

การสลายตัวของฟิล์มโพลีเอทิลีนผสมแป้งมันสำปะหลัง



นางสาวธนิดา ปะบุญเรือง

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


พ.ศ. 2538

ISBN 974-632-096-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16458365

DEGRADATION OF CASSAVA STARCH-FILLED POLYETHYLENE FILMS



Miss Thanida Pabunruang

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

**Graduate School
Chulalongkorn University**


1995

ISBN 974-632-096-3


Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

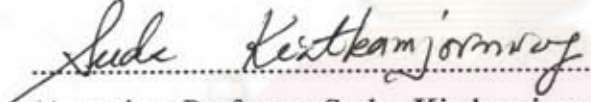
Thesis Title Degradation of Cassava Starch-Filled Polyethylene Films
By Miss Thanida Pabunruang
Program Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.
 Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.
 Assistant Professor Nipon Wongvisetsirikul, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment for the Master' s Degree.

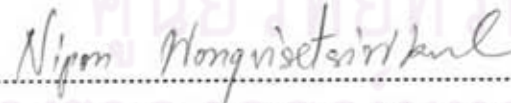

..... Dean of Graduate School
(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)


Thesis Committee

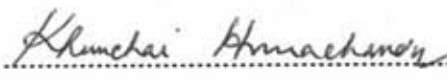

..... Chairman
(Professor Piyasarn Prasertthdam, Ph.D.)


..... Thesis Advisor
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)


..... Thesis Co-Advisor
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


..... Thesis Co-Advisor
(Assistant Professor Nipon Wongvisetsirikul, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)


..... Member
(Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ธนิดา ประบุญเรือง : การสลายตัวของฟิล์มโพลีเอทิลีนผสมแป้งมันสำปะหลัง
(DEGRADATION OF CASSAVA STARCH-FILLED POLYETHYLENE
FILMS) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. สุดา เกียรติกำรวงศ์ รศ. ดร. ภัทรพรหม
ประศาสน์สารกิจ และ ผศ. ดร. นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล, 93 หน้า. ISBN
974-632-096-3

ได้พยายามทดลองผลิตวัสดุบรรจุหีบห่อที่สลายตัวได้ โดยใช้โพลีเอทิลีนชนิดความ
หนาแน่นต่ำเป็นโพลิเมอร์หลักและผสมแป้งมันสำปะหลังร้อยละ 5 10 15 และ 20 ได้ฟิล์ม
โพลีเอทิลีน 2 ชนิด ความแตกต่างของฟิล์มทั้งสองคือฟิล์มที่ผสมและไม่ผสมสาร prooxidant
ทดสอบการสลายตัวของฟิล์มเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ด้วยการนำฟิล์มไปตากแดดนอกอาคาร
และฝังดิน ในขณะที่การสลายตัวทางชีวภาพกระทำโดยการทดสอบด้วยเชื้อรา *Aspergillus niger*
และ *Penicillium pinophilum* ติดตามความก้าวหน้าของการสลายตัวโดยศึกษาการเปลี่ยนแปลง
สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของฟิล์มตัวอย่าง โดยวัดค่าความต้านทานแรงดึง ค่าการยืดเมื่อ
ขาด ค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยการวัดความหนืด

ฟิล์มที่ผสมแป้งในปริมาณมากมีอัตราการสลายตัวสูง และมีค่าความต้านทานแรงดึง
น้อยมากหลังการตากแดด 6 เดือน จากการนำฟิล์มนี้ไปตากแดดและฝังดินไม่พบการเปลี่ยนแปลง
ที่มีนัยสำคัญกับฟิล์มโพลีเอทิลีน ส่วนฟิล์มที่ผสมสาร prooxidant มีการสูญเสียสมบัติดังกล่าว
มากกว่าฟิล์มที่ปราศจาก prooxidant การสลายตัวทางชีวภาพด้วยเชื้อรามีความสัมพันธ์โดยตรง
กับสมบัติที่ลดลงในฟิล์มโพลีเอทิลีนความหนาแน่นต่ำที่ผสมแป้ง



ภาควิชา..... สาขาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์
สาขาวิชา..... วิทยาศาสตร์โพลีเมอร์
ปีการศึกษา..... ๒๕๓๗

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

C585250 : MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORD: POLYETHYLENE / CASSAVA STARCH / DEGRADATION

THANIDA PABUNRUANG : DEGRADATION OF CASSAVA STARCH-FILLED POLY-ETHYLENE FILMS. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., ASSO. PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D. and ASSI. PROF. NIPON WONGVISETSIRIKUL, Ph.D. 93 pp. ISBN 974-632-096-3

Attempts to produce the degradable packaging material using polyethylene as matrix polymer were carried out. A dominant packaging material was low density polyethylene incorporated with cassava starch. The degradation of two different types of films containing 5, 10, 15, and 20% by weight of cassava starch was investigated. The major difference between the two types was the presence/absence of a prooxidant additive in the formulation. The oxidative degradation of the films was examined by outdoor exposure and soil burial test whereas the biodegradation was investigated by using *Asperigillus niger* and *Penicillium pinophilum* fungi. The progress of degradation was followed by monitoring physical and chemical changes of the samples by measuring tensile strength and elongation at break, infrared spectroscopy, and average molecular weights by the viscosity method.

At the high contents of starch in the samples, the degradation rate was high and tensile strength was very low after 6 months exposure. The LDPE films did not change significantly during the outdoor exposure and soil burial test. The films containing the prooxidant lost their properties more than the ones that did not contain such an additive. The amount of starch degraded by the fungi in each formula was directly related to the decreasing properties of the starch-LDPE films.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... สาขาปิโตรเคมี - โพลีเมอร์
สาขาวิชา..... วิทยาศาสตร์โพลีเมอร์
ปีการศึกษา..... 2537

ลายมือชื่อนิสิต..... Thanida Pabunruang
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... Suda Kiatkamjornwong
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... Nipon Wongvisetsirikul



ACKNOWLEDGMENTS

The author wished to express her deep gratitude to her advisors, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich and Assistant Professor Dr. Nipon Wongvisetsirikul, for providing valuable advice and assistance throughout this study as well as for the discussion during the course of this study and for kindly reviewing this thesis.

The author also wishes to thank the thesis committee : Professor Dr. Piyasarn Praserttham, Assistant Professor Dr. Amorn Petsom and Assistant Professor Dr. Khemchai Hemachandra for their valuable suggestions and serving on thesis committee

Appreciation is also expressed to the Department of Industrial Chemical, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Department of Chemical Technology and Department of Photographic Science and Printing Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University and San-Oku Packaging Co., Ltd. for the use of their laboratories, equipment, and their excellent facilities and the Graduate School of Chulalongkorn University for financial supports as a research assistant that make this research work possible.

Many thanks also go to the Thai Packaging Center, Thailand Institute of Scientific and Technological Research and Thai Petrochemical Industry Co., Ltd. for the starting materials.

Finally, she would like to extend her appreciation to her parents, sisters and friends, who have given their assistance, encouragement and loves throughout her entire study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xiii
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	
Problem Statement.....	1
New Trends to Solve The Environmental Problem.....	1
2. THEORETICAL CONSIDERATION AND LITERATURE REVIEW	
Polyethylene.....	4
1. Production.....	5
2. Properties.....	5
Starch.....	6
1. Chemistry of Starch.....	6
2. Molecular Structure.....	7
Definitions of Degradation Terms.....	8
Starch Containing Plastic.....	10

	Page
Constraint on Decay of Starch-Plastic Blends.....	11
1. Limitations to Bacterial Colonization.....	11
2. Principal Mechanism for Starch Degradation.....	12
3. Critical Film Properties that Affect Degradation Rate.....	13
4. Effect of Plastic Additives on Biodegradability.....	14
Application.....	16
1. Agricultural and Horticultural Application.....	16
2. Packing.....	17
Literature Review.....	18
3. EXPERIMENTAL.....	23
Reagents and Materials.....	23
Sample Preparation.....	23
1. Filler Preparation.....	23
2. Compounding of Plastic Material.....	24
3. Film Preparation.....	24
Sample Natural Exposure.....	25
Soil Burial Test.....	26
Determination of Tensile Strength and Elongation at Break.....	28
FTIR Measurements.....	28
Molecular Weight Measurements.....	29

	Page
Determination of the Resistance of the Starch-LDPE Films to Fungi.....	30
1. Preparation of Fungus Spore Suspension.....	30
2. Preparation of Nutrient-Salts Agar.....	30
3. Preparation of Plastic Sample for Biodegradability Investigation.....	31
4. Inoculation.....	31
5. Incubation of Inoculated Samples.....	31
Dispersibility Measurements.....	31
4. RESULTS AND DISCUSSION.....	32
Effect of Starch Content on Mechanical Properties of the LDPE Films....	32
Environmental Degradation of Starch-LDPE films.....	34
1. Tensile Properties Measurements.....	35
2. Molecular Weight Measurements.....	42
3. Fourier Transform Infrared Absorption Measurements.....	44
Degradation of Starch-LDPE Films by Soil Burial Test.....	53
1. Tensile Properties Measurements.....	53
2. Molecular Weight Measurements.....	57
Characteristics of the Component and Plastic Mixture on Biodegradability	
1. Structure of Cassava Starch Granules.....	59
2. Dispersibility of Starch Granules in the Plastic.....	58
3. Visible Biodegradability.....	59

	Page
Proposed Degradation Phenomena.....	80
5. Conclusion.....	82
REFERENCES.....	84
APPENDIX.....	86
A. SAMPLE OF CALCULATION.....	87
B. COUNTING CHAMBER METHOD.....	90
C. COMMERCIAL STARCH / PLASTIC BLEND.....	92
VITA.....	93



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table	Page
3.1 Physical properties of low density polyethylene (JJ4324).....	23
3.2 The composition of starch-LDPE films.....	25
3.3 Meteorological data.....	26
4.1 Tensile properties of starch-LDPE at various contents of cassava starch.....	32
4.2 Tensile properties of LDPE, starch-LDPE and iron stearate-starch- LDPE films during outdoor exposure.....	36
4.3 Tensile properties of LDPE, starch-LDPE and iron stearate-starch- LDPE films during indoor exposure.....	39
4.4 Intrinsic viscosity and molecular weight of LDPE, starch-LDPE and iron stearate-starch-LDPE films during outdoor exposure.....	43
4.5 Infrared vibration and assignments for starch-LDPE films.....	44
4.6 Change in the carbonyl indexes of LDPE and iron stearate-5%starch- LDPE films during 3 month outdoor exposure.....	52
4.7 Tensile properties of LDPE, starch-LDPE and iron stearate-starch-LDPE films during soil burial test.....	54
4.8 Intrinsic viscosity and molecular weight of the LDPE, starch-LDPE and iron stearate-starch-LDPE films during soil burial test.....	58

	Page
4.9 The size of <i>Asperigillus niger</i> population in LDPE, starch-LDPE and iron stearate-starch-LDPE films.....	60
4.10 The size of <i>Penicillium pinophilum</i> population in LDPE, starch-LDPE and iron stearate-starch-LDPE films.....	60



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Branch structure of amylopectin and chemical configuration at the branch point.....	7
2.2 Mechanism for microbial decay of microbial decay of starch-plastic blends.....	12
2.3 Influence of submit size on diffusion paths in starch-plastic laminates containing equal volumes of starch and plastic.....	14
3.1 Average monthly temperature and relative humidity of Bangkok, Thailand, from September 1994 to February 1995.....	27
3.2 Total monthly rainfall and radiation of Bangkok, Thailand, from September 1994 to February 1995.....	27
4.1 Effect of cassava starch content on tensile strength and elongation at break of starch-LDPE films.....	33
4.2 Tensile properties of LDPE and starch-LDPE films during outdoor exposure.....	37
4.3 Tensile properties of LDPE and iron stearate-starch-LDPE films during outdoor exposure.....	38
4.4 Tensile properties of LDPE and starch-LDPE films during indoor exposure.....	40

	Page
4.5 Tensile properties of LDPE and iron stearate-starch-LDPE films during outdoor exposure.....	41
4.6 Molecular weight of LDPE, starch-LDPE and iron stearate-starch-LDPE films during outdoor exposure.....	43
4.7 Mechanism of degradation reaction of polyethylene film.....	46
4.8 FTIR spectra of unexposed and exposed LDPE.....	48
4.9 FTIR spectra of unexposed and exposed iron stearate-5%starch-LDPE film.....	49
4.10 FTIR spectra of 0-3 month outdoor exposed LDPE films in the methylene and carbonyl region.....	50
4.11 FTIR spectra of 0-3 month outdoor exposed iron stearate-5%starch-LDPE films in the methylene and carbonyl region.....	51
4.12 The carbonyl indexes of LDPE and iron stearate-5%starch-LDPE films during 3 month outdoor exposure.....	52
4.13 Tensile properties of LDPE and starch-LDPE films during soil burial test.....	55
4.14 Tensile properties of LDPE and iron stearate-starch-LDPE films during soil burial test.....	56
4.15 Molecular weights of the LDPE, starch-LDPE and iron stearate-starch-LDPE films during soil burial test.....	58

	Page
4.16 Structure of cassava starch granules, indicating the polarization cross.....	61
4.17 Dispersibility of cassava starch granules (5, 10, 15 and 20%) in starch-LDPE films, magnification 100x.....	62
4.18 Dispersibility of cassava starch granules (5, 10, 15 and 20%) in starch-LDPE films, magnification 200x.....	63
4.19 Dispersibility of cassava starch granules (5, 10, 15 and 20%) in iron stearate-starch-LDPE films, magnification 100x.....	64
4.20 Dispersibility of cassava starch granules (5, 10, 15 and 20%) in iron stearate-starch-LDPE films, magnification 100x.....	65
4.21 Biodegradability of LDPE film by <i>Aspergillus niger</i> fungi.....	66
4.22 Biodegradability of starch-LDPE film by <i>Aspergillus niger</i> fungi.....	67
4.23 Biodegradability of iron stearate-starch-LDPE film by <i>Aspergillus niger</i> fungi.....	69
4.24 Biodegradability of starch-LDPE film by <i>Aspergillus niger</i> focus on the surface of the films.....	71
4.25 Biodegradability of iron stearate-starch-LDPE film by <i>Aspergillus niger</i> focus on the surface of the films.....	72

	Page
4.26 Biodegradability of LDPE film by <i>Penicillium pinophilum</i> fungi.....	73
4.27 Biodegradability of starch-LDPE film by <i>Penicillium pinophilum</i> fungi.....	74
4.28 Biodegradability of iron stearate-starch-LDPE film by <i>Penicillium pinophilum</i> fungi.....	76
4.29 Biodegradability of starch-LDPE film by <i>Penicillium pinophilum</i> focus on the surface of the films.....	78
4.30 Biodegradability of iron stearate-starch-LDPE film by <i>Penicillium pinophilum</i> focus on the surface of the films.....	79