การพองตัวในระยะนี้จะเพิ่มขึ้นเพียงร้อยละ 10

ระยะที่ 2 เมื่อมีการใส่สารเคมีหรือเริ่มให้อุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิเริ่มเจลลิตไนซ์ เม็ดแป้งจะพองตัวอย่างรวดเร็ว ร่างแหระหว่างโมเลกุลภายในเม็ดแป้งจะอ่อนแอลง เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนถูกทำลาย เม็ดแป้งจะดูดซึมน้ำเข้ามามาก และเกิดการพองตัวแบบผันกลับไม่ได้ เรียกว่าการเกิดเจล หรือ gelatinization ซึ่งเม็ดแป้งที่มีการเปลี่ยนรูปร่างและโครงสร้าง birefringence โดยพบว่า Maltese cross หายไป จึงส่งผลให้ความหนืดของสารละลายแป้งเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว แป้งที่ละลายได้จะเริ่มละลายออกมา หากนำไปเหวี่ยงแยกส่วนใสและหยดสารละลายไอโอดีนลงในส่วนใสจะเกิดสีน้ำเงินขึ้น

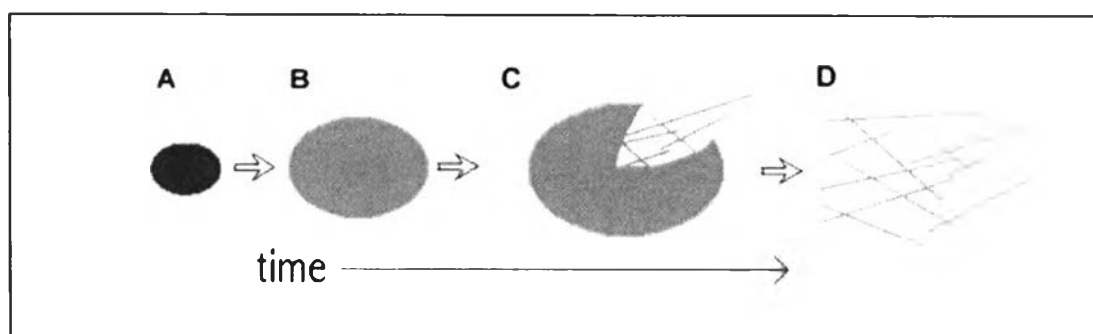
ระยะที่ 3 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไป รูปร่างเม็ดแป้งจะไม่แน่นอน การละลายของแป้งจะเพิ่มขึ้น เมื่อทำให้เย็นจะเกิดเจล การเกิดเจลของแป้งจะทำให้หมู่ไฮดรอกซิลของแป้งสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ได้ดีขึ้น



รูปที่ 2. 23 การเกิดเจลาตินซ์ของแป้ง [21, 25]

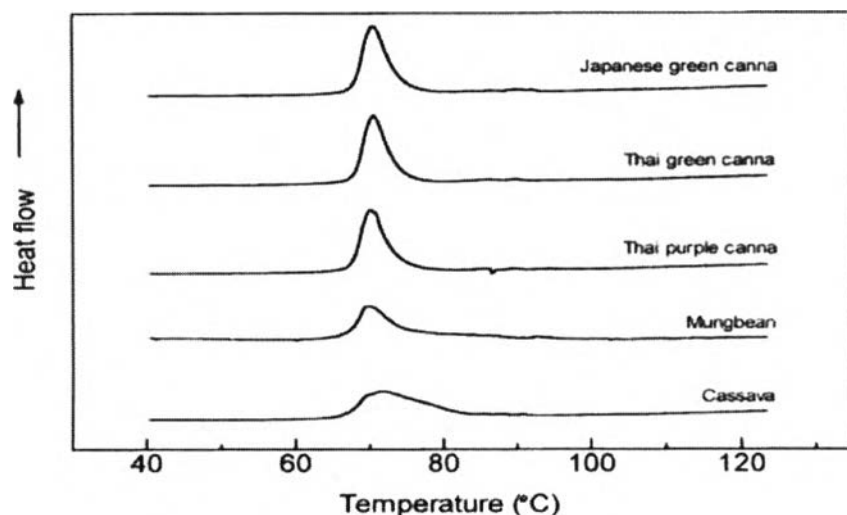
กระบวนการการเกิดเจลาตินซ์ของแป้งสามารถลำดับการเปลี่ยนแปลงเป็นดังนี้

อันดับแรกจะเริ่มมีการพองตัวในส่วนที่เป็นอสัณฐาน จากนั้นการพองตัวจะทำให้เกิดแรงดึงต่อผลึกที่อยู่ข้างเคียงทำให้โครงสร้างเสียหาย เมื่อให้ความร้อนต่อไปจะเกิดการคลายเกลียวหรือการแตกตัวของบริเวณเกลียวคู่ (double helical region) ของโครงสร้างผลึกด้านข้างสายโซ่ของอะมิโลเพกตินที่แยกตัวออกมาจะถูกล้อมรอบด้วยน้ำและมีการพองตัวไปในแนวรอบๆ ดังนั้นจะเกิดความเค้นต่อโครงสร้างผลึกที่ยังเหลืออยู่ โดยเกิดการล้อมรอบด้วยน้ำต่อไปจะเพิ่ม mobility ทำให้เกิดการกระจายตัวของโมเลกุล และโมเลกุลของอะมิโลสซึ่งมีขนาดเล็กจะแพร่ออกมาจากแกรนูลที่พองตัว ซึ่งการให้ความร้อนต่อไป จะทำให้แกรนูลแตกออกมากจนได้เป็นสารละลาย โดยแสดงดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2. 24 การเปลี่ยนแปลงของเม็ดแป้งขณะให้ความร้อน [25]

การตรวจสอบช่วงอุณหภูมิในการเกิดเจลลาติไนซ์ของแป้งมีวิธีที่ง่ายและแม่นยำ คือ วัดอุณหภูมิที่เม็ดแป้งสูญเสียเครื่องหมายกากบาทเมื่อให้ความร้อนกับน้ำแป้ง เพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบ Kofler (Kofler hot stage microscope) ซึ่งเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่มีระบบการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างน้ำแป้งบนแผ่นสไลด์อย่างต่อเนื่องในอัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เมื่อมองผ่านแสงโพลาไรซ์ พบว่าจุดเริ่มต้นของการเปลี่ยนแปลงที่เห็นคือ เม็ดแป้งประมาณร้อยละ 2 เริ่มพองตัวและสูญเสียเครื่องหมายกากบาท ที่จุดนี้เป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดเจลลาติไนเซชัน (initial of gelatinization) เมื่อเม็ดแป้งในตัวอย่างสูญเสียเครื่องหมายกากบาทไปร้อยละ 50 จะเรียกเป็นจุดกลางของเจลลาติไนเซชัน (midpoint of gelatinization) และเมื่อเม็ดแป้งในตัวอย่างสูญเสียเครื่องหมายไปประมาณร้อยละ 98 จะเรียกเป็นจุดสุดท้ายของเจลลาติไนเซชัน (final of gelatinization หรือ completion point)] ดังนั้นส่วนใหญ่มักแสดงช่วงอุณหภูมิเจลลาติไนเซชันของแป้งเป็นตัวเลขชุด แต่ถ้าระบุเป็นอุณหภูมิเดี่ยวย่อมักเป็นจุดสุดท้ายของเจลลาติไนเซชัน หรือที่เรียกว่า Birefringence end point temperature (BEPT) นอกจากการใช้การสังเกตการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง birefringence ภายใต้กล้องจุลทรรศน์แล้ว ยังสามารถตรวจสอบอุณหภูมิในการเกิดเจลลาติไนซ์ โดยใช้เครื่องมือที่วัดและบันทึกปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลงระหว่างกระบวนการ เช่น เครื่อง differential scanning calorimeter (DSC) ซึ่งใช้ติดตามการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพ หรือทางเคมีของวัสดุในรูปฟังก์ชันของปริมาณความร้อนที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ โดยปกติโพลีเมอร์ในรูปผลึกและอสัณฐานจะเกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะได้เมื่อได้รับความร้อน แป้งก็เช่นเดียวกันในรูปที่มีน้ำน้อยเมื่อให้ความร้อนจะมีอุณหภูมิหลอมเหลวที่สูงมาก กล่าวคือในช่วงของ 160 ถึง 200 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้นอุณหภูมิของการหลอมละลายก็จะลดลง เมื่อปริมาณน้ำมีประมาณร้อยละ 70 แป้งจะเกิด เจลลาติไนเซชัน โดยทั่วไปจะถือว่าอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีสูงสุด คืออุณหภูมิในการเกิดเจลลาติไนเซชัน สำหรับการตรวจสอบการเกิด เจลลาติไนเซชันของแป้งโดยใช้เครื่อง DSC ทำได้โดยการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างแป้งกับน้ำในอัตรา 30 ต่อ 70 จนถึงอุณหภูมิที่คาดว่าเลขช่วงในการเกิดเจลลาติไนเซชัน จะได้เทอร์โมแกรมดังรูปที่ 2.25 ซึ่งเป็นกราฟระหว่าง heat flow และอุณหภูมิ พลังงานที่ใช้ในการเกิดเจลลาติไนเซชัน ได้จากพื้นที่ใต้กราฟหารด้วยน้ำหนักแป้งตัวอย่าง



รูปที่ 2. 25 DSC thermogram ของแป้งชนิดต่างๆ [25]

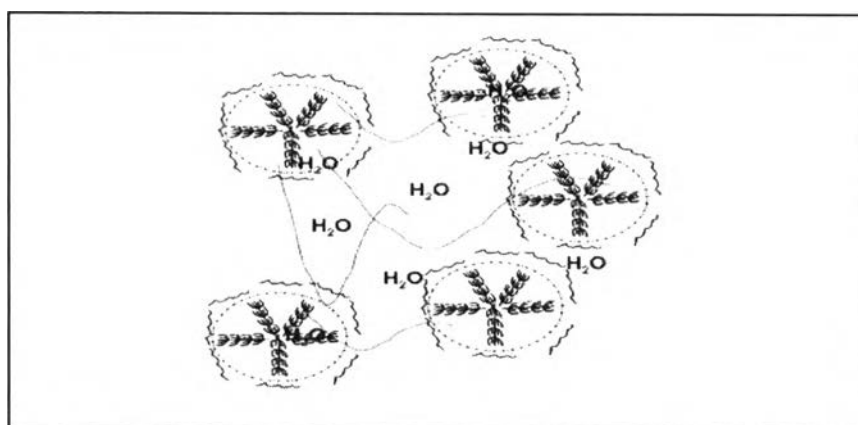
2.4.5 การคืนตัวหรือการเกิดรีโทรเกรเดชันของแป้งสุก (Retrogradation)

การคืนตัวของแป้งสุก เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น เมื่อน้ำแป้งสุกซึ่งร้อนมีอุณหภูมิลดต่ำลง โดยขณะที่อุณหภูมิลงนั้น โมเลกุลอิสระของอะมิโลสซึ่งอยู่ใกล้กันจะเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันและจับตัวกันด้วยพันธะไฮโดรเจนดังรูปที่ 2.26 ทำให้เกิดสภาพการจัดเรียงตัวของโมเลกุลขึ้นใหม่ โดยเปลี่ยนจากลักษณะการกระจายตัวของโมเลกุลมาเป็นส่วนที่เป็นผลึก ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction) ถ้าน้ำแป้งสุกมีความเข้มข้นต่ำ การจัดเรียงตัวของโมเลกุลเหล่านี้จะทำให้เกิดลักษณะตะกอนขุ่นขาว แต่ถ้าน้ำแป้งสุกมีความเข้มข้นสูง เช่น แป้งข้าวโพดความเข้มข้นร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก จำนวนโมเลกุลที่มาจัดเรียงตัวกันใหม่มีมากและระหว่างเคลื่อนที่เข้ามาจับกันจะสามารถเก็บกักน้ำไว้ได้ ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น และในที่สุดเกิดลักษณะเจลที่อ่อนนุ่ม โดยการคืนตัวของน้ำแป้งโดยทั่วไปจะเกิดได้ดีเมื่อน้ำแป้งมีความเข้มข้นสูง และทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิต่ำ แป้งแต่ละชนิดมีอัตราการคืนตัวของน้ำแป้งสุกแตกต่างกัน โดยทั่วไปแป้งจากราก หัว มีอัตราการคืนตัวช้ากว่าแป้งจากธัญพืช ทั้งนี้เป็นเพราะแป้งจากรากหรือหัว เมื่อได้รับความร้อนจะพองตัวมากและเร็ว และเม็ดแป้งแตกง่าย ทำให้โมเลกุลแป้งทั้งหมดกระจายอยู่ทั่วไปในน้ำแป้ง ยากที่โมเลกุลอะมิโลสจะมาจัดเรียงตัวกันใหม่ แต่แป้งจากธัญพืชเมื่อได้รับความร้อนจะพองตัวน้อยกว่า เม็ดแป้งแตกน้อย โมเลกุลที่คลายตัวยังอยู่ใกล้ชิดกันจึงเคลื่อนที่จับกันใหม่ได้ง่าย ซึ่งอาจจับตัวกันระหว่างเม็ดแป้งที่พองตัวซึ่งอยู่ใกล้กัน หรือระหว่างชิ้นส่วนของเม็ดแป้งหรือโมเลกุลอะมิโลสอิสระที่หลุดออกมา ทำให้เกิดรูปเป็นแมททริกซ์ซึ่งยึดอยู่ด้วยกันด้วยพันธะไฮโดรเจน และสามารถเก็บกักน้ำไว้ได้ การมีอะมิโลเพกตินอยู่ด้วยทำให้อัตราการคืนตัวของน้ำแป้งสุกช้าลง เนื่องจากโมเลกุลของอะมิโลเพกตินมีกิ่งก้านสาขาทำให้เกาะก่ายากที่โมเลกุลจะเคลื่อนที่เข้ามาจับกันใหม่ได้ จึงพบว่าแป้งประเภท waxy มีอัตราการคืนตัวของน้ำแป้ง

สูงน้อยกว่าแป้งชนิดอื่น ขนาดโมเลกุลของอะมิโลสในแป้งแต่ละชนิดมีผลในการเกิดการคืบตัวของน้ำแป้งอีกด้วย โมเลกุลอะมิโลสที่มีขนาดพอเหมาะในการเคลื่อนที่มาจับกัน คือ ในช่วง 100-200 หน่วยกลูโคส ถ้าโมเลกุลใหญ่ เช่น แป้งมันฝรั่งมีอะมิโลสขนาดใหญ่ประมาณ 1,000-6,000 หน่วยกลูโคส จะเคลื่อนที่เข้ามาจับกันได้ยาก และถ้าโมเลกุลสั้นเกินไปจะเคลื่อนไหวอยู่ตลอดเวลา (Brownian movement) ทำให้จับกันยากเช่นกัน

นอกจากนี้ถ้าเจลแป้งถูกลดอุณหภูมิให้ต่ำลงอีก จะทำให้ลักษณะการเรียงตัวของโครงสร้างแน่นมากขึ้น โมเลกุลของน้ำอิสระที่อยู่ภายในจะถูกบีบออกมาออกเจล เรียกว่า Syneresis ทำให้เจลมีลักษณะขาวขุ่น

การคืบตัวของแป้งขึ้นกับปัจจัยหลายประการ ได้แก่ ชนิดแป้ง ความเข้มข้นของแป้ง กระบวนการให้ความร้อน กระบวนการให้ความเย็น อุณหภูมิ ระยะเวลา ความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ปริมาณและขนาดของอะมิโลส อะมิโลเพกติน และองค์ประกอบทางเคมีอื่นๆในแป้ง ที่อุณหภูมิต่ำและความเข้มข้นของแป้งสูง แป้งจะสามารถคืบตัวได้ดี ในช่วงความเป็นกรด-ด่าง (pH) 5-7 แป้งสามารถคืบตัวได้เร็วที่สุด ในการชะลอการคืบตัวของแป้งจะใช้สารประจุลบ (anion) หรือ ประจุบวก (cation) เช่น แคลเซียม ไนเตรต และยูเรีย เป็นต้น หรือทำการตัดแปรโครงสร้างทางเคมีของโมเลกุลแป้งให้ชะลอการจับตัวกันเป็นโครงร่างผลึก

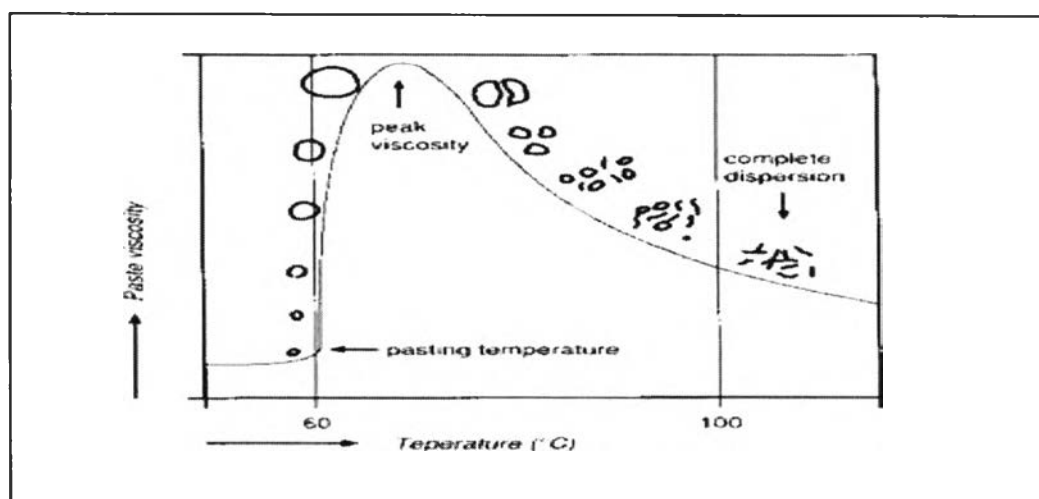


รูปที่ 2. 26 การเกิดการคืบตัวของแป้ง [21]

ปริมาณและขนาดของอะมิโลสมีความสำคัญต่อการคืบตัวของแป้ง แป้งที่มีอะมิโลสสูงจะเกิดการคืบตัวได้มากและเร็วกว่าแป้งที่มีอะมิโลเพกตินสูง อัตราในการคืบตัวจะสูงสุดที่หน่วยของอะมิโลสเท่ากับ 100-200 การทำให้อะมิโลสที่คืบตัวกลับมาละลายอีกครั้งต้องใช้อุณหภูมิ 100-160 องศาเซลเซียส อะมิโลเพกตินจะมีผลทำให้เกิดการคืบตัวน้อยมาก ดังนั้นแป้งแต่ละชนิดจะมีอัตราการคืบตัวต่างกัน

2.4.6 ความหนืดของแป้ง (Viscosity)

เป็นคุณสมบัติที่สำคัญและเป็นประโยชน์มากที่สุดของแป้ง เมื่อให้ความร้อนกับน้ำแป้งทำให้เม็ดแป้งเกิดการพองตัวและความหนืดมากขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.27 โดยพฤติกรรมความหนืดเป็นคุณสมบัติเฉพาะตัวและแตกต่างกันไปตามชนิดและสายพันธุ์ ของแป้ง เมื่อเม็ดแป้งซึ่งแขวนลอยในน้ำได้รับความร้อนจนถึงระดับหนึ่งจะพองตัวได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นเร็วมาก อุณหภูมิที่ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วนี้เรียกว่า pasting temperature ความหนืดจะเพิ่มขึ้นจนถึงความหนืดสูงสุด (peak viscosity) จากนั้นอาจลดลงหรือคงที่ขึ้นกับชนิดของแป้ง การที่แป้งมีความหนืดสูงสุดเนื่องจากเมื่อเม็ดแป้งมีการพองตัวมากขึ้นและมีชิ้นส่วนของเม็ดแป้งหรือโมเลกุลของอะมิโลสและอะมิโลเพกตินบางส่วนที่แตกสลายออกมาอยู่ในสารละลาย เมื่อส่วนที่แตกสลายและละลายออกมามีมากกว่าการพองตัวที่เพิ่มความหนืดจะเริ่มลดลง ซึ่งจะเห็นได้ชัดเมื่ออยู่ในช่วงการให้อุณหภูมิที่ 95 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังนั้นค่าความหนืดของน้ำแป้งสูงจะเป็นผลมาจากการพองตัวของเม็ดแป้ง และการแตกหักของเม็ดแป้งร่วมกับการละลายออกมาของโมเลกุลแป้ง เมื่อลดอุณหภูมิลง โมเลกุลอิสระที่กระจัดกระจายออกมา (โดยเฉพาะส่วนของอะมิโลส) ถ้ามีขนาดโมเลกุลที่เหมาะสมคือ ไม่สั้นและยาวเกินไปก็จะสามารถเคลื่อนที่เข้ามาจับกัน และกักน้ำไว้ได้ทำให้ความหนืดสูงขึ้นอีก ความหนืดที่กลับสูงขึ้นนี้อีกนี้เรียกว่า setback และปรากฏการณ์นี้ก็คือการคืนตัวของแป้ง (retrogradation)



รูปที่ 2. 27 การเปลี่ยนแปลงความหนืดของแป้งเมื่อให้ความร้อน [25]

ปัจจัยที่มีผลต่อความหนืดได้แก่ ชนิดของแป้ง ขนาดอนุภาค สัดส่วนของอะมิโลสต่ออะมิโลเพกติน อุณหภูมิ อัตราเขื่อน เป็นต้น แต่ปัจจัยที่มีผลมากที่สุด คือ ชนิดของแป้ง โดยการติดตามความหนืดของน้ำแป้งสูง มีหลายวิธีซึ่งการเลือกเครื่องมือได้นั้นขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการวิเคราะห์ ที่ใช้กันแพร่หลายที่สุดคือ เครื่อง Brabender amylograph ซึ่งติดตามพฤติกรรม

ความเหนียวของแป้งตลอดช่วงการให้ความร้อนและการทำให้เย็นลง โดยแสดงผลในรูปของความเหนียวที่เปลี่ยนไปกับเวลา ขั้นตอนของการวิเคราะห์ คือ เตรียมน้ำแป้งในถ้วยทรงกระบอกที่มีการหมุนด้วยความเร็วคงที่ และในขณะเดียวกันก็ให้ความร้อนแก่น้ำแป้งในอัตราคงที่จนถึงอุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส จากนั้นควบคุมให้อุณหภูมิคงที่ประมาณ 10-15 นาที โดยให้มีการหมุนตลอดเวลา แล้วลดอุณหภูมิลงในอัตราเท่ากันจนถึง 50 องศาเซลเซียส รักษาระดับอุณหภูมิไว้นานประมาณครึ่งชั่วโมง ในสภาวะดังกล่าวเมตแป้งเมื่อได้รับความร้อนมีการพองตัวเกิดขึ้น ทำให้เกิดความเหนียวและแรงต้านบน metal pin ที่จุ่มอยู่ แรงนี้จะถูกทำให้สมดุลด้วยสปริงในส่วนของ cartridge ซึ่งต่อเชื่อมกันโดยแกนในตัวเครื่องและมีเข็มบันทึกค่าความเหนียวที่เปลี่ยนแปลงไปตลอดการวัด หน่วยความเหนียวที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง Brabender Amylograph คือ Brabender Unit (B.U.) สามารถเปลี่ยนหน่วยไปเป็นเซนติพอยส์ (centipoise) ได้โดยความเหนียวของสารละลายแป้งสุกร้อยละ 5 มีค่า 500 B.U. เทียบเท่ากับ 2700 centipoise

2.4.3 โครงสร้างผลึกของเมตแป้ง

เมตแป้งมีโครงสร้างผลึกแบบกึ่งผลึกโดยสายโซ่ของอะมิโลเพกตินจะจัดเรียงตัวในลักษณะเกลียวคู่ ซึ่งบางส่วนจะเกิดเป็นโครงสร้างส่วนที่เป็นผลึก เมตแป้งในธรรมชาติมีความเป็นผลึกร้อยละ 15-45 [26] โครงสร้างที่เป็นส่วนออสัญฐานของเมตแป้งจะประกอบไปด้วยโมเลกุลของสายโซ่อะมิโลส และสายยาวของอะมิโลเพกติน

เมตแป้งมีโครงสร้างผลึก 4 แบบคือ A B C และ V โดยจากการศึกษาด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน พบว่าโครงสร้างผลึก

แบบ A ให้พีคที่ตำแหน่ง 17 และ 17.92 องศาสองเซตา พบในสตาร์ชจากธัญพืชเป็นส่วนใหญ่

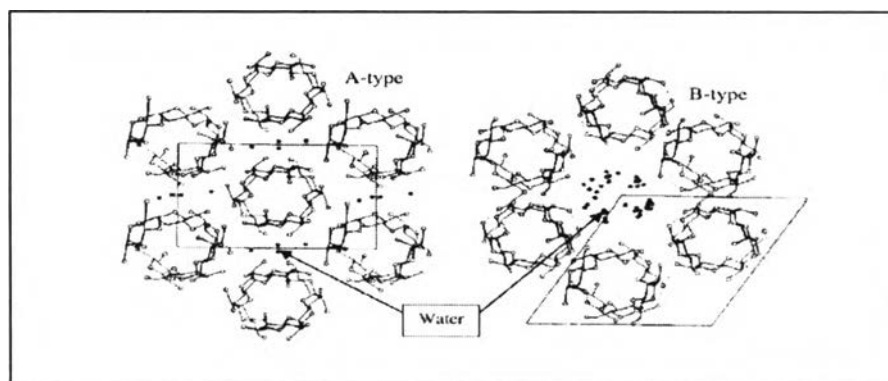
แบบ B ให้พีคที่ตำแหน่ง 5.6 และ 17.2 องศาสองเซตา พบในพืชจากหัวหรือพืชที่มีปริมาณอะมิโลสสูงกว่าร้อยละ 49 [26]

แบบ C เป็นลักษณะผสมของแบบ A และ B ให้พีคที่ตำแหน่ง 5.6 และ 17.9 องศาสองเซตา พบในพืช สตาร์ชตระกูลถั่ว [27]

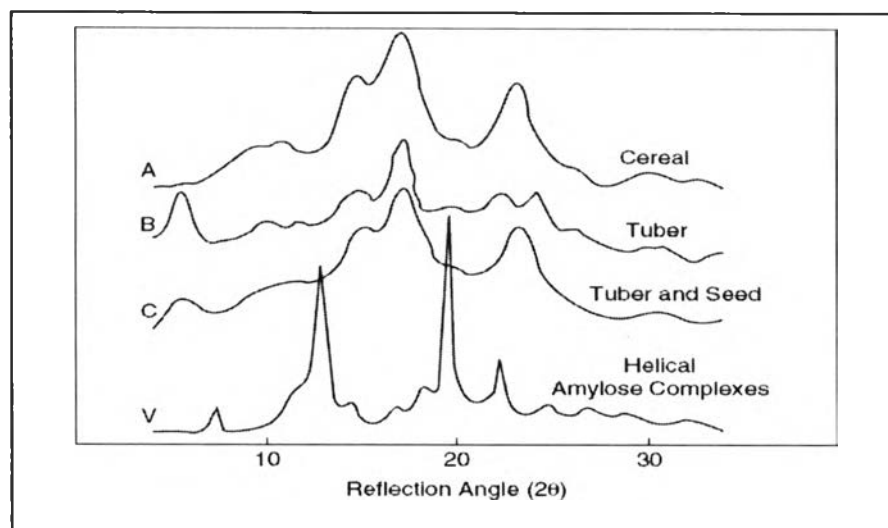
แบบ V ให้พีคที่ตำแหน่ง 7-8 13 19-20 และ 22-23 องศาสองเซตา เป็นรูปแบบที่เกิดจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของแป้งกับสารอื่น เช่น ไอโอดีน แอลกอฮอล์ กรดไขมันและโมโนกลีเซอไรด์ เป็นต้น [28] หรือขณะเกิดเจลาตินในเซชัน นอกจากนี้ยังพบในแป้งที่ถูกดัดแปรด้วยวิธีให้ความร้อนขึ้นและในสตาร์ชที่มีปริมาณอะมิโลส สูง โดยสิ่งที่มีอิทธิพลต่อการแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกชนิดนั้นๆ ได้แก่ ความยาวของอะมิโลเพกติน อุณหภูมิที่พืชเจริญเติบโต และกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ กล่าวคือ การที่แป้งแต่ละชนิดมีลักษณะผลึกต่างกันเนื่องจาก ขนาดของ

ผลึก การจัดเรียงตัวของสายเกลียวคู่ ความยาวเฉลี่ยของสายอะมิโลเพกติน อัตราส่วนโดยโมลของอะมิโลเพกตินสายสั้น (DP 10-13)

ลักษณะผลึกแบบ A และ B แตกต่างกันที่การจัดเรียงตัวของสายเกลียวคู่และปริมาณโครงสร้าง โดยแบบ A มีการจัดเรียงตัวของสายเกลียวคู่มีลักษณะแบบยูนิทเซลล์แบบโมโนคลินิก มีสายเกลียวคู่อยู่ตรงกลางจับน้ำได้น้อยต่อยูนิทเซลล์ ส่วนแบบ B มีการจัดเรียงตัวของสายเกลียวคู่แบบยูนิทเซลล์รูปทรงหกเหลี่ยม (hexagonal unit cell) โดยมีช่องว่างตรงกลางขนาดใหญ่สามารถจับน้ำได้ 36 โมเลกุลต่อยูนิทเซลล์ ซึ่งมากกว่าลักษณะผลึกแบบ A [29] ทำให้แบบ B สามารถพองตัวได้มากกว่าอีกด้วย



รูปที่ 2. 28 โครงสร้างผลึกแบบ A และ B ของอะมิโลส [25]



รูปที่ 2. 29 โครงสร้างผลึกของแป้งจากส่วนต่างๆของพืช 4 แบบคือ A B C และ V โดยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน [17, 23]

2.5 วิธีการการดัดแปรแป้ง

แป้งดิบที่พบในธรรมชาติโดยทั่วไปมีสมบัติที่ไวต่อความชื้นและยังมีสมบัติบางประการไม่เหมาะสมสำหรับนำไปใช้ในทางอุตสาหกรรม จึงต้องนำแป้งมาผ่านกระบวนการดัดแปรต่างๆ เพื่อให้ได้แป้งที่มีสมบัติเหมาะสมก่อน การดัดแปรแป้งนั้นมักมีผู้แบ่งกลุ่มไว้หลายประเภทและหลายรูปแบบในที่นี้จะแบ่งกลุ่มตาม BeMiller and Bafayette, 1997 [30] ที่เสนอดังนี้

2.5.1 การดัดแปรทางกายภาพ (physical modification)

เป็นการเปลี่ยนสมบัติของแป้งโดยใช้ความร้อนหรือแรงกล แป้งออกเป็น

2.6.1.1 แป้งพรีเจลาติไนต์ (pregelatinized starch) เป็นการให้ความร้อนจนผ่านขั้นตอนเจลาติไนเซชันแล้วทำให้แห้งทันที ทำให้แป้งชนิดนี้ สามารถละลายในน้ำเย็นได้

2.6.1.2 แป้งละลายน้ำเย็น (granule cold water soluble: GCWSS) เป็นการแปรรูปจนได้แป้งที่ละลายในน้ำเย็นโดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนเจลาติไนเซชัน

2.6.1.3 การลดขนาดของเม็ดแป้งโดยทางกล (ball milling treatment)

2.6.2 การดัดแปรทางเทคโนโลยีชีวภาพ (biology modification)

เป็นการเปลี่ยนสมบัติของแป้งโดยใช้การเปลี่ยนแปลงทางพันธุกรรม

2.6.2.1 waxy starch เป็นแป้งอะมิโลสต่ำหรือไม่มีเลย

2.6.2.2 high amylosed starch เป็นแป้งที่มีอะมิโลสสูง

2.6.2.3 การย่อยสลาย (hydrolysis) โดยใช้เอนไซม์เป็นน้ำตาลโมเลกุลเล็ก

2.6.3 การดัดแปรทางเคมี (Chemical modification)

เป็นการเปลี่ยนคุณสมบัติของแป้งโดยให้แป้งทำปฏิกิริยากับสารเคมี แป้งออกเป็น

2.6.3.1 การเกิดอนุพันธ์ (derivertization)

1. การแทนที่สารโมเลกุลเดี่ยวของแป้ง

2. การแทนที่โมเลกุลที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่า 1 หมู่ หรือแป้งครอสลิง (closslink)

2.6.3.2 การลดขนาดของโมเลกุลแป้งโดยใช้กรด

2.6.3.3 เด็กซ์ติไนเซชัน (dextrinization) เป็นการลดขนาดโมเลกุลหรือเปลี่ยนการจับเกาะ (depolymerization/transglycosylation) โดยการใช้ความร้อนกับกรด

2.6.3.4 ออกซิเดชัน (oxidation) ทำให้เกิดการฟอกสีและลดขนาดโมเลกุลโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (bleaching และ depolymerization)

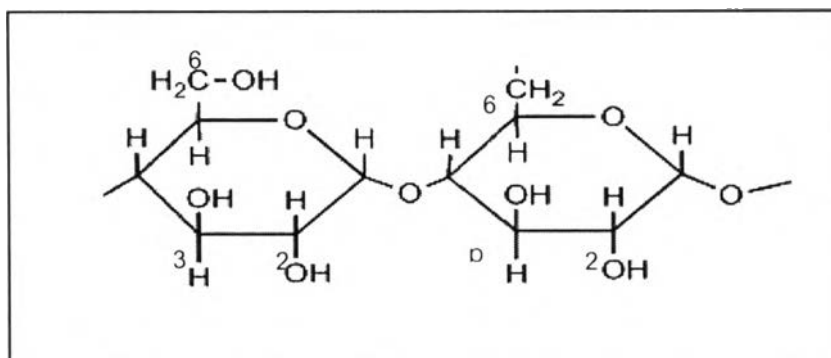
ในปัจจุบันแป้งดัดแปรที่ผลิตและใช้ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่เป็นแป้งที่ผ่านการดัดแปรด้วยกระบวนการทางเคมี เนื่องด้วยวิธีการดัดแปรทางเคมีเป็นวิธีที่ง่ายและสามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติของแป้งให้ตรงกับความต้องการในการนำไปใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพมาก ซึ่งแป้งจัดเป็นสารเคมีตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง จึงทำให้เหมาะต่อการทำปฏิกิริยาเคมีชนิดต่างๆ เพราะใน

โมเลกุลแป้งจะมีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากที่สามารถทำปฏิกิริยาเคมีได้ ทำให้ง่ายต่อการดัดแปร โดยควบคุมสภาวะการดัดแปรให้เป็นไปตามความต้องการการดัดแปรแป้งทางเคมีส่วนใหญ่นิยมทำปฏิกิริยาในรูปสารแขวนลอย ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเกิดเจลลาติในเซชัน (ประมาณ 45-50 องศาเซลเซียสขึ้นอยู่กับชนิดของแป้ง) เมื่อทำปฏิกิริยาเคมีกับเม็ดแป้งต้องทำในสภาวะชุ่มน้ำ หรือเม็ดแป้งที่ปรับความเป็นกรดต่างด้วยด่าง เม็ดแป้งจึงจะพองตัวและสามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่เกิน 1,000 ได้ [31] สารเคมีทำปฏิกิริยากับแป้งบริเวณพื้นผิวเม็ดแป้ง โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีกับเม็ดแป้งที่บริเวณพื้นผิวของส่วนผลึกและภายในส่วนอสัณฐาน การที่เม็ดแป้งมีส่วนที่เป็นผลึกที่มีการจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่น ทำให้การเคลื่อนที่ของสารเคมีเข้าไปภายในเม็ดแป้งจึงเป็นไปได้ยาก ดังนั้นส่วนนี้จึงเกิดปฏิกิริยาได้ต่ำ อย่างไรก็ตามพบว่าพื้นผิวของอะมิโลเพกตินมีช่องเล็ก (micro channel) จำนวนมากทำให้สารเคมีสามารถแทรกซึมเข้าไปภายในเม็ดแป้งได้และภายในเม็ดแป้งประกอบด้วยส่วนที่เป็นอสัณฐาน ดังนั้นสารเคมีจึงสามารถแทรกซึมเข้าไปภายในโมเลกุลได้ง่ายกว่า สารเคมีจึงมีแนวโน้มที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยาได้มากกว่าบริเวณพื้นผิวของเม็ดแป้ง และมีรายงานว่าสารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรโดยการแทนที่จะอยู่บริเวณอสัณฐานของอะมิโลเพกติน เนื่องจากในส่วนของที่เป็นบริเวณผลึกของอะมิโลสจะแทรกอยู่เป็นโมเลกุลที่จับตัวกันแน่นในขณะที่อะมิโลเพกตินจะมีขนาดใหญ่กว่าทำให้สารเคมีเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า แต่ในกรณีที่ไม่มือน้ำในปฏิกิริยา สารเคมีจะไม่สามารถแทรกซึมเข้าไปภายในโมเลกุลของแป้งได้ เนื่องจากน้ำเป็นตัวทำให้เม็ดแป้งบวมและช่วยพาสารเคมีเข้าไปทำปฏิกิริยาภายในเม็ดแป้งได้ [32, 33]

การแทนที่ของหมู่ฟังก์ชันภายในเม็ดแป้งแสดงเป็นค่าการแทนที่ คือจำนวนหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ถูกแทนที่ด้วยหมู่ฟังก์ชันต่อจำนวนหน่วยน้ำตาลกลูโคส (anhydroglucose unit, AGU) ดังแสดงในสมการที่ 1 ทั้งนี้ในหนึ่งหน่วยของน้ำตาลกลูโคสของโมเลกุลแป้งจะมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ถูกแทนที่ได้ 3 หมู่ คือ คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 3 และ 6 ดังแสดงในรูปที่ 10 ถ้าหมู่ไฮดรอกซิลทั้ง 3 ของหมู่น้ำตาลกลูโคสถูกแทนที่ทั้งหมด ค่าระดับการแทนที่จะเท่ากับ 3 ดังนั้นระดับการแทนที่ของแป้งดัดแปรที่จะได้จะเป็นตัวบอกระดับการดัดแปรหรือปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่ถูกแทนที่ แต่ไม่สามารถระบุตำแหน่งของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่ถูกแทนที่ได้ ของทั้งโมเลกุล [34]

โดยการคำนวณค่าระดับการแทนที่สามารถคำนวณได้ตามสูตรดังนี้

$$DS = \frac{\text{โมลของหมู่ไฮดรอกซิลที่ถูกแทนที่}}{\text{โมลของแอนไฮโดรกลูโคส}} \quad (2.12)$$



รูปที่ 2. 30 ตำแหน่งของคาร์บอนบนหน่วยแอนไฮโดรกลูโคส [34]

การดัดแปรทางเคมีในระบบอุตสาหกรรมใช้สารเคมีในการทำปฏิกิริยาน้อย ส่วนใหญ่ทำในแป้งดัดแปรที่ได้จึงมีค่าระดับการแทนที่ต่ำประมาณ 0.1 ถึง 0.2 การประเมินผลการแปรงดัดแปรโดยใช้ปฏิกิริยาการแทนที่ เพื่อควบคุมให้เกิดปฏิกิริยาสูงสุดและผลผลิตมีความคงตัวตามความต้องการ สามารถดูได้จากสมบัติทางเคมีโดยดูจากปริมาณหมู่แทนที่ที่มีอยู่ในแป้งแล้วคำนวณออกมาในรูปของค่าระดับการแทนที่ และเพื่อให้เกิดประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดจึงมีการเปรียบเทียบระดับการแทนที่จากการทดลองและระดับการแทนที่จากทฤษฎี เพื่อทำให้ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาได้ นอกจากการประเมินผลด้านการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่โดยดูจากสมบัติทางเคมีแล้ว สามารถพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพได้อีกทางหนึ่ง ซึ่งโดยทั่วไปแป้งที่ผ่านการดัดแปรโดยปฏิกิริยาการแทนที่นั้นมีความหนืด ความใส สูงกว่าแป้งดิบขณะที่อุณหภูมิการเกิดเจลลิตีในเซชันต่ำกว่าแป้งดิบ และช่วงให้ความเย็นพบวาค่าความหนืดสุดท้ายก็ต่ำกว่าแป้งดิบ แสดงให้เห็นถึงการเกิดรีโทรเกรเดชันน้อยลง และพบว่าแป้งที่ผ่านการดัดแปรมีกำลังการพองตัวสูงกว่าแป้งดิบ

2.6 แปรงดัดแปรที่มีใช้ทั่วไปในท้องตลาด

2.6.1 แปรงพรีเจลาตินไนซ์ (pregelatinized starches)

สามารถเตรียมแป้งพรีเจลาตินไนซ์ โดยการให้ความร้อนกับแป้งที่แขวนลอยในน้ำ จากนั้นทำให้แห้งโดยอาจใช้ Spray-dryer หรือ heated roll ซึ่งการดัดแปรด้วยวิธีนี้สะดวกสำหรับผู้ที่ไม่มีอุปกรณ์ในการเตรียมแป้งสุก ตัวอย่างการใช้เช่น ใช้เป็น bodying agent ในการขุดเจาะน้ำมัน ใช้เป็น sizing agent ในสิ่งทอ และใช้เป็นไบน์เดอร์ เป็นต้น แปรงพรีเจลาตินไนซ์จะมีความหนืดและการยึดติดต่ำกว่าแป้งสุกที่เตรียมใหม่ ๆ สามารถละลายน้ำที่อุณหภูมิห้องได้

2.6.2 แปรงที่ดัดแปรโดยใช้กรด (acid-modified thin-cooking starches)

เตรียมโดยนำแป้งที่กระจายตัวในน้ำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเจลาติไนซ์ (40-60 องศาเซลเซียส) ใช้กรดอินทรีย์เจือจางทำปฏิกิริยากับแป้งในน้ำอุ่น [35] ซึ่งจะทำให้พันธะบางส่วนในเม็ดแป้ง ถูกทำลาย มีขนาดโมเลกุลสั้นลง ทำให้ได้แป้งสุกที่มีความหนืดขณะร้อนลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับแป้งดิบ ทำให้สามารถใช้แป้งในความเข้มข้นที่สูงขึ้นประมาณ 5 เท่าของแป้งที่ไม่ดัดแปร น้ำแป้งที่ความเข้มข้นสูงพบว่าแป้งจะเกิดการคั้นตัวสูงมากและเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียสทั้งนี้อาจเนื่องจากการจับตัวกันของโมเลกุลแป้งสายตรงที่มีขนาดเล็กที่อยู่ใกล้ชิดกันมากเนื่องจากแป้งมีความเข้มข้นสูงและให้เจลที่มีลักษณะแข็ง

แป้งดัดแปรด้วยกรดมักใช้เป็นสารเคลือบ เช่น ในสิ่งทอจะใช้เคลือบเส้นด้ายเพื่อเพิ่มความแข็งแรง และป้องกันการพันกันของด้ายระหว่างทอ คุณสมบัติในการละลายได้ดีและให้ความหนืดต่ำ จะทำให้ได้ฟิล์มที่แข็งแรงเคลือบบนผิวด้วย ส่วนอุตสาหกรรมกระดาษใช้เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและช่วยให้ผิวหน้ากระดาษเรียบและกันน้ำหมึกซึมผ่าน งานที่พิมพ์บนกระดาษจึงออกมามีคุณภาพดี [36]

2.6.3 แป้งครอสลิงค์หรือแป้งแบบเชื่อมขวาง (cross-linked starch)

เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างแป้งและสารเคมีที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่า 1 หมู่ (multifunctional reagent) หรือเรียกว่าสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) ซึ่งทำหน้าที่สร้างพันธะโควาเลนต์กับหมู่ไฮดรอกซิลบนโมเลกุลแป้งซึ่งเกิดมากกว่า 1 หมู่ ที่อุณหภูมิประมาณ 20-50 องศาเซลเซียส ภายใต้ภาวะที่เป็นต่าง พันธะโควาเลนต์ดังกล่าวทำหน้าที่ช่วยยึดให้โครงสร้างของแป้งแข็งแรงลดการพองตัวและเพิ่มความทนทานต่อความเป็นกรด ความร้อนและแรงเฉือน รักษาความหนืดไว้ได้ดีในกระบวนการผลิตสารเชื่อมขวางที่นิยมใช้ได้แก่ ฟอสฟอรัสออกซีคลอไรด์ โซเดียมไตรเมตาฟอสเฟต และอพิคลอโรไฮดริน เป็นต้น ได้แป้งครอสลิงค์ที่สำคัญ เช่น ไดสตาร์ช ฟอสเฟต ไดสตาร์ชซอดีเฟต และไดสตาร์ชกลีเซอรอล ซึ่งแป้งนี้มีเนื้อสัมผัสที่สั้นและเนียนกว่าแป้งดิบ นิยมนำแป้งครอสลิงค์ไปใช้ในกระบวนการที่ต้องผ่านการให้ความร้อนสูงเป็นเวลานาน ที่มีสภาพเป็นกรดและที่มีแรงเฉือนจากอุปกรณ์และเครื่องมือ รวมทั้งยังนำไปใช้ร่วมกับการดัดแปรประเภทอื่นๆ เพื่อให้ได้ความหนืดและเนื้อสัมผัสตามต้องการ มักนำมาใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร กระป๋อง น้ำสลัดที่ต้องทนกรด ใช้เป็นสารให้ความข้นหนืดแก่หมึกพิมพ์ หรือผลิตกาวยืดให้ความหนืดสูง [37]

2.6.4 แป้งออกซิไดซ์ (oxidized starches)

เตรียมได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแอลคาไรต์ ไฮโปคลอไรท์ในสารแขวนลอยแป้ง ทำให้โมเลกุล แป้งเปลี่ยนแปลงไป โดยมีการเติมหมู่คาร์บอกซิล และคาร์บอนิลเข้าไปในโมเลกุลแป้ง ทำให้แป้งที่ได้เกิดการคั้นตัวน้อย หรือไม่เกิดการคั้นตัวเลย ในขณะที่เดียวกันโมเลกุลของแป้งจะถูกตัดด้วยทำให้มีความหนืดลดลง แป้งออกซิไดซ์ละลายได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 70 องศา

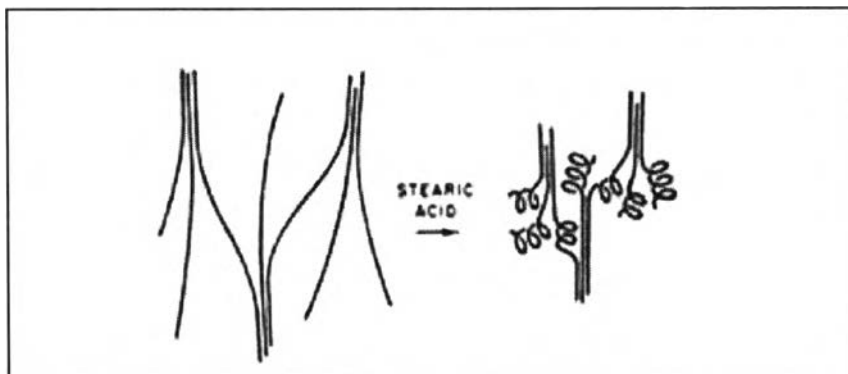
เซลเซียส ซึ่งบ่งชี้ว่าพันธะภายในเม็ดแป้งมีความแข็งแรงลดลงมาก แป้งออกซิไดซ์มีการคืนตัวต่ำ และให้สารละลายแป้งที่ใส และเมื่อนำไปเคลือบจะได้ฟิล์มที่โปร่งแสง มีการใช้แป้งออกซิไดซ์ในการเคลือบกระดาษที่มีคุณรูปสูง นอกจากนี้แป้งออกซิไดซ์ยังมีคุณสมบัติเป็นพอลิอิเล็กโทรไลต์ เนื่องจากมีหมู่คาร์บอกซิลจำนวนมาก ดังนั้นจึงอาจใช้เพื่อช่วยในการกระจายตัวของสารได้

2.6.5 แป้งอีเทอร์และเอสเทอร์ [38]

เป็นการดัดแปรแป้งให้มีความคงตัวสูงเนื่องจากการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลของแป้งด้วยหมู่ฟังก์ชัน (mono-starch substitution) โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันหรืออีเทอร์ฟิเคชัน เพื่อให้ได้แป้งที่มีความคงตัวสูง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะของความหนืด ลักษณะเนื้อสัมผัสและลักษณะปรากฏเมื่อทำให้เย็นตัวลงและระหว่างเก็บรักษา หมู่ฟังก์ชันที่เติมลงไปทำหน้าที่เป็นหมู่ป้องกันการมาจัดเรียงตัวกันใหม่และลดการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของแป้งจึงลดอัตราการเกิดรีโทรเกรดชัน เช่น แป้งไฮดรอกซีเอทิลและแป้งอะซีเตต เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง สารแขวนลอยแป้ง ในสภาพต่างกับเอทิลีนออกไซด์ หรือ อะซิติกแอนไฮไดรด์ที่ระดับการแทนที่ต่ำ (0.03-0.10) โดยในกรณีนี้โมเลกุลแป้งจะไม่ถูกทำลาย ดังนั้นจึงยังคงมีความหนืดสูง แป้งอีเทอร์และเอสเทอร์จะให้ ฟิล์มที่แข็งแรง ใส มักใช้เป็นสารเคลือบผ้าฝ้ายและเคลือบกระดาษ ถ้าระดับ การแทนที่สูงขึ้น ($DS > 0.2$) จะยับยั้งการคืนตัวได้อย่างสมบูรณ์และได้สารละลายที่ใส ในทางการแพทย์ ใช้แป้งไฮดรอกซีเอทิลเป็นตัวเพิ่มพลาสมาในเลือด (blood plasma extender) โดยหน้าที่ของสารเพิ่มเนื้อ (extender) คือรักษาความหนืดและแรงดันออสโมติกในเลือด เอนไซม์ย่อยแป้งที่อยู่ในเลือดจะย่อยแป้ง ไฮดรอกซีเอทิลได้ช้า ดังนั้นแป้งดัดแปรนี้จะอยู่ได้นานจึงมีประสิทธิภาพที่ดี คุณสมบัติของแป้งดัดแปรมีลักษณะเฉพาะตัวตามแต่หมู่ฟังก์ชันที่แทนที่หมู่ไฮดรอกซิลในแป้ง โดยรวมแล้วแป้งที่ได้มีอุณหภูมิการเกิดเจลลิตีในซึ่ต่ำกว่าแป้งดิบ ความหนืดขณะร้อนสูง ให้เจลที่ค่อนข้างใส มีการเกิดรีโทรเกรดชันต่ำ ทำให้มีความคงตัวสูง [39]

2.8 สารให้ความข้นหนืดจากแป้ง [25]

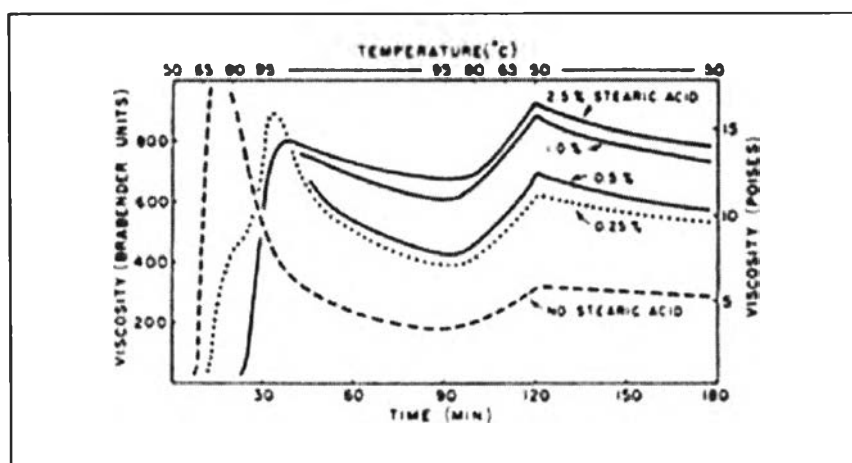
การใช้แป้งเพื่อให้ความข้นหนืดในผลิตภัณฑ์ แต่เดิมนั้นจะใช้แป้งจากธรรมชาติ เช่น แป้งข้าวโพด แป้งสาลี แป้งข้าวเจ้า โดยไม่มีการดัดแปร แต่แป้งเหล่านี้มีข้อด้อยคือ เมื่อเก็บไว้จะเกิดตะกอน หรือเจลได้จากการคืนตัวของแป้งสูง แป้งดัดแปรที่มีความสำคัญและใช้กันมากที่สุดคือ แป้งแบบเชื่อมขวาง การดัดแปรแบบนี้ใช้ได้ดีกับแป้ง waxy ซึ่งมีอะมิโลสน้อยมาก ทำให้พองตัวได้ดีแต่ความหนืดจะไม่คงที่ เนื่องจากเม็ดแป้งแตกออกได้ง่าย การทำการเชื่อมขวาง จะช่วยให้แป้งมีความแข็งแรงและมีความหนืดที่คงตัวมากขึ้น โดยรูปที่ 2.31 นั้นแสดงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างอะมิโลสกับโมโนกลีเซอไรด์หรือกรดไขมัน



รูปที่ 2. 31 สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างอะมิโลสกับโมโนกลีเซอไรด์หรือกรดไขมัน [25]

ส่วนรูปที่ 2.32 เป็นรูปแบบการเปลี่ยนแปลงความหนืดของแป้งชนิดต่างๆ จะเห็นได้ว่า แป้งแบบเชื่อมขวาง เป็นแป้งที่มีประสิทธิภาพในการให้ความหนืดได้ดีที่สุด โดยเมื่อเทียบเป็นน้ำหนักแป้ง ที่ต้องใช้พบว่า ต้องใช้แป้งแบบเชื่อมขวาง เพียง 27.5 กรัม ในขณะที่แป้งอีกสามชนิด ต้องใช้ถึง 40 กรัม สารเคมีที่ใช้เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางในปริมาณเพียงเล็กน้อยก็สามารถเปลี่ยนสมบัติของแป้งได้ โดยพบว่าการใช้เมตาฟอสเฟต (metaphosphate) เพียง 2 ส่วนต่อแป้ง 10,000 ส่วนจะให้แป้งที่มีความหนืดสูงสุด และคงที่ ปริมาณฟอสเฟตที่เติมลงไปน้อยกว่าที่มีอยู่เดิมในแป้งมากในวิธีการนี้ พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีต่อกัน เช่น พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ-คาร์บอนเนตและพอลิเอไมด์ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิสไตรีนและพอลิโพรพิลีนออกไซด์ เป็นต้น

การใช้แป้งเพื่อให้ความข้นหนืดนอกจากจะต้องการแป้งที่ให้ความหนืดสูงแล้ว บางกรณียังต้องการ แป้งที่ให้ลักษณะความหนืดเฉพาะแบบ เช่น แป้งมันฝรั่ง แป้งมันสำปะหลังและแป้ง waxy อาจให้ความ หนืดสูง แต่ลักษณะของแป้งสูงจะเป็นแบบเหนียวหนืด (long cohesive) เมื่อใช้ช้อนตักแป้งสูงจะยึดตัวออกและหดตัวกลับได้เรียกว่า มีคุณสมบัติวิสโคอิลาสติก (viscoelastic) เนื่องจากแป้งมีการพองตัวมากจนเม็ดแป้งแตกออก การทำให้แป้งมันฝรั่งมีเนื้อสัมผัสร่วนซุย (sholt, fluffy) ทำได้โดยการเติมโมโนกลีเซอไรด์หรือกรดไขมันลงไปในแป้ง ซึ่งจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับอะมิโลสซึ่งมีโครงสร้างแบบเกลียว ทำให้โมเลกุล จัดตัวกันแน่นมากขึ้น การพองตัวจึงลดลง และการละลายก็น้อยลงด้วย รูปที่ 2.32 แสดงรูปแบบความหนืดที่เปลี่ยนไปของแป้งมันฝรั่งเมื่อเติมกรดไขมัน (กรดสเตียริก) ความหนืด ของแป้งจะคงตัวมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเติมกรดสเตียริกเพียงร้อยละ 1 เท่านั้น ในแป้ง waxy การเติมกรดไขมันไม่มีผลให้ความหนืดเปลี่ยนแปลงเนื่องจากเป็นแป้งที่ไม่มีอะมิโลส แป้งชนิดเดียวกัน ที่ให้ความร้อนโดยมีไขมันอยู่ ด้วยกับแป้งที่ให้ความร้อนจนพองตัวเต็มที่ แล้วค่อยเติมไขมันลงไปจะมี ลักษณะแป้งสูงและความหนืดที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2. 32 รูปแบบความหนืดของแป้งมันฝรั่งเมื่อเติมกรดไขมัน [25]

2.8 แป้งมันสำปะหลัง [19]

แป้งมันสำปะหลังได้มาจากรากของต้นมันสำปะหลังซึ่งมีถิ่นกำเนิดอยู่ในอเมริกาใต้ เช่น บราซิล เม็กซิโก มีการเรียกชื่อตามแต่ละท้องถิ่น เช่น cassava, mandioca, yacca, tapioca และ manioc โดยในทางพฤกษศาสตร์ มันสำปะหลังจัดเป็นพืชในวงศ์ ไบเลียงคู้ (dicotyedoneae) ตระกูล Euphobioaceae และมีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า Manihot esculenta Cranta (ซึ่งเดิมมีการใช้ชื่อว่า Manihot utilissima Pohl.) ชาวพื้นเมืองแถบลุ่มแม่น้ำอะเมซอน ในทวีปอเมริกาใต้แถบประเทศอาร์เจนตินา บราซิล ปารากวัย เรียกมันสำปะหลังว่า Manioc หรือ Madioca ต่อมาชาว สเปน โปรตุเกส ฝรั่งเศส ได้ดินแดนแถบนี้เป็นอาณานิคม ได้นำศัพท์ Manioc ซึ่งหมายถึงต้นหรือ หัวมันสำปะหลัง มาใช้จนถึงปัจจุบัน จากการที่ชาวเมืองแถบลุ่มแม่น้ำอะเมซอนนำหัวมันสำปะหลังมาแปรรูปเป็นอาหารเรียกว่า Tapioka หรือ Tipyoka ซึ่งต่อมากลายเป็น Tapioca ใช้เรียกผลิตภัณฑ์จากมันสำปะหลังเป็นภาษาสากล ส่วนชาวพื้นเมืองตามเกาะคาริเบียนหรือชาวเฮติ เรียกมันสำปะหลังว่า Kasabi หรือ Cacabi หรือ Cassabe จึงเป็นรากศัพท์ของคำว่า Cassava นิยมใช้ในภาษาอังกฤษ ส่วนประเทศที่พูดภาษาสเปนในอเมริกาเรียกมันสำปะหลังว่า Yuca มีการใช้ประโยชน์มันสำปะหลังเพื่อการบริโภคเป็นอาหารโดยตรงและให้ความสำคัญต่อคุณภาพในการรับประทานเป็นหลักโดยประเทศผู้ปลูกมันสำปะหลังรายใหญ่ เช่น บราซิล อินโดนีเซีย และในประเทศทวีปแอฟริกา สำหรับประเทศไทยนั้นเป็นประเทศผู้ผลิตมันสำปะหลังรายใหญ่ของโลก จึงมีการใช้ประโยชน์และส่งออกในรูปแบบของอุตสาหกรรมแป้งและแป้งดัดแปรเป็นหลัก [34, 40] เนื่องจากแป้งประกอบขึ้นด้วยหน่วยของน้ำตาลกลูโคส ซึ่งมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาเคมีได้หลากหลาย ดังนั้นการดัดแปรแป้งโดยเฉพาะการดัดแปรทางเคมีทำให้แป้งมีสมบัติที่ดีขึ้น

สามารถปรับแต่งได้ตามการใช้งานที่อุตสาหกรรมต้องการทำให้การพัฒนาปรับปรุงสมบัติของแป้งเพื่อนำไปใช้ประโยชน์นั้น สามารถทำได้หลายวิธีทั้งทางเคมี ชีวภาพ และกายภาพ [18,25]

2.8.1 คุณสมบัติของแป้งมันสำปะหลัง

ได้มีการรวบรวมข้อมูลของคุณลักษณะเฉพาะของแป้งมันสำปะหลังที่ได้รับการตีพิมพ์เปรียบเทียบกับแป้งชนิดอื่นๆ [41] พบว่า แป้งมันสำปะหลังแตกต่างจากแป้งประเภทอื่นๆ เนื่องจากมีส่วนของกากที่เหลือในปริมาณน้อยมาก เช่น ปริมาณไขมัน โปรตีนและเถ้า อีกทั้งยังมีปริมาณอะมิโลสต่ำแต่มีน้ำหนักโมเลกุลของอะมิโลสและอะมิโลเพกตินสูง ปริมาณฟอสฟอรัสที่ต่ำสามารถกำจัดออกได้บางส่วนซึ่งไม่เกิดเป็นฟอสเฟตเอสเทอร์ดังเช่นในแป้งมันฝรั่ง และยังพบว่าปริมาณโปรตีนและไขมันมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ [42] ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการแยกความแตกต่างของแป้งมันสำปะหลังออกจากแป้งจากธัญพืช

ตารางที่ 2. 2 องค์ประกอบภายในแป้งมันสำปะหลังจากแหล่งอ้างอิงต่างๆ [19]

Table 12.1 Proximate analysis of cassava roots					
	Source ^a				
	1	2	3	4	5
Moisture (% wet basis)	63.28	59.40	66.00	70.25	61.92
Carbohydrate (% wet basis)	29.73	38.10	26.00	26.58	35.7
Protein (N × 6.25, % wet basis)	1.18	0.70	1.00	1.12	0.70
Fat (% wet basis)	0.08	0.20	0.30	0.41	0.10
Ash (% wet basis)	0.85	1.00	n.a. ^b	0.54	0.92
Crude fiber (% wet basis)	0.99	0.60	1.00	1.11	0.68
Potassium (mg/kg)	0.26	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Phosphorus (mg/kg)	0.04	400	n.a.	n.a.	n.a.
Iron (mg/kg)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Vitamin C (mg/kg)	n.a.	252	n.a.	n.a.	n.a.

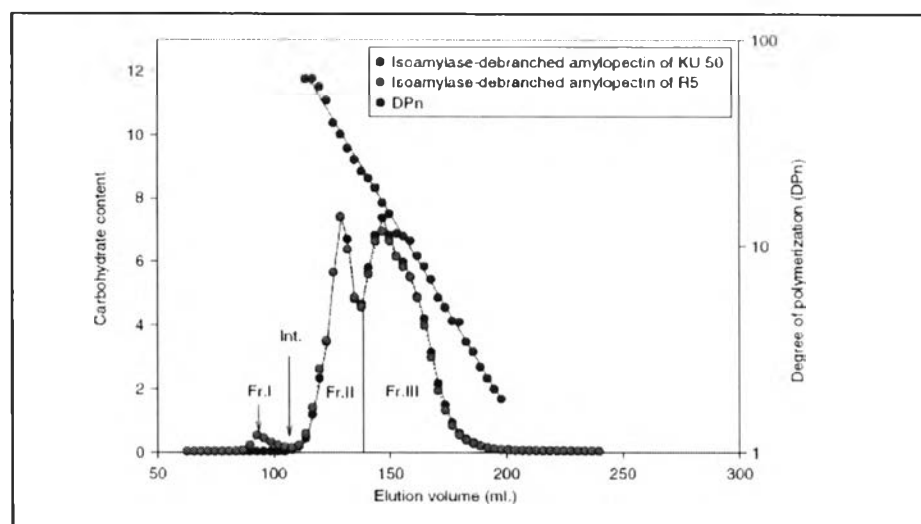
^a1 = reference 2; 2 = reference 3, 3 = reference 4, 4 = reference 5; 5 = experimental data of authors Siroth and Piyachomkwan

^bn.a., not available

ตารางที่ 2.3 สมบัติของแป้งมันสำปะหลัง [19]

Attribute	Specification
Moisture content (% maximum)	13
Starch content (% minimum)	85
Ash (% maximum)	0.2
pH	5.0 to 7.0
Whiteness (Kett scale, minimum)	90
Viscosity Barbender unit, BU, minimum at 6% dry weight concentration	600
Sulfur dioxide content (ppm, maximum)	30
Cyanide content	nil
Appearance	White, no speck, fresh odor

โดยปกติแล้วแป้งมันสำปะหลังประกอบด้วยอะมิโลสร้อยละ 17-20 ในขณะที่แป้งข้าวโพดมีปริมาณอะมิโลสร้อยละ 0-70 ส่วนแป้งข้าวมีอะมิโลสประมาณร้อยละ 0-40 ซึ่งแป้งโดยทั่วไปมีส่วนที่เป็นไซโตรงและไซกิ่ง ที่บ่งชี้ได้ด้วย beta-amylolysis limit โดยแป้งมันสำปะหลังมีค่าดังกล่าวต่ำกว่าแป้งข้าวโพด แป้งมันฝรั่ง แป้งข้าวและแป้งสาลี นอกจากนี้อะมิโลสของแป้งมันสำปะหลังยังมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าแป้งชนิดอื่นๆ ส่วนโครงสร้างของอะมิโลเพกตินแสดงถึงการกระจายตัวของความยาวสายไซโมเลกุลเป็นส่วนๆ แต่ละส่วนจำแนกออกเป็นเทอมของความยาวสายไซซึ่งรายงานในรูปของระดับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (degree of polymerization, DP) และตำแหน่งในโมเลกุลของอะมิโลเพกติน โดยอะมิโลเพกตินของแป้งมันสำปะหลังประกอบด้วยสายไซสั้นๆ ในแฟรกชันที่ 3 คือ สายไซ A และ B1 โดยสายไซที่ยาวเป็นพิเศษมีจำนวนเล็กน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก คือ Fraction 1 นอกจากนี้ยังพบว่าการกระจายตัวของอะมิโลเพกตินแฟรกชันต่างๆ จากหลายๆ แหล่งยังคงคล้ายกับว่าไม่มีความแตกต่างทางด้านสายพันธอีกด้วยซึ่งสอดคล้องกับการรายงานจากการทดสอบเม็ดแป้งด้วยกล้องไมโครสโคป [43] พบว่า เม็ดแป้งค่อนข้างเรียบเป็นทรงกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4-35 ไมครอน มักมีหนึ่งหรือสองปลายตัดเว้าเข้าด้านในคล้ายปากแตร ซึ่งมีไฮลัมอยู่นอกจุดศูนย์กลาง สามารถใช้เทคนิค light scattering ตรวจสอบได้ [44] โดย พบว่า ชั้นบางๆ ในเม็ดแป้งมันสำปะหลังนั้นบางประมาณ 0.2 ไมครอนและ เม็ดแป้งเดี่ยวควรมีอย่างน้อย 40 ชั้น เมื่อเปรียบเทียบกับแป้งมันฝรั่งจะพบชั้นดังกล่าวเพียงสองสามชั้นเท่านั้นและมีความหนาหลายไมครอน



รูปที่ 2. 33 โครงร่างของการ debranched ของอะมิโลเพกตินที่แฟรกชันต่างๆของแป้งมันสำปะหลังโดยเทคนิคเจลเพอมีเอชัน [19]

เมื่อทำการต้มแป้งในน้ำที่เกินอุณหภูมิการเกิดเจลลิตินนั้น แป้งสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแบบผันกลับไม่ได้ ส่งผลให้เม็ดแป้งที่ถูกต้มดังกล่าวสูญเสียสมบัติการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์หรือไบรีฟริงเจนซ์และสูญเสียความเป็นผลึกอีกด้วย ซึ่งการที่แป้งดูดซับน้ำไว้และเกิดการบวมตัวจึงเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางวิทยากระแส ซึ่งปรากฏการณ์นี้เป็นที่ทราบกันดีเรียกว่า แป้งที่เกิดเจลลิตินหรือ แป้งเพสต์ โดยพบว่ามีความต้านทานการเกิดเจลลิตินในแป้งมันสำปะหลังมากกว่าที่คาดไว้เนื่องจากการมีปริมาณอะมิโลสที่ต่ำน่าจะเกิดเจลลิตินได้มากกว่าความเป็นจริง แต่เนื่องจากการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบของเม็ดแป้งมันสำปะหลังนั่นเอง โดยได้มีศึกษาการเกิดเจลลิตินของแป้งมันสำปะหลังโดยใช้เทคนิค Brabender ViscoAmylograph [45] พบว่า น้ำซึ่มซาบเข้าไปบริเวณใจกลางของแป้งผ่านปลายตัดคล้ายปากแตรที่ 50 องศาเซลเซียสซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิในการเกิดเจลลิตินและมีการเสียรูปของใจกลางเม็ดแป้ง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้น พบว่า เม็ดแป้งเพิ่มขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางจนกระทั่งถึงจุดสูงสุดของกราฟ ชั้นบางๆที่รอบนอกของเม็ดแป้งก็จะถูกทำลาย การให้ความร้อนสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องทำให้เม็ดแป้งยังคงดูดซับน้ำไว้ เม็ดแป้งบางส่วนกระจายตัวในน้ำกลายเป็นสารละลายและบางส่วนยังคงบวมตัวอยู่ เมื่อทำให้เย็นตัวลงจะทำให้ได้แป้งเพสต์ที่มีความหนืดสูง บางส่วนสูญเสียความใสและรูปร่างการเชื่อมแน่น (cohesive body) ไป แต่ก็ยังมีความใสมากกว่าแป้งจากธัญพืช ยกเว้นเมื่อเปรียบเทียบกับแป้งที่เป็นอะมิโลเพกตินล้วนๆ เช่น แป้ง waxy โดยแป้งมันสำปะหลังเพสต์นั้นอาจเกิดเจลที่ไม่แข็งแรงได้ช้า การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้เกิดจากการเกิดการเชื่อมกันไดโอมของโมเลกุลอะมิโลสในระบบเอควียส ในขณะที่สมบัติของเจลที่มักเรียกว่าเซตแบค (setback) หรือ รีโทรเกรเดชัน มักเกิดขึ้นกับแป้งที่ประกอบด้วยอะมิโลสซึ่งสมบัตินี้เกิดขึ้นน้อยมากในแป้งมันสำปะหลังเนื่องจากมีปริมาณอะมิโลสน้อยรวมทั้งอะมิโลสยังมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าแป้งชนิดอื่นๆอีกด้วย และเนื่องจากมีปริมาณอะมิโลสเพียงร้อยละ 17 จึงมีหมู่ฟังก์ชันน้อยและการตัดแปรก็เป็นไปได้ที่จะเพิ่มการเกิดเจลหรือยับยั้งการติดกันของเจลแป้ง

Types of starch	Water		With sucrose		With sodium chloride	
	Uncooked	Cooked	Uncooked	Cooked	Uncooked	Cooked
Native cassava starch						
Hydroxypropylated cassava starch						
Crosslinked cassava starch						
Acetylated cassava starch						
Cassava starch phosphate monoester						

รูปที่ 2. 34 ลักษณะเม็ดแป้งมันสำปะหลังและแป้งมันสำปะหลังดัดแปรก่อนต้ม (30 องศา

เซลเซียส) และหลังต้ม (70 องศาเซลเซียส) ในตัวกลางที่เป็นน้ำ, ในซูโครสร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก และ ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก [19]

เช่นเดียวกับแป้งชนิดอื่นๆที่สมบัติทางเคมีเชิงฟิสิกส์ของแป้งมันสำปะหลังถูกกระทบโดยปัจจัยต่างๆ ในขณะที่เกิดเจลลิตไนซ์นั้นการเกิดเพสต์ของแป้งขึ้นกับฟังก์ชันของแหล่งที่มาของแป้ง นอกจากนี้คุณสมบัติของแป้งอาจมีผลมาจากกระบวนการผลิต โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกระบวนการดัดแปรแป้งมันสำปะหลังนั้นเนื่องจากการมีอยู่ของอะมิโลส ไขมันและโปรตีนที่ต่ำมากทำให้แป้งมันสำปะหลังสามารถใช้ได้โดยตรงสำหรับการนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการดัดแปรผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และยังมีรายงานว่ามีการใช้แป้งมันสำปะหลังแทนที่กัมอะราบิกได้อีกด้วย

การดัดแปรแป้งมันสำปะหลัง

การดัดแปรแป้งมันสำปะหลังสามารถแบ่งได้เป็นการดัดแปรทางกายภาพ การดัดแปรทางเคมี และการดัดแปรทางพันธุกรรม [30] การดัดแปรทางกายภาพเกี่ยวข้องกับกระบวนการให้ความร้อน การผสมเข้ากันและการให้ความร้อน โดยกระบวนการผสมระหว่างการให้ความร้อนและการให้ความร้อนนั้นนิยมใช้ในการผลิตอาหารว่าง เป็นที่รู้จักกันดีในชื่อ แป้งแอลฟา หรือ แป้งพรีเจลลิตไนซ์ หรือ แป้งที่ผ่านกระบวนการทำให้ร้อนขึ้น แป้งมันสำปะหลังดิบและแป้งมันสำปะหลังดัดแปรทางเคมีสามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปพร้อมใช้ คือ อยู่ในพรีเจลลิตไนซ์ ที่สามารถละลายน้ำเย็นได้ โดยใช้แป้งประมาณร้อยละ 30-40 โดยน้ำหนักแห้งมาเตรียมเป็นเพสต์ตามด้วยการทำให้แห้ง ซึ่งกระบวนการผลิตแบบดั้งเดิมนั้นทำได้โดยการป้อนแป้งลงไป ใน hot drum ที่ 160-170 องศาเซลเซียส แป้งจะถูกทำให้สุกและอบแห้ง จากนั้นบดให้ได้ขนาดตามที่ต้องการ หรืออาจเตรียมแป้งพรีเจลลิตไนซ์ผ่านกระบวนการ spray drying หรือ steam injection ก็ได้

กระบวนการดัดแปรด้วยความร้อนขึ้น อาจเรียกว่า แป้งท้าว (Tao starch) เตรียมได้โดยการให้ความร้อนที่ความชื้นร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ กระบวนการนี้ทำให้ได้แป้งที่มีการเชื่อมแน่นน้อย มีเพสตัดที่มีเนื้อสัมผัสสั้นช่วยปรับปรุงการต้านทานแรงเฉือนและสมบัติการเกิดเจลเมื่อเปรียบเทียบกับแป้งมันสำปะหลังดิบที่มีความยาว เหนียวและการเชื่อมแน่นของเพสตัด

สำหรับการดัดแปรทางเคมีนั้น แป้งมันสำปะหลังสามารถดัดแปรทางเคมีได้ทุกกระบวนการที่เป็นอนุพันธ์ของแป้งทางการค้าที่ผลิตในปัจจุบัน

การนำกลับมาใช้ใหม่ของแป้งดัดแปรช่วยอำนวยความสะดวกในกระบวนการล้างและย้อมแบบดั้งเดิม โดยอ้างอิงจาก Wurzburg, 1986 [47] สำหรับการดัดแปรแป้งให้มีประจุบวกโดยใช้แป้งมันสำปะหลัง ในกระบวนการเตรียมนั้นแสดงให้เห็นถึงคุณลักษณะเฉพาะของแป้งมันสำปะหลัง โดยเมื่อดัดแป้งมันสำปะหลังนั้นมีชั้นบางๆ หลายชั้นและจัดเรียงตัวอย่างแน่นหนา การแทรกซึมเข้าไปของตัวทำปฏิกิริยาอาจยากกว่าแป้งชนิดอื่นๆ

ได้มีการศึกษาการเกิดกราฟต์ของพอลิเมอร์ร่วมของพอลิแคครีโลไนไตรลและเม็ดแป้ง[48] ในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า การกราฟต์ได้เกิดบนพื้นผิวของเม็ดแป้งมันสำปะหลังในขณะทำงานเดียวกันได้กระทำต่อแป้งมันฝรั่ง พบว่า ปฏิกิริยาได้เกิดภายในเม็ดแป้ง นอกจากนี้การศึกษาโครงสร้างระดับไมโครเมตรของเจลแป้งมันสำปะหลังไฮดรอกซีพรอพิเลชันและแบบเชื่อมขวาง [50] พบว่า การเกิดการเชื่อมขวางนั้นเกิดขึ้นเพียงที่ผิวหรือบริเวณชั้นนอกของเม็ดแป้งเท่านั้น และงานวิจัยถัดมา [49] พบว่า การเกิดการเชื่อมขวางของ อีพิกลอโรไฮดรินก็เกิดที่บริเวณส่วนรอบนอกเม็ดแป้งที่บริเวณโมเลกุลของอะมิโลเพกตินด้วย

ได้มีการทำการใช้เอนไซม์แอลฟาอะมิเลส และ/ หรือ อะมิโลกลูโคซิเดสทั้งแป้งข้าวโพดและแป้งมันสำปะหลัง [51, 52] พบว่า แป้งข้าวโพดมีแนวโน้มที่จะเกิดการละลายได้ง่ายกว่าแป้งมันสำปะหลังซึ่งเป็นดังเช่นที่ ได้มีการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของแป้งมันสำปะหลังดิบและดัดแปร [53] พบว่า ไฮดรอกซีพรอพิเลชันของแป้งมันสำปะหลังเกิดขึ้นที่ส่วนออสัณฐานของเม็ดแป้งที่ส่วนของอะมิโลเพกตินซึ่งคล้ายกับว่าไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้เนื่องจากมีโครงสร้างที่เป็นผลึกแพคกันแน่น อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่ได้ศึกษามาสามารถสรุปได้ว่า แป้งมันสำปะหลังมีชั้นบางๆ หลายชั้นและมีการจัดเรียงตัวค่อนข้างแน่น ทั้งอะมิโลสและอะมิโลเพกตินอาจมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าในแป้งทั่วไป แป้งมันสำปะหลังสามารถดัดแปรได้โดยปฏิกิริยาทางเคมีและชีวเคมี แต่อาจได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความไม่เป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าแป้งชนิดอื่นๆ

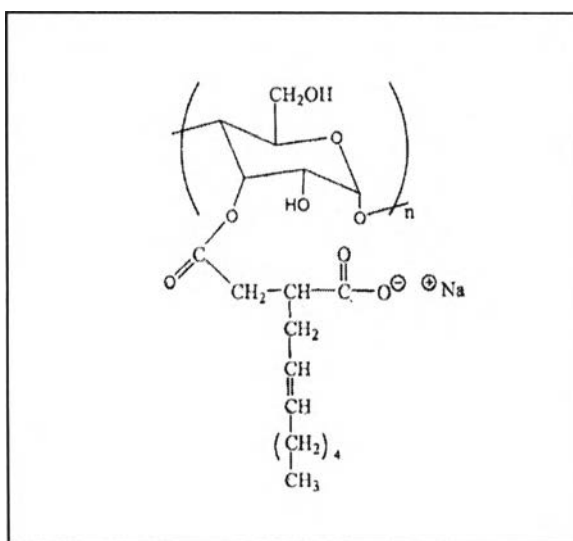
กระบวนการดัดแปรทางพันธุกรรมด้วยเอนไซม์นั้นได้รับความสนใจอย่างสูงเนื่องจากต้นทุนที่ไม่สูงนักที่จะทำการดัดแปรเพื่อให้ได้โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันตามที่ต้องการ โดยปัจจุบันได้มีการดัดแปรทางพันธุวิศวกรรมของแป้งมันสำปะหลังโดยการยับยั้ง antisense ของ granule-bound starch synthase (GBSS) ซึ่งเป็นเอนไซม์สำหรับสังเคราะห์อะมิโลส [54] ทำให้ได้แป้งมัน

สำปะหลังที่ไม่มีแอมิโลสที่ช่วยปรับปรุงความใสและเสถียรภาพของแป้ง เป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

เนื่องจากการมีปริมาณไขมัน โปรตีนที่เหลืออยู่น้อยมากในแป้งมันสำปะหลังเมื่อเปรียบเทียบกับแป้งชนิดอื่นๆทำให้แป้งมันสำปะหลังถูกนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมมากมาย ทั้งในแง่ของการตัดแปรง เคมี และ ฟิสิกส์ ซึ่งสามารถควบคุมให้มีคุณสมบัติตรงตามความต้องการของลูกค้าในกระบวนการผลิตและการใช้งานของผลิตภัณฑ์

2.9 แป้งออกทีนิลซัคซิเนต

แป้งออกทีนิลซัคซิเนตเป็นแป้งเอสเทอร์ที่มีใช้กันอย่างแพร่หลาย การตัดแปรงแป้งทำได้โดยวิธีเอสเทอร์ริฟิเคชัน (esterification) ด้วยออกทีนิลซัคซิินิกแอนไฮไดรด์ เป็นการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) บนหน่วยกลูโคสในโมเลกุล ด้วยหมู่ออกทีนิลซัคซิเนต ($-\text{COCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{COONa}$) ในการเกิดปฏิกิริยานั้นแป้งจะกระจายตัวในตัวกลางที่เป็นด่างเพื่อพร้อมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันกับออกทีนิลซัคซิินิกแอนไฮไดรด์ต่อไป เมื่อมีการตัดแปรงจะได้แป้งออกทีนิลซัคซิเนตซึ่งมีสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.35



รูปที่ 2. 35 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของแป้งออกทีนิลซัคซิเนต [55]

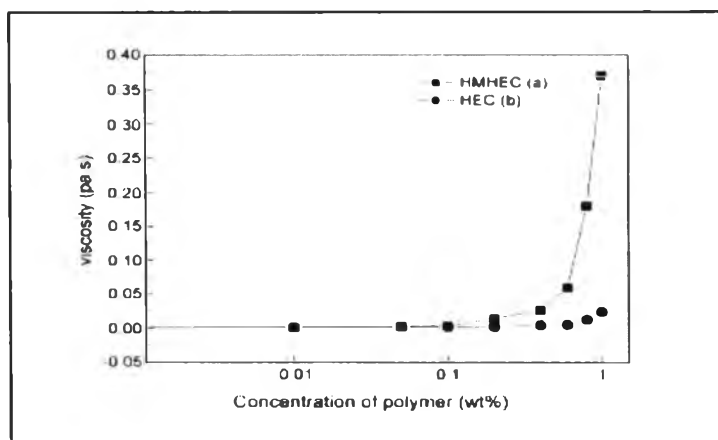
แป้งออกทีนิลซัคซิเนตมีหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic group) มักใช้ในการเพิ่มความคงตัวของอิมัลชัน มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมอาหารและยา เนื่องจากการมีหมู่ป้องกันการมาจัดเรียงตัวกันใหม่และลดการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของแป้งจึงลดอัตราการเกิด retrogradation ส่งผลให้แป้งที่ได้มีอุณหภูมิการเกิดเจลต่ำกว่าแป้งดิบ ความ

หนืดขณะร้อนสูง ให้เจลที่ค่อนข้างใส มีการเกิดรีโทรเกรเดชันต่ำ ทำให้มีความคงตัวสูงอีกทั้งในอุตสาหกรรมอาหารยังมีงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้แป้งออกทีนิลซัคซิเนตซึ่งสามารถทนต่อการย่อยของเอนไซม์ จึงอาจใช้สารเพิ่มเส้นใยให้แก่อาหาร นอกจากนี้การมีหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ชอบน้ำของแป้งออกทีนิลซัคซิเนต ทำให้มีความรู้สึกคล้ายไขมันจึงอาจนำไปเป็นสารทดแทนไขมันได้อีกด้วย [56] อย่างไรก็ตามการนำแป้งออกทีนิลซัคซิเนต มาประยุกต์ใช้ในระบบอิมัลชันของสารเคลือบยังมีงานวิจัยที่ศึกษายังไม่แพร่หลายนัก จึงมีความสนใจความเป็นไปได้ในการนำแป้งออกทีนิลซัคซิเนต มาใช้กับสารเคลือบอีกด้วย

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kasner และคณะ, 2001 [57] ได้ทำการศึกษามูลของการนำไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลส (Hydroxyethyl cellulose: HEC) และไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลสดัดแปรด้วยหมู่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophilically modified hydroxyethylcellulose: HMHEC) ในระบบสารเคลือบที่ใช้พอลิเมอร์ร่วมระหว่างสไตรีนและอะคริเลต (Acrylate-styrene copolymer: ASD) พบว่า HEC ช่วยให้ความหนืดของระบบเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากเกิดการพันเกี่ยวกันของสายโซ่โมเลกุลหลักและเมื่อเพิ่มปริมาณผงสีลงไปก็ให้ผลไม่แตกต่างจากเดิมนัก แต่ HMHEC มีหมู่ไม่ชอบน้ำที่สายโซ่ด้านข้าง (side chain) จึงช่วยให้เกิดการพันเกี่ยวกันแบบสามมิติเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหช่วยให้ระบบมีความหนืดเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก อีกทั้งยังมีพฤติกรรมแบบแรงเฉือนลดเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของผงสีในระบบ จึงสรุปได้ว่า HEC เหมาะสำหรับสูตรสารเคลือบที่ใช้กันโดยทั่วไป แต่หากต้องการเพิ่มความข้นหนืดให้สูงขึ้นเมื่อระบบที่มีปริมาณผงสีน้อยควรเลือกใช้ HMHEC มากกว่า

Sun และคณะ, 2007 [58] ได้ทำการศึกษาดูดัดแปรและการเพิ่มความข้นหนืดของไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลสดัดแปรด้วยหมู่ไม่ชอบน้ำในระบบอิมัลชัน โดยจากการศึกษาทางวิทยาศาสตร์พบว่า HMHEC สามารถเพิ่มความข้นหนืดได้ดีกว่า HEC ที่ไม่ได้มีการดัดแปรเนื่องจากการเกิดแอสโซซิเอชันของหมู่ไม่ชอบน้ำ เมื่อ HMHEC มีความเข้มข้นสูงถึงจุดหนึ่งจะเกิดเจลที่มีความยืดหยุ่นและมีสมบัติทิกโทรอปีที่ดี พฤติกรรมการเป็นแอสโซซิเอทีฟของ HMHEC และการเป็นนอนแอสโซซิเอทีฟของ HEC แสดงดังรูปที่ 2.36



รูปที่ 2.36 การเป็นแอสโซซิเอทีฟพอลิเมอร์ ของ HMHEC และ นอนแอสโซซิเอทีฟพอลิเมอร์ของ HEC

Ihara และคณะ, 2004 [59] ได้ทำการศึกษาสมบัติวิทยากระแสของไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลสดัดแปรด้วยหมู่เกลือของกรดซัลโฟนิค (Hydrophilically (sulfonic acid salt group) Modified Hydroxyethylcellulose: HHM-HEC) ให้มีหมู่ชอบน้ำเป็นหมู่เกลือของกรดซัลโฟนิค และหมู่ไม่ชอบน้ำเป็นหมู่สเตียริลแอลคิล (stearyl alkyl) พบว่ากลไกการเกิดความข้นหนืด (thickening mechanism) ของ HHM-HEC ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ

1. การมีสารละลายมอนอเมอร์อยู่ต่ำกว่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ทำให้เกิดแอกกรีเกต เรียกว่า critical aggregate concentration (cac) ทำให้ค่าความหนืดค่อนข้างต่ำ
2. เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของหมู่แอลคิลซึ่งเริ่มเกิดที่ cac ดังนั้นหมู่แอลคิลจึงสร้างจุดเชื่อมขวางเป็นร่างแหระหว่างโมเลกุล หลังจากนั้นที่จุดนี้ความหนืดจึงเพิ่มขึ้นเนื่องจากขนาดของหมู่แอลคิลใหญ่ขึ้นและจำนวนแอกกรีเกตมากขึ้น
3. จำนวนแอกกรีเกตของสายโซ่หมู่แอลคิลหยุดการเพิ่มขึ้นในขณะที่การเพิ่มความเข้มข้นของ HHM-HEC ทำให้หมู่หลักมีมากขึ้นแต่จำนวนสายโซ่แอลคิลต่อสายโซ่หลักยังคงเท่าเดิมค่าความหนืดจึงค่อยๆคงที่

Akiyama และคณะ, 2005 [60] ได้ทำการศึกษา HHM-HEC ในระบบที่เป็นอิมัลชัน (HHM-HEC/น้ำ/น้ำมัน) พบว่าค่าความหนืดเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากเมื่อความเข้มข้นของ HHM-HEC เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิดแอกกรีเกตของสายโซ่แอลคิลที่ไม่ชอบน้ำ ณ ความเข้มข้นสูง (มากกว่าร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนัก) จะเกิดเจลที่มีความยืดหยุ่นซึ่งมีสมบัติทิกโทรอปปีที่ดี สำหรับระบบที่มีน้ำมันนั้น HHM-HEC ใช้เป็นสารรักษาสภาพคอลลอยด์ (protective colloid) เนื่องจากเกิดโครงสร้างร่างแหที่แข็งแรงป้องกันไม่ให้อิมัลชันตกตะกอน สมบัติทางวิทยากระแสของ HHM-HEC/น้ำ/น้ำมันนั้นเหมือนกับระบบ HHM-HEC/น้ำ และผลจากเสถียรภาพของอิมัลชันที่ใช้ HHM-

HEC นั้นเกิดจากพฤติกรรมกรรมกรเป็นสารรักษารูปคอลลอยด์และการเกิดความข้นหนืดจากการเกิด แอสโซซิเอชันของสายโซ่แอลคิลใน HHM-HEC นั้นเอง

อย่างไรก็ตามการนำแอสโซซิเอทีฟพอลิเมอร์ธรรมชาติมาใช้เป็นตัวปรับสมบัติวิทยา กระแสนั้นนิยมศึกษากันมากในกลุ่มที่เป็นเซลลูโลส ส่วนในกลุ่มที่เป็นพอลิแซคคาไรด์จำพวกแป้ง นั้นยังมีการนำมาใช้กันน้อยมากและยังไม่แพร่หลายในอุตสาหกรรมสารเคลือบ เนื่องจากสมบัติที่ไม่เสถียรของแป้งที่มีการคืนตัวหลังจากเกิดเป็นเจลจึงทำให้การนำแป้งมาใช้เป็นตัวปรับสมบัติ วิทยากระแสนั้นยังอยู่ในขั้นตอนของการคิดค้นพัฒนาเพื่อแก้ไขสมบัติบางประการ สำหรับประเทศไทยนั้นแป้งจัดเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรที่สำคัญและมีปริมาณมากสามารถหาซื้อได้ง่ายและมี ราคาถูก ดังนั้นจึงมีการสร้างมูลค่าเพิ่มให้แก่แป้งได้หลายวิธีและมีการปรับปรุงสมบัติบางประการ ให้ดียิ่งขึ้นเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งาน การดัดแปรแป้งด้วยวิธีทางกายภาพหรือทางเคมี เช่น การไฮโดรไลซิสด้วยกรด (acid-hydrolysis) ออกซิเดชัน (oxidation) อีเทอร์ริฟิเคชัน (etherification) เอสเทอร์ริฟิเคชัน (esterification) และการเชื่อมขวาง (cross-linking) แป้งที่ผ่านการ ดัดแปรสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมยาและเวชภัณฑ์ อุตสาหกรรม เครื่องสำอาง รวมทั้งอุตสาหกรรมสารเคลือบ ตัวอย่างการศึกษาค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับการดัดแปร แป้งให้เป็นแอสโซซิเอทีฟด้วยกระบวนการทางเคมีดังนี้

การดัดแปรแป้งโดยใช้ ออกทีนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์ (octenyl succinic anhydride: OSA) จาก Patent ของ Cardwell และ Wurzburg, 1953 [4] ได้มีการนำมาศึกษากันอย่างมาก ในปัจจุบันนี้ โดยมีการรายงานว่าอนุพันธ์ของแป้งที่ประกอบด้วยหมู่ไม่ชอบน้ำและหมู่ชอบน้ำนั้นมี ประสิทธิภาพในการเป็นตัวทำให้เกิดอิมัลชัน (emulsifier) ของระบบน้ำในน้ำมันของอุตสาหกรรม ยาและอุตสาหกรรมอื่นๆ

โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปร คือ ความเข้มข้นของแป้ง อยู่ที่ร้อยละ 25-35 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 3-6 ชั่วโมง ความเป็นกรด-ด่างของปฏิกิริยาเป็น 8-8.5 อุณหภูมิ 30-35 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของ osa เพิ่มปริมาณได้สูงสุดเป็นร้อยละ 3 สำหรับอุตสาหกรรมอาหาร ได้ระดับการแทนที่อยู่ในช่วง 0.017-0.025

Bhosale และ Singhal, 2006 [7] ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณออกทีนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์จากร้อยละ 1 เป็นร้อยละ 3 ทำให้ระดับการแทนที่สูงขึ้น และนอกจากนี้พบว่าอัตราการ เพิ่มขึ้นของระดับการแทนที่ลดลงเมื่อใช้ปริมาณของออกทีนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์เพิ่มสูงขึ้น ทำให้ การใช้ปริมาณออกทีนิลซัคซินิกแอนไฮไดรด์มากขึ้นนั้นประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาต่ำลง เนื่องจากประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาเป็นตัวชี้วัดความสามารถในการทำปฏิกิริยาของแป้งและ สารเคมีในสภาวะที่เหมาะสม โดยที่ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนของระดับการแทนที่จาก การทดลองและระดับการแทนที่จากทฤษฎี

Viswanthan,1999 [61] พบว่า ระดับการแทนที่และปริมาณแป้งที่เพิ่มขึ้นไม่สามารถป้องกันการเกิดคอลลอยด์ในระบบอิมัลชันได้ แต่ระดับการแทนที่ที่สูงขึ้นนั้นทำให้แป้งมีความคงตัวต่อการย่อยของเอนไซม์แอลฟาอะมิเลส อะมิโลกลูโคซิเดสและ พูลูลานเนส ดังนั้นแป้งออกทีนิลซัคซิเนตจึงมีสมบัติเป็นแป้งที่ไม่สามารถถูกย่อยด้วยเอนไซม์ (resistant starch) โดยมีประโยชน์เทียบเท่ากับเส้นใยอาหาร ซึ่งมีประโยชน์ต่อระบบขับถ่ายและหมุนเวียนเลือด [56] ระดับการแทนที่ของหมู่ออกทีนิลซัคซิเนต โดยส่วนใหญ่เข้าแทนที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2, 3 และ 6 [8, 55] พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณออกทีนิลซัคซิเนตในตัวอย่างแป้งดัดแปรที่มีค่าเพิ่มขึ้น

อย่างไรก็ตาม OSA ที่มีหมู่ออกทีนิลซัคซิเนตที่มีสมบัติการเป็นแอสโซซิเอทีฟ (associative thickener) แต่ยังไม่มีการนำมาใช้กับสารเคลือบ งานวิจัยนี้จึงทำการดัดแปรแป้งมันสำปะหลังที่ค่าระดับการแทนที่ต่างๆ เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำมาใช้เป็น associative thickener ในสารเคลือบ