

คำนำ

รายงานนี้เป็นรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ของโครงการวิจัยเรื่อง การเตรียมฟิล์มฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชโดยกระบวนการอัดรีดฟิล์มเป่า (Preparation of thermoplastic starch based film by blown film extrusion) ซึ่งเกี่ยวข้องกับการผลิตเรซินพลาสติกที่มีเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช เป็นส่วนประกอบหลักโดยกระบวนการอัดรีด (extrusion) การขึ้นรูปฟิล์มพลาสติกฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชโดยกระบวนการอัดรีดฟิล์มเป่า (blown film extrusion) และการศึกษาคุณลักษณะและสมบัติต่างๆ ของเรซินและฟิล์มวัสดุฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ได้แก่ ความสามารถในการหลอมไหล สันฐานวิทยา โครงสร้างผลึก สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และการดูดซับความชื้น เนื้อหาในรายงานได้ถูกแบ่งเป็น 5 บท ดังนี้

บทที่ 1 บทนำ

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 3 วิธีวิจัย

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

บทที่ 5 สรุป วิจัย และข้อเสนอแนะ

บทที่ 6 เอกสารและสิ่งอ้างอิง

ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่ารายงานฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้อ่านซึ่งมีความสนใจด้านพลาสติกชีวฐานและพลาสติกชีวภาพ ตลอดจนเทคนิคการขึ้นรูป การตรวจสอบ และการทดสอบสมบัติด้านต่างๆของพอลิเมอร์ และหากรายงานฉบับนี้มีข้อผิดพลาดประการใด ต้องขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

รังรอง ยกสำน

กันยายน 2557

กิตติกรรมประกาศ

รายงานนี้เป็นรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ของโครงการวิจัยเรื่อง การเตรียมฟิล์มฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชโดยกระบวนการอัดรีดฟิล์มเป่า (Preparation of thermoplastic starch based film by blown film extrusion) รหัสโครงการวิจัย SRU 3.55 ซึ่งได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เป็นระยะเวลา 1 ปี ประจำปีงบประมาณ 2555 ผู้วิจัยขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์สำหรับทุนอุดหนุนการวิจัยข้างต้น

รังรอง ยกसान

กันยายน 2557

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ เพื่อปรับปรุงความสามารถในการอัดรีดฟิล์มเป่าและสมบัติของฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช โดยการเติมไคโตซานปริมาณในช่วง 0.5-2 ส่วนต่อหนึ่งร้อยส่วนของแป้ง อิทธิพลของไคโตซานต่อลักษณะปรากฏ สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง และการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชได้ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้ด้วย โมเลกุลไคโตซานและแป้งสามารถเกิดอันตรกิริยาผ่านพันธะไฮโดรเจน ซึ่งยืนยันได้จากการลดลงของปริมาณผลึกชนิดวี ถึงแม้ว่าการเติมไคโตซานส่งผลให้ความสามารถในการดึงยึดของฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชลดลง มีสีเหลืองเข้มขึ้น และทึบแสงมากขึ้น แต่ฟิล์มแสดงค่าความต้านทานแรงดึง ความแข็ง ความเสถียรทางความร้อน และการดูดซับรังสียูวีเพิ่มขึ้น อีกทั้งสมบัติกันการซึมผ่านของไอน้ำก็เพิ่มขึ้นด้วย การดูดซับน้ำและความเหนอะที่พื้นผิวลดลง ฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช/ไคโตซานที่เตรียมได้อาจนำไปใช้ประโยชน์ได้จริงในอุตสาหกรรมอาหารเป็นฟิล์มบริโภคได้

Abstract

The purpose of the present work was to improve blown film extrusion processibility and properties of TPS film by incorporating chitosan with a content of 0.5-2 part(s) per hundred parts of starch (phs). The effect of chitosan on appearance, thermal properties, tensile properties and water vapor permeability of the films were investigated. Chitosan and starch molecules could be interacted via hydrogen bonds as confirmed from reduction of V-types crystal formation. Although the incorporation of chitosan caused decreased extensibility as well as increased yellowness and opacity, the films exhibited increased tensile strength, rigidity, thermal stability and UV absorption, improved water vapor barrier properties, reduced water absorption and surface stickiness. The obtained TPS/chitosan-based films offer real potential applications in food industry as edible films.

สารบัญเรื่อง

	หน้า
คำนำ	1
กิตติกรรมประกาศ	2
บทคัดย่อ	3
Abstract	3
สารบัญเรื่อง	4
สารบัญรูปภาพ	6
บทที่ 1 บทนำ	7
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	9
บทที่ 3 วิธีวิจัย	14
3.1 Preparation of thermoplastic starch/chitosan-based materials by extrusion	14
3.2 Preparation of thermoplastic starch/chitosan-based films by blown film extrusion	14
3.3 Characterization and properties testing of thermoplastic starch/chitosan-based materials and films	15
3.3.1 Melt flow index measurement	15
3.3.2 Morphology study by Scanning Electron Microscopy (SEM)	15
3.3.3 Crystal type and crystallinity determination by X-ray Diffraction analysis (XRD)	15
3.3.4 Thermal properties by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)	15
3.3.5 Tensile testing	15
3.3.6 Water contact angle measurement	16
3.3.7 Determination of water vapor permeability	16
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย	17
4.1 Thermoplastic starch/chitosan-based materials	17
4.2 Thermoplastic starch/chitosan-based films by blown film extrusion	17
4.3 Properties of thermoplastic starch/chitosan-based materials and films	18
4.3.1 Melt flow ability of thermoplastic starch/chitosan-based materials	18
4.3.2 Water contact angle of thermoplastic starch/chitosan-based films	19
4.3.3 Water vapor permeability of thermoplastic starch/chitosan-based films	20
4.3.4 Morphology of thermoplastic starch/chitosan-based films by Scanning Electron Microscopy (SEM)	21

	หน้า
4.3.5 Crystal type and crystallinity of starch in thermoplastic starch/chitosan-based films by X-ray Diffraction analysis (XRD)	23
4.3.6 Thermal properties of thermoplastic starch/chitosan-based films by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)	24
4.3.7 Tensile properties of thermoplastic starch/chitosan-based films	27
บทที่ 5 สรุป วิจัยรณั และข้อเสนอแนะ	29
บทที่ 6 เอกสารและสิ่งอ้างอิง	30

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
Fig. 1 Blown film extrusion of (a) TPS and (b) TPS/CTS2.	17
Fig. 2 (A) Color parameters: L^* (●), a^* (▲) and b^* (■), (B) UV absorbance and (C) transparency of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.	18
Fig. 3 Melt flow index of TPS and TPS/CTS compounds containing different chitosan concentrations.	19
Fig. 4 Water contact angle of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.	20
Fig. 5 (A) Water vapor permeability of TPS and TPS/CTS films containing different chitosan concentrations.	21
Fig. 6 SEM micrographs at film surface of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.	22
Fig. 7 SEM micrographs at cross section area after tensile testing of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.	23
Fig. 8 XRD patterns of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.	24
Fig. 9 (A) TGA and (B) DTG thermograms of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.	25
Fig. 10 DSC thermograms of (A) first heating scan and (B) second heating scan of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2. Insets represent first derivatives of DSC thermograms in the temperature range of (A) 30-65 °C and (B) 30-85 °C.	26
Fig. 11 (A) Tensile strength, (B) Young's modulus and (C) elongation at break of TPS and TPS/CTS films containing different chitosan concentrations after conditioned at 42 ± 2 %RH (■) and 62 ± 2 %RH (□).	28

บทที่ 1 บทนำ

ถุงพลาสติกเป็นบรรจุภัณฑ์ประเภทหนึ่งที่ยานิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ดังจะเห็นได้จากการใช้ประโยชน์ของถุงพลาสติกในรูปแบบต่างๆ ทั้งที่เกี่ยวข้องกับการอุปโภคและการบริโภค เช่น ถุงบรรจุอาหาร ถุงซิปปิ้ง ถุงขยะ เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากถุงพลาสติกมีราคาถูก น้ำหนักเบา มีความแข็งแรงเพียงพอที่จะรับน้ำหนักผลิตภัณฑ์ และใช้งานสะดวก (ไม่ต้องล้าง ส่วนใหญ่ใช้แล้วทิ้ง) นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์พลาสติกยังคงไม่แตกเมื่อเปรียบเทียบกับบรรจุภัณฑ์ประเภทแก้ว ไม่เป็นสนิมเมื่อเปรียบเทียบกับบรรจุภัณฑ์ประเภทโลหะ และแทบไม่ดูดซับน้ำหรือความชื้นเมื่อเปรียบเทียบกับบรรจุภัณฑ์ประเภทกระดาษ การผลิตถุงพลาสติกสามารถทำได้โดยกระบวนการอัดรีดฟิล์มเป่า (blown film extrusion) พลาสติกที่นิยมนำมาเป่าเป็นฟิล์มเพื่อผลิตเป็นถุง ได้แก่ พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) และพอลิพรอพิลีน (polypropylene, PP) ซึ่งสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ที่มีแหล่งกำเนิดมาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมที่นับวันมีปริมาณลดลงเรื่อยๆ และกำลังจะหมดไป นอกจากนี้พลาสติกทั่วไปดังกล่าวยังไม่สามารถแตกสลายได้โดยจุลชีพในธรรมชาติ ส่งผลให้เกิดการตกค้างของขยะพลาสติกในสภาวะแวดล้อม ภายหลังเสร็จสิ้นการใช้งาน การกำจัดขยะพลาสติกเหล่านี้โดยการเผาหรือฝังกลบอาจก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและการปนเปื้อนของแหล่งน้ำใต้ดิน ซึ่งนำไปสู่ภาวะโลกร้อนที่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

การแทนที่หรือทดแทนพลาสติกทั่วไปด้วยพลาสติกชีวฐาน (bio-based plastics) หรือพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastics) นับว่าเป็นทางเลือกหนึ่งที่มีศักยภาพในการแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อมข้างต้น พลาสติกชีวฐานและพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพส่วนใหญ่สามารถแตกสลายได้เองในธรรมชาติ ไม่ก่อให้เกิดการตกค้างของขยะพลาสติก ภายหลังเสร็จสิ้นการใช้งาน และปลอดภัยต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม พลาสติกชีวฐานเป็นพลาสติกที่มาจากสิ่งมีชีวิต เช่น พืชและสัตว์ ซึ่งเป็นวัตถุดิบหมุนเวียนหรือสามารถทำใหม่ทดแทนได้ พลาสติกชีวฐานสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มหลัก คือ (i) กลุ่มที่มาจากพืชและสัตว์โดยตรง เช่น เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (thermoplastic starch, TPS) และพลาสติกจากโปรตีน เป็นต้น (ii) กลุ่มที่มาจากสารสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ที่ได้จากกระบวนการหมักวัตถุดิบที่มีแป้งและน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) และ (iii) กลุ่มที่สังเคราะห์ได้โดยตรงจากแบคทีเรีย เช่น พอลิไฮดรอกซีอัลคานอยต์ (polyhydroxy alkanoyates, PHAs) สำหรับพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพนั้นอาจมาจากสิ่งมีชีวิต (พลาสติกชีวฐาน) หรือมาจากการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ฐานปิโตรเลียม โดยพลาสติกสังเคราะห์กลุ่มหลังต้องสามารถแตกสลายได้ทางชีวภาพ ตัวอย่างของพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพที่มาจากสารสังเคราะห์ เช่น พอลิบิวทิลีนอะดิเปต-โค-เทเรฟทาเลต (polybutylene adipate-co-terephthalate, PBAT) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (polybutylene succinate, PBS) เป็นต้น ปัจจุบันประเทศที่เป็นผู้นำด้านการผลิตและส่งออกเม็ดพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพยังมีน้อย ผนวกกับกำลังการผลิตพลาสติกดังกล่าวต่ำ ส่งผลให้ราคาต่อกิโลกรัมของเม็ดพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพค่อนข้างสูง (100-300 บาท) เมื่อเปรียบเทียบกับเม็ดพลาสติกสังเคราะห์ฐานปิโตรเลียม (40-60 บาท)

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีความหลากหลายของพืชเศรษฐกิจ เช่น ข้าว ข้าวโพด มันสำปะหลัง และถั่วต่างๆ ถึงแม้ว่าพืชดังกล่าวมีปริมาณมากพอที่จะส่งออกและสร้างรายได้ให้กับประเทศ แต่การพัฒนาหรือการแปรรูปพืชหรือองค์ประกอบของพืชเหล่านั้นก่อนการส่งออกจะช่วยกระตุ้นเศรษฐกิจและส่งเสริมการสร้างเทคโนโลยีของประเทศ แบ่งเป็นองค์ประกอบหลักในพืชเศรษฐกิจหลายชนิดและเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชสามารถผลิตได้จากสตาร์ชธรรมชาติหรือสตาร์ชดัดแปร โดยใช้กระบวนการและสภาวะในการผลิตที่แตกต่างกันไป นอกจากนี้ยังสามารถขึ้นรูปได้โดยกระบวนการเดียวกันกับพลาสติกทั่วไป เช่น กระบวนการอัดรีดซีท (sheet extrusion) กระบวนการฉีดเข้าแม่พิมพ์ (injection molding) กระบวนการเทอร์โมฟอร์ม (thermoforming) รวมทั้งกระบวนการอัดรีดฟิล์มเป่า (blown film extrusion) ถึงแม้ว่าเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชสามารถเป่าขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ แต่การใช้งานของฟิล์มพลาสติกชนิดนี้ยังคงจำกัด ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชไม่เสถียรในสิ่งแวดล้อม กล่าวคือ ดูดซับความชื้น/ไอน้ำค่อนข้างสูง ส่งผลให้สมบัติเชิงกลด้อยลงตามลำดับ การผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับ พอลิเมอร์ แดกสลายได้ทางชีวภาพชนิดอื่นที่มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงกว่าหรือมีความไม่ชอบน้ำมากกว่า (เช่น ไคโตซาน PLA และ PBAT) เป็นวิธีการหนึ่งที่จะทำให้ได้วัสดุที่สามารถแตกสลายทางชีวภาพได้อย่างสมบูรณ์และส่งเสริมการใช้งานอย่างเป็นรูปธรรมของฟิล์มฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช นอกจากนี้การผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพลาสติกชนิดอื่นดังกล่าวยังช่วยปรับปรุงสมบัติการแตกสลายได้ทางชีวภาพและลดต้นทุนการผลิตของผลิตภัณฑ์พลาสติก / พอลิเมอร์ชนิดนั้นอีกด้วย อย่างไรก็ตามการศึกษา การขึ้นรูปฟิล์มเป่าของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชล้วนเป็นงานวิจัยที่ทำหายและจำเป็นอย่างยิ่ง เพื่อให้เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของสตาร์ชและความสามารถในการขึ้นรูปฟิล์มเป่ารวมทั้งสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชล้วน ซึ่งสามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการพัฒนาวัสดุผสมฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชต่อไป

ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้คณะผู้วิจัยต้องการแทนที่เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชด้วย พอลิเมอร์แตกสลายได้ทางชีวภาพชนิดอื่นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เพื่อให้ได้ฟิล์มเป่าฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่สามารถขึ้นรูปได้อย่างต่อเนื่องโดยกระบวนการอัดรีดฟิล์มเป่าและ มีราคาแข่งขันกันได้ดี กับพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพเชิงพาณิชย์ โดยขอบเขตของงานวิจัยครอบคลุมการเตรียมวัสดุฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชโดยกระบวนการอัดรีด การขึ้นรูปฟิล์มของวัสดุฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชโดยกระบวนการอัดรีดฟิล์มเป่า และการศึกษา คุณลักษณะและสมบัติต่างๆของวัสดุฐานเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ได้แก่ ความสามารถในการหลอมไหล สัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และการดูดซับความชื้น

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ถุงพลาสติกเป็นบรรจุภัณฑ์ประเภทหนึ่งที่ยังนิยมใช้กันอยู่ ว่างแพร่หลายในปัจจุบัน ดังจะเห็นได้จากการใช้ประโยชน์ของถุงพลาสติกในรูปแบบต่างๆ ทั้งที่เกี่ยวข้องกับการอุปโภคและการบริโภค เช่น ถุงบรรจุอาหาร ถุงซิปปิ้ง ถุงขยะ เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากถุงพลาสติกมีราคาถูก น้ำหนักเบา มีความแข็งแรงเพียงพอที่จะรับน้ำหนักผลิตภัณฑ์ และใช้งานสะดวก (ไม่ต้องล้าง ส่วนใหญ่ใช้แล้วทิ้ง) นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์พลาสติกยังคงไม่แตกเมื่อเปรียบเทียบกับบรรจุภัณฑ์ประเภทแก้ว ไม่เป็นสนิมเมื่อเปรียบเทียบกับบรรจุภัณฑ์ประเภทโลหะ และแทบไม่ดูดซับน้ำหรือความชื้นเมื่อเปรียบเทียบกับบรรจุภัณฑ์ประเภทกระดาษ การผลิต ถุงพลาสติกสามารถทำได้โดยกระบวนการอัดรีดฟิล์มเป่า (blown film extrusion) พลาสติกที่นิยมนำมาเป่าเป็นฟิล์มเพื่อผลิตเป็นถุง ได้แก่ พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) และพอลิพรอพิลีน (polypropylene, PP) ซึ่งสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ที่มี แหล่งกำเนิดมาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมที่นับวันมีปริมาณลดลงเรื่อยๆ และกำลังจะหมดไป นอกจากนี้พลาสติกทั่วไปดังกล่าวยังไม่สามารถแตกสลายได้โดยจุลชีพในธรรมชาติ ส่งผลให้เกิดการตกค้างของขยะพลาสติกในสภาวะแวดล้อมภายหลังเสร็จสิ้นการใช้งาน การกำจัดขยะพลาสติกเหล่านี้ โดยการเผาหรือฝังกลบอาจก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศและการปนเปื้อนของแหล่งน้ำใต้ดิน ซึ่งนำไปสู่ภาวะโลกร้อนที่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

การแทนที่หรือทดแทนพลาสติกทั่วไปด้วยพลาสติกชีวฐาน (bio-based plastics) หรือพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastics) นับว่าเป็นทางเลือกหนึ่งที่มีศักยภาพในการแก้ไขปัญหาสิ่งแวดล้อมข้างต้น พลาสติกชีวฐานและพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพส่วนใหญ่สามารถแตกสลายได้เองในธรรมชาติ ไม่ก่อให้เกิดการตกค้างของขยะพลาสติกภายหลังเสร็จสิ้นการใช้งาน และปลอดภัยต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม พลาสติกชีวฐานเป็นพลาสติกที่มาจากสิ่งมีชีวิต เช่น พืชและสัตว์ ซึ่งเป็นวัตถุดิบหมุนเวียนหรือสามารถทำใหม่ทดแทนได้ พลาสติกชีวฐานสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มหลัก คือ (i) กลุ่มที่มาจากพืชและสัตว์โดยตรง เช่น เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (thermoplastic starch, TPS) และพลาสติกจากโปรตีน เป็นต้น (ii) กลุ่มที่มาจากสารสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ที่ได้จากกระบวนการหมักวัตถุดิบที่มีแป้งและน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) และ (iii) กลุ่มที่สังเคราะห์ได้โดยตรงจากแบคทีเรีย เช่น พอลิไฮดรอกซีอัลคานอยด์ (polyhydroxy alkanoyates, PHAs) สำหรับพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพนั้นอาจมาจากสิ่งมีชีวิต (พลาสติกชีวฐาน) หรือมาจากการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ฐานปิโตรเลียม โดยพลาสติกสังเคราะห์กลุ่มหลังต้องสามารถแตกสลายได้ทางชีวภาพ ตัวอย่างของพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพที่มาจากสารสังเคราะห์ เช่น พอลิบิวทิลีนอะดิเปต-โค-เทเรฟทาเรท (polybutylene adipate-co-terephthalate, PBAT) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (polybutylene succinate, PBS) เป็นต้น ปัจจุบันประเทศที่เป็นผู้นำด้านการผลิตและส่งออกเม็ดพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพยังมีน้อย ผนวกกับกำลังการผลิตพลาสติกดังกล่าวต่ำ ส่งผลให้ราคาต่อกิโลกรัมของเม็ดพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพค่อนข้างสูง (100-300 บาท) เมื่อเปรียบเทียบกับเม็ดพลาสติกสังเคราะห์ฐานปิโตรเลียม (40-60 บาท)

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีความหลากหลายของพืชเศรษฐกิจ เช่น ข้าว ข้าวโพด มันสำปะหลัง และถั่วต่างๆ ถึงแม้ว่าพืชดังกล่าวมีปริมาณมากพอที่จะส่งออกและสร้างรายได้ให้กับประเทศ แต่การพัฒนาหรือการแปรรูปพืชหรือองค์ประกอบของพืชเหล่านั้นก่อนการส่งออกจะช่วยกระตุ้นเศรษฐกิจและส่งเสริมการสร้างเทคโนโลยีของประเทศ แป้งเป็นองค์ประกอบหลักในพืชเศรษฐกิจหลายชนิดและเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช สตาร์ชเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในเม็ดแป้งและประกอบด้วยพอลิเมอร์ 2 ชนิด คือ แอมิโลสและแอมิโลเพคติน แอมิโลสมีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรงประกอบด้วยกลูโคสเรียงต่อกันด้วยพันธะ 1,4-กลูโคซิดิก (glucosidic bond) ส่วนแอมิโลเพคตินเป็นพอลิเมอร์สายโซ่กึ่งที่มีโครงสร้างหลักเป็นกลูโคสเรียงต่อกันด้วยพันธะ 1,4-กลูโคซิดิก และจุดเชื่อมกึ่งเป็นพันธะ 1,6-กลูโคซิดิก สตาร์ชแต่ละชนิดมีปริมาณแอมิโลสและแอมิโลเพคตินแตกต่างกัน ส่งผลให้มีสมบัติแตกต่างกันด้วย จากการสืบค้นเอกสารที่ผ่านมาพบว่ามีรายงานเกี่ยวกับการผลิตเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจากสตาร์ชหลายชนิด เช่น ข้าวโพด (Lai et al., 2006; Magalhães and Andrade, 2009; Zullo and Iannace, 2009) มันฝรั่ง (Thunwall et al., 2008; Lai et al., 2006; Zullo and Iannace, 2009) มันสำปะหลัง (Teixeira et al. 2005; Teixeira et al. 2007) ข้าวสาลี (Averous et al. 2001; Huneault and Li, 2007; Graaf et al. 2003; Ma et al., 2005; Zullo and Iannace, 2009) ข้าว (Huneault and Li, 2007; Yew et al., 2009) และถั่ว (Huneault and Li, 2007; Graaf et al. 2003) เป็นต้น เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชสามารถผลิตจากสตาร์ชธรรมชาติหรือสตาร์ชดัดแปร โดยใช้กระบวนการและสภาวะในการผลิตที่แตกต่างกันไป ในปี 1999 คณะวิจัยของ Forsell ได้ผลิตแผ่นเทอร์โมพลาสติกจากสตาร์ชข้าวบาร์เลย์และสตาร์ชข้าวโอ๊ต โดยกระบวนการผลิตประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการผลิตเม็ดพลาสติกโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder) และใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ ในอัตราส่วน 30% โดยน้ำหนักของสตาร์ช และขั้นตอนที่ 2 คือการขึ้นรูปแผ่นด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single-screw extruder) อุณหภูมิของบาร์เรลทั้ง 2 ขั้นตอนเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิของหน้าแปลนแบบ slit die เท่ากับ 120 องศาเซลเซียส แผ่นที่ได้มีความหนาในช่วง 300-700 ไมโครเมตร และเมื่อปรับความชื้นของแผ่นเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ได้ที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส นาน 1 สัปดาห์ ก่อนการทดสอบ พบว่าแผ่นเทอร์โมพลาสติกจากสตาร์ชข้าวบาร์เลย์และสตาร์ชข้าวโอ๊ต มีความชื้นร้อยละ 11 มีอุณหภูมิการเปลี่ยนจากสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) เท่ากับ 0 องศาเซลเซียส มีค่าความต้านทานแรงดึงขาดเท่ากับ 1 MPa และค่าร้อยละการยืดเท่ากับ 130 ต่อมาในปี 2003 คณะวิจัยของ Graaf ได้ผลิตพลาสติกชีวฐานจากสตาร์ช 4 ชนิด ได้แก่ ข้าวโพดข้าวเหนียว ข้าวสาลี มันฝรั่ง และถั่ว โดยใช้กลีเซอรอลและน้ำเป็นพลาสติกไซเซอร์ เม็ดพลาสติกถูกผลิตโดยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ชนิดสกรูหมุนในทิศทางเดียวกันและมีอินเทอร์เมชเต็ม (co-rotation fully intermeshing twin-screw extruder) สภาวะที่ใช้ในการผลิตเม็ดพลาสติกคือ อัตราเร็วในการหมุนของสกรูเท่ากับ 100 รอบต่อนาที อุณหภูมิของบาร์เรลอยู่ในช่วง 45-150 องศาเซลเซียส และเส้นผ่านศูนย์กลางของหน้าแปลนเท่ากับ 3 มิลลิเมตร จากนั้นนำเม็ดพลาสติกที่ได้ไปฉีดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานที่มีรูปร่างคัมเบลล์ โดยกระบวนการฉีดเข้าแม่พิมพ์ (injection molding) ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ปรากฏว่าตัวอย่างพลาสติกชีวฐานมีอุณหภูมิ T_g ประมาณ 75-158 องศาเซลเซียส และมีค่าความต้านทานแรงดึงขาดอยู่ในช่วง 2-42 MPa และเปอร์เซ็นต์การยืดตัวสูงสุดอยู่ในช่วง 6-80 ทั้งนี้สมบัติทางความร้อนและสมบัติทางกลดังกล่าวขึ้นกับชนิดของสตาร์ชและปริมาณพลาสติกไซเซอร์ ใน

ปี 2006 Jiang และคณะได้ผลิตเทอร์โมพลาสติกสตาบิลจากสารผสมสตาบิลไขมันสำหรับหลังตัดแปรรูปแบบอะเซทิลเลชัน (acetylation) กับกลีเซอรอลปริมาณ 50% โดยน้ำหนักของสตาบิล จากนั้นเติมพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH, 38% ethylene) ปริมาณ 0-75% โดยน้ำหนักของสตาบิล และผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้เครื่องผสมที่มีความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 900 rpm นาน 10 นาที ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แล้วนำไปขึ้นรูปโดยการอัดแบบร้อน (hot press) และตัดเป็นชิ้นงานที่มีรูปร่างตามแบบที่ต้องการ ก่อนนำไปทดสอบสมบัติทางกล ค่าความต้านทานแรงดึงขาดและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวของพลาสติกผสมอยู่ในช่วง 4-18 MPa และ 50-70 ตามลำดับ ต่อมาคณะวิจัยของ Leblanc (2008) ได้ผลิตเม็ดและแผ่นพลาสติกจากสตาบิลและแป้งข้าวสาลี (wheat flour) ที่มีโปรตีนปริมาณไม่เกิน 12% กระบวนการผลิตเริ่มจากการผสมแป้งข้าวสาลีหรือสตาบิลข้าวสาลีปริมาณ 68.2% กับพลาสติกไฮเซอรอลปริมาณ 21.8% (ประกอบด้วยกลีเซอรอลปริมาณ 58.7% และน้ำปริมาณ 41.3%) ซอร์บิทอลปริมาณ 7.2% ซิลิเซียไดออกไซด์ (silicium dioxide) ปริมาณ 1% และแมกนีเซียมสเตียเรต (magnesium stearate) ปริมาณ 1.8% ในเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว ที่ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 40 rpm และอุณหภูมิเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส จากนั้นนำเม็ดพลาสติกที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปเป็นแผ่น โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยวและสภาวะที่ใช้ในการขึ้นรูปเช่นเดียวกับขั้นตอนการผลิตเม็ดพลาสติก แต่ใช้หัวตายเป็นแบบ slit die แผ่นพลาสติกที่ขึ้นรูปได้จากสตาบิล (ตัวอย่าง A) และจากแป้งข้าวสาลี (ตัวอย่าง B) ถูกนำไปเก็บที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ 75% เป็นเวลา 1 สัปดาห์ ที่อุณหภูมิห้อง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติทางกล และพบว่าแผ่นพลาสติกมีค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดอยู่ในช่วง 3.2-3.6 MPa และเปอร์เซ็นต์การดึงยืดสูงสุดอยู่ในช่วง 17-28 โดยตัวอย่าง B มีสมบัติทางกลดีกว่าตัวอย่าง A อย่างมีนัยสำคัญ ในปีเดียวกัน Thunwall และคณะได้ผลิตฟิล์มพลาสติกที่ขึ้นรูปจากสตาบิลไขมันฝรั่งเศสธรรมชาติและสตาบิลไขมันฝรั่งเศสตัดแปรรูปจาก 2 ปฏิกิริยา (ไฮดรอกซีโพรพิลเลชัน (hydroxypropylation) และออกซิเดชัน (oxidation)) ที่อัตราส่วนแตกต่างกัน โดยมีกลีเซอรอลและความชื้นในสตาบิลทำหน้าที่เป็นพลาสติกไฮเซอรอล อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสตาบิล (ธรรมชาติและตัดแปรรูป): กลีเซอรอล: น้ำที่ใช้เท่ากับ 100: ประมาณ 15-45 : ประมาณ 7-13 เม็ดพลาสติกเตรียมโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบ สกรูเดี่ยว ที่อุณหภูมิประมาณ 90 องศาเซลเซียส จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มโดยกระบวนการเป่าฟิล์ม โดยเครื่องอัดรีดต่อกับหัวตายแบบ film blowing และ blowing tower และอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการผลิตฟิล์มอยู่ในช่วง 90-120 องศาเซลเซียส ฟิล์มที่ได้มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวก่อนขาดประมาณ 7.8-11 GPa และ 7-10 ตามลำดับ ทั้งนี้ขึ้นกับทิศทางการดึงทดสอบฟิล์ม ฟิล์มที่มีทิศทางการดึงทดสอบเดียวกันกับทิศทางการดึงม้วนจะให้ค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดสูงกว่า แต่ให้เปอร์เซ็นต์การยืดตัวก่อนขาดต่ำกว่าฟิล์มที่มีทิศทางการดึงทดสอบเดียวกันกับทิศทางการเป่า

เทอร์โมพลาสติกสตาบิลสามารถผลิตได้จากสตาบิลธรรมชาติและสตาบิลตัดแปรรูป โดยใช้กระบวนการและสภาวะในการผลิตที่แตกต่างกันไป นอกจากนี้ยังสามารถขึ้นรูปได้โดยกระบวนการเดียวกันกับพลาสติกทั่วไป เช่น กระบวนการอัดรีด (Wang et al., 2000) กระบวนการฉีดเข้าแม่พิมพ์ (Janssen and Moscicki, 2006; Mondragón et al., 2009; Bi and Kovacs, 2007) กระบวนการเทอร์โมฟอร์ม (Avérous et al., 2001) และกระบวนการเป่าฟิล์ม (Thunwall et al., 2008; Zullo and Iannace, 2009) ถึงแม้ว่าเทอร์โมพลาสติกสตาบิลสามารถเป่าขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ แต่การใช้งานของฟิล์มพลาสติกชนิดนี้ยังคงจำกัด ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไม่เสถียรในสิ่งแวดล้อม กล่าวคือ ดูดซับความชื้น/ไอน้ำค่อนข้างสูง ส่งผลให้สมบัติ

เชิงกลด้อยลงตามลำดับ การผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรลกับพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพชนิดอื่นที่มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงกว่าหรือมีความไม่ชอบน้ำมากกว่า (เช่น PLA และ PBAT) เป็นวิธีการหนึ่งที่จะทำให้ได้วัสดุที่สามารถแตกสลายทางชีวภาพได้อย่างสมบูรณ์และส่งเสริมการใช้งานอย่างเป็นรูปธรรมของฟิล์มฐานเทอร์โมพลาสติกสตาโรล นอกจากนี้การผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรลกับพลาสติกชนิดอื่นดังกล่าวยังช่วยปรับปรุงสมบัติการแตกสลายได้ทางชีวภาพและลดต้นทุนการผลิตของผลิตภัณฑ์พลาสติกชนิดนั้นอีกด้วย อย่างไรก็ตามการศึกษาการขึ้นรูปฟิล์มเป่าของเทอร์โมพลาสติกสตาโรลล้วนเป็นงานวิจัยที่ทำหายและจำเป็นอย่างยิ่ง เพื่อให้เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุลของสตาโรลและความสามารถในการขึ้นรูปฟิล์มเป่ารวมทั้งสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาโรล ซึ่งสามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการพัฒนาวัสดุผสมฐานเทอร์โมพลาสติกสตาโรลต่อไป ในโครงการวิจัยนี้คณะผู้วิจัยต้องการแทนที่เทอร์โมพลาสติกสตาโรลด้วยพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพชนิดอื่นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เพื่อให้ได้ฟิล์มเป่าฐานเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่มีราคาแข่งขันกันได้และมีสมบัติเทียบเท่ากับฟิล์มเป่าของพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพเชิงพาณิชย์

ในช่วง 5 ปีที่ผ่านมาพบว่ามีการรายงานเกี่ยวกับการผลิตฟิล์มเป่าจากเทอร์โมพลาสติกสตาโรล ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมีดังนี้ ในปี 2008 คณะวิจัยของ Thunwall ได้เตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาโรลจากสตาโรลไขมันฝรั่ง 2 ชนิด คือ ชนิดดั้งเดิม (native starch) และชนิดดัดแปรจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาไฮดรอกซีโพรพิเลชัน และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการเป่าฟิล์มของเทอร์โมพลาสติกสตาโรล เช่น สภาวะของกระบวนการ ปริมาณกลีเซอรอลและความชื้น คณะวิจัยรายงานว่าเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่เตรียมจากสตาโรลดัดแปรสามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้อย่างน่าพอใจ ในขณะที่การเป่าฟิล์มของสตาโรลดั้งเดิมเป็นไปได้อย่างยากกว่าอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากพื้นผิวของฟิล์มมีลักษณะเหนอะและเหนียว (sticky and tenacity) และเป็นฟองอากาศ (foaming) ในปีเดียวกัน Altskar และคณะ (2008) ได้ศึกษาผลของกระบวนการผลิตฟิล์มต่อโครงสร้างโมเลกุลและสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่เตรียมจากการผสมสตาโรลไขมันฝรั่งไฮดรอกซีโพรพิเลตและออกซิไดซ์ (hydroxypropylated and oxidized potato starch) กับกลีเซอรอล ในเครื่องอัดรีด (Buss co-kneading extruder) ปริมาณกลีเซอรอลที่ใช้เท่ากับ 22 ส่วนต่อสตาโรล 100 ส่วน (น้ำหนักแห้ง) อุณหภูมิในส่วนของบาร์เรลและตายเท่ากับ 90 °C และความเร็วยกของสกรูเท่ากับ 24 rpm เทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่เตรียมได้ถูกขึ้นรูปเป็นฟิล์ม /แผ่น โดยกระบวนการที่แตกต่างกัน 3 กระบวนการ คือ การหล่อขึ้นรูป การอัดขึ้นรูป และการเป่าฟิล์ม กระบวนการเป่าฟิล์มทำโดยใช้เครื่องบราเวนเดอร์ที่ประกอบด้วยส่วนควบคุมอุณหภูมิ 3 ส่วน สกรูมีอัตราส่วนกำลังอัด (compression ratio) เท่ากับ 4:1 ตายมีขนาด 24 มิลลิเมตร และประกอบด้วย film blowing tower ซึ่งมี calendaring nip และ take up rolls อุณหภูมิตลอดทั้งบาร์เรลเท่ากับ 90/120/115/95 องศาเซลเซียส (จากส่วนบ้อนถึงตาย) และความเร็วยกของสกรูเท่ากับ 30 rpm ความหนาของฟิล์มที่ผลิตได้อยู่ในช่วง 0.17-0.22 มิลลิเมตร คณะวิจัยรายงานว่าโมเลกุลแอมิโลเพคตินและแอมิโลสเสื่อมสลาย (degradation) เมื่อเตรียมฟิล์มโดยกระบวนการอัดขึ้นรูปและการเป่าฟิล์ม เนื่องจากการใช้ความร้อน ในขณะที่ฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการหล่อมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าวิธีการอัดขึ้นรูปและการเป่าฟิล์ม ต่อมาในปี 2009 Zullo และ Iannace ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มแตกสลายได้ทางชีวภาพจากเทอร์โมพลาสติกสตาโรล จำนวน 10 สูตร โดยมีการผันแปรชนิดของสตาโรล (ข้าวโพด มันฝรั่ง และข้าวสาลี) และพลาสติกไฮเซอร (กลีเซอรอล ยูเรีย และฟอร์มามาไมด์) เพื่อหาการรวมกันขององค์ประกอบ

(combination) ที่เหมาะสม พิล์มที่เตรียมจากการรวมกันของสตาร์ชแอมิโลสสูง (> 51%) และพลาสติไซเซอร์ผสมของยูเรีย/ฟอร์มามิโดมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันและมีความหนาประมาณ 50 μm กระบวนการเป่าฟิล์มสูตรดังกล่าวสามารถทำได้ง่าย เนื่องจากวัสดุมีความหนืดในการดึงยืด (elongational viscosity) ดี มีความสามารถในการเสียรูปขณะหลอม (deformability of the melt) สูง และมีพฤติกรรม strain-hardening ในปี 2012 คณะวิจัยของ Moscicki ได้เตรียมเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชหลากหลายสูตรจากสตาร์ชมันฝรั่งผสมกับกลีเซอรอลโดยกระบวนการ extrusion-cooking จากนั้นนำไปขึ้นรูปโดยเทคนิคการเป่าฟิล์มและการฉีดเข้าแม่พิมพ์ คณะวิจัยรายงานว่าสมบัติของเทอร์โมพลาสติก สตาร์ชขึ้นอยู่กับปริมาณกลีเซอรอลที่ใช้ ปริมาณกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้นช่วยให้กระบวนการหลอมเกิดได้ง่ายขึ้น การเติมน้ำและกลีเซอรอลช่วยลดค่าความเค้นเฉือน (shear stress) ของระบบ นอกจากนี้การเป่าฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจากสตาร์ชมันฝรั่งยังมีความเป็นไปได้ และมี ประสิทธิภาพมากขึ้นเมื่อตัดแปรรองเครื่องอัดรีดพลาสติกเล็กน้อยและใช้สภาวะในการขึ้นรูปที่เหมาะสม ผลการทดลองสมบัติเชิงกลแสดงให้เห็นว่าพารามิเตอร์ของกระบวนการอัดรีดชนิดและปริมาณพลาสติไซเซอร์ และสภาวะในการเป่ามีอิทธิพลต่อความแข็งแรงและการยืดของฟิล์มค่อนข้างมาก พิล์มที่เตรียมจากของผสมที่มีกลีเซอรอลปริมาณ 22% ที่อุณหภูมิช่วง 110-140 องศาเซลเซียส และใช้ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 90 รอบต่อนาที แสดงสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด อย่างไรก็ตามคณะวิจัยรายงานว่าสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ได้ยังไม่น่าพอใจนัก และควรมีการพัฒนาต่อไปโดยกา รเติมอิมัลซิไฟเออร์จำพวกอัลกอฮอล์ และ /หรือ สารที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรง เช่น เส้นใยเซลลูโลส เมื่อเร็ว ๆ นี้ คณะวิจัยของ Rodriguez-Castellanos (2013) ได้รายงานผลของพารามิเตอร์ของกระบวนการต่อสมบัติเชิงหน้าที่ของฟิล์มอัดรีด (extruded film) และฟิล์มท่อ (tubular film) คณะวิจัยเตรียมฟิล์มอัดรีดและฟิล์มท่อจำนวน 4 สูตรจากสตาร์ชข้าวฟ่าง (sorghum starch) กลีเซอรอล และสารสกัด *Yucca Schidigera* และพบว่าฟิล์มสูตรที่ประกอบด้วยสตาร์ชข้าวฟ่างปริมาณ 78.5% กลีเซอรอลปริมาณ 20% สารสกัด *Yucca Schidigera* ปริมาณ 1.5% และความชื้น ปริมาณ 20% แสดงสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด และถูกเลือกเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิบารเรลล์และความเร็วรอบของสกรูในระหว่างการขึ้นรูปฟิล์มท่อ การเพิ่มความเร็วยังส่งผลให้ฟิล์มแตกเป็นชิ้นเล็กได้ง่ายขึ้น และแสดงค่าการดึงยืด ณ จุดขาดและค่าการต้านทานแรงดึงลดลง ในปีเดียวกัน Lopez และคณะ (2013) ได้รายงานการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจากของผสมของสตาร์ชข้าวโพดดั้งเดิม (native corn starch) และสตาร์ชข้าวโพดอะซิทิเลต (acetylated corn starch) กับกลีเซอรอลโดยกระบวนการอัดรีดและการเป่า ปริมาณความชื้นของวัสดุผสมและเม็ดเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณกลีเซอรอล ฟิล์มที่ได้มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน พื้นผิวขรุขระ และค่อนข้างเหนียวเหนอะ ผลจากการทดสอบสมบัติเชิงกลแสดงให้เห็นว่าฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชสามารถใช้เป็นวัสดุบรรจุอาหารได้ เนื่องจากฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชทนทานพอที่จะปกป้องผลิตภัณฑ์ และมีความยืดหยุ่น การเติมสตาร์ชอะซิทิเลตลงในสูตรฟิล์มช่วยเพิ่มความคงทนและลดการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มแม้ว่าระดับการตัดแปรรองโครงสร้างของสตาร์ชอะซิทิเลตจะต่ำ การเก็บฟิล์มภายใต้สภาวะควบคุมส่งผลให้ความแข็งแรงของฟิล์มเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความยืดหยุ่นและการซึมผ่านไอน้ำลดลง นอกจากนี้ในระหว่างการเก็บยังพบการเคลื่อนย้าย (migration) ของพลาสติไซเซอร์อีกด้วย ฟิล์มมีความเสถียรเมื่อค่า $a_w \leq 0.7$ และยอมให้ก๊าซบางชนิดผ่านได้ ดังนั้นฟิล์มที่เตรียมได้จึงเหมาะสำหรับการบรรจุผลิตภัณฑ์ที่เสื่อมเสียโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือเหมาะสำหรับการควบคุมอัตราการหายใจของผักสด

บทที่ 3 วิธีวิจัย

3.1 Preparation of thermoplastic starch/chitosan-based materials by extrusion

Chitosan solution (w/v) was prepared by dissolving chitosan flakes (0.5, 1, 1.5, 2 part(s) per hundred parts of starch (phs)) in an aqueous acetic acid solution (1% v/v, 100 mL) with supporting of magnetic stirrer at 550 rpm until the dissolution was completed, which typically taking about 48 h at ambient temperature.

Starch, glycerol (35 phs) and chitosan solution were thoroughly mixed by stirring at ambient temperature for 15 min. The slurry was then poured into a plastic tray with 1.5 cm-height volume and stored in a hot air oven at 65 °C for 18 h to get solid material. After that, it was ground into powder with a moisture content approximately of 20-22%, then blended in a twin-screw extruder (L/D = 40, screw diameter = 20 mm, LTE-20-40, Labtech Engineering Co., Ltd., Thailand) using a barrel temperature profile of hopper/90/95/105/110/115/120/120/120/120/125 °C/die and screw speed of 170 rpm. The extrudates were cut into pellets with a pelletizer to have a length of 2 mm. Four formulations of thermoplastic starch/chitosan compounds, i.e. TPS/CTS0.5, TPS/CTS1, TPS/CTS1.5 and TPS/CTS2 representing thermoplastic starch containing chitosan with a content of 0.5, 1, 1.5 and 2 phs, respectively, were obtained. TPS without addition of chitosan was also prepared and used as a control.

3.2 Preparation of thermoplastic starch/chitosan-based films by blown film extrusion

The obtained pellets were blown into a film by using a single-screw extruder (L/D = 30, screw diameter = 25 mm, LE-25-30/C, Labtech Engineering Co., Ltd., Thailand) with a film-blowing attachment (LF-400, Labtech Engineering Co., Ltd., Thailand), and four controlled temperature zones connected to a ring-shaped die. The barrel temperature profile was maintained at: feed inlet/130/140/140/140 °C/die and the die temperature was set at 150/150 °C. Screw speed and nip roll speed were adjusted to be 35–45 rpm and 3 rpm, respectively. The control film was prepared using the same method, but without adding chitosan. The obtained films were stored inside the zip lock PE bags containing silica gel at ambient temperature (42 ± 2 %RH) to avoid moisture absorption.

3.3 Characterization and properties testing of thermoplastic starch/chitosan-based materials and films

3.3.1 Melt flow index measurement

Melt flow index (MFI) of the samples was measured according to ASTM 1238-10 with a slight modification. The measurement was performed using an MFI-203 (Custom Scientific, USA) at 190 °C with a load cell of 3.2 kg, a time interval of 6 min and a preheating time of 7 min. MFI was measured in triplicate and reported as a mean \pm SD in g/10 min.

3.3.2 Morphology study by Scanning Electron Microscopy (SEM)

The sample films were placed on the stub using a two-sided carbon tape and then coated with a thin layer of gold. Morphology of the films was observed using a JSM-6610lv (JEOL, USA) at an accelerating voltage of 20 kV.

3.3.3 Crystal type and crystallinity determination by X-ray Diffraction analysis (XRD)

X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were analyzed by a JEOL JDX-3530 X-ray diffractometer (JEOL, Japan). Sample was scanned at the diffraction angel (2θ) of 5–40° using a scan rate of 0.02°/sec.

3.3.4 Thermal properties by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)

TGA themogram was obtained using a STA PT1000TG (Linseis, Germany), with a TA evaluation software. Sample (15–25 mg) was put in a crucible and then heated up from 25 °C to 600 °C under nitrogen atmosphere using a N₂ flow rate of 4 L/h and a heating rate of 20 °C/min.

Differential scanning calorimetric (DSC) analysis was carried out using a DSC822e differential scanning calorimeter (Mettler Toledo, Switzerland). Sample (10–15 mg) was packed in an aluminum pan and then sealed up a lid. The DSC analysis was accomplished under nitrogen atmosphere with a N₂ flow rate of 50 mL/min. The first heating scan was performed from 0 °C to 250 °C with a heating rate of 5 °C/min, then cooled down to 0 °C with a cooling rate of 5 °C/min, followed by heating up again from 0 °C to 250 °C with a heating rate of 5 °C/min.

3.3.5 Tensile testing

Tensile properties of the sample films were tested using a 5965 universal testing machine (Instron, USA) according to the standard method D882-12 (ASTM, 2012) with a

modified storage conditions. Samples were cut into rectangular shape with a dimension of 3 cm × 15 cm and then conditioned at ambient temperature with % RH of 62 ± 2 and 42 ± 2 for at least two days prior to test. Five specimens were tested for each sample. Thickness of the sample films was measured by an ID-C112BS micrometer (Mitutoyo, Japan) with an accuracy of 0.0001 mm. The average thickness of each film was measured from 5 points of each specimen. Tensile strength (MPa), modulus of elasticity (MPa) and elongation at break (%) were recorded as a mean ± SD. The initial grip distance was set at 100 mm and the crosshead speed was 50 mm/min.

3.3.6 Water contact angle measurement

Water contact angle was measured by an OCA 15EC contact angle analyzer (DataPhysics Instruments GmbH, Germany) using an SCA 20 software to analyze the data. Sample film was cut into a rectangular shape (1 cm × 5 cm) and then immobilized on a stand. A drop of distilled water (3 μL) was placed on the film before measurement. Three repetitions were performed for each sample.

3.3.7 Determination of water vapor permeability

Water vapor transmission rate (WVTR) of the films was determined according to ASTM E96. Sample film was cut into circle shape with a diameter of 7.5 cm and then placed on the open mouth of a test cup, which has an inner diameter of 6.3 cm and contained dried desiccant (20 mL). The film was sealed to the cup using paraffin wax. The sample assemblies were weighed before placing in an incubator at 25 °C and 50% RH. Each sample was periodically taken out and weighed until its constant weight was obtained. Three specimens were tested for each sample. WVTR was determined as a slope of the linear portion of a plot of weight gained versus time (g/day) divided by the sample permeation area (m²). Steady state over time (slope) yielded a regression coefficient of 0.99 or greater. The water vapor permeability (WVP) was calculated from Eq. 3.1.

$$WVP = (WVTR \times L) / \Delta P \quad (3.1)$$

Where WVP is the water vapor permeability (g.mm/m².hr.atm), WVTR is the water vapor transmission rate through a film (g/m².hr), L is the mean film thickness (mm) and ΔP is the partial water vapor pressure difference between the two sides of the film (atm). The results were recorded as mean ± SD.

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

4.1 Thermoplastic starch/chitosan-based materials

Five formulations of thermoplastic starch (TPS)-based materials, i.e. TPS and TPS containing different contents of chitosan, which were 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 parts per hundred parts of starch (phs) coded as TPS/CTS0.5, TPS/CTS1, TPS/CTS1.5 and TPS/CTS2, respectively, were successfully prepared by plasticization with glycerol in a twin-screw extruder. The material became darker yellow by incorporating chitosan and also with increasing chitosan concentration.

4.2 Thermoplastic starch/chitosan-based films by blown film extrusion

Fig. 1 shows the appearance of TPS and TPS/CTS2 films. TPS film is semi-transparent (Fig. 1a), while TPS/CTS2 film is opaque (Fig. 1b).

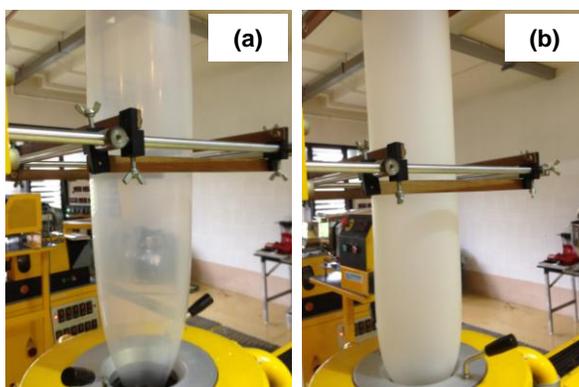


Fig. 1 Blown film extrusion of (a) TPS and (b) TPS/CTS2.

Color and transparency of packaging film are important in terms of general appearance, consumer acceptance and utilization. Fig. 2A shows that L^* value of TPS/CTS films was lower than that of TPS film and the L^* value of TPS/CTS films significantly decreased with increasing chitosan concentration. This result implied that the presence of chitosan caused the darker film. TPS film showed slightly increased a^* value and markedly increased b^* value when chitosan was incorporated. However, the film color still be in yellow-red shade since a^* and b^* values are positive. The values of a^* and b^* of TPS/CTS films tended to increase with increasing chitosan content. The results suggested that the films became more intense yellow.

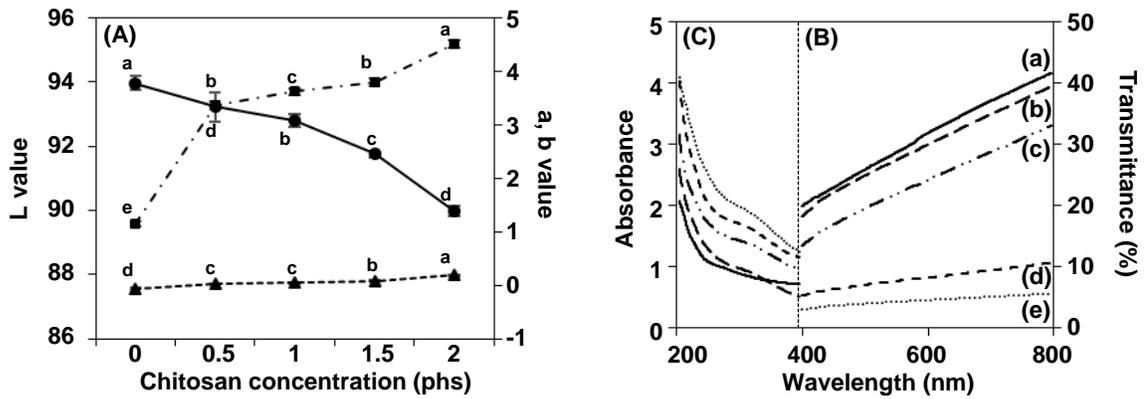


Fig. 2 (A) Color parameters: L* (●), a* (▲) and b* (■), (B) UV absorbance and (C) transparency of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2. For (A), the data is reported as mean \pm SD, $n = 3$. The different small letters indicate significant difference at $p < 0.05$ (Duncan's new multiple range test).

Transparency of the sample films was determined from the light transmission at selected wavelengths from 400 nm to 800 nm. The transmittance values of all samples increased with increasing wavelength (Fig. 2B). TPS/CTS films showed lower light transmittance values than TPS film, indicating that the films became more translucent or opaque by adding chitosan. The higher chitosan contents gave more opacity of the films. This might be explained by the highly dispersed chitosan in TPS/CTS matrix.

UV absorption of the sample films was measured at the wavelength ranged from 200 nm to 400 nm. TPS/CTS films showed higher UV absorption than TPS film and UV absorption of the TPS/CTS film increased with increasing chitosan content (Fig. 2C). The result suggested that chitosan could impart UV light protection to TPS film. This might be useful for the film to retard lipid oxidation induced by UV light. Bonilla *et al.* (2013a) also reported that PLA/CTS films showed higher absorbance in the wavelength range of 200-400 nm than naked PLA film suggesting better barrier to ultraviolet light.

4.3 Properties of thermoplastic starch/chitosan-based materials and films

4.3.1 Melt flow ability of thermoplastic starch/chitosan-based materials

The melt flow behavior at low shear force of TPS and TPS/CTS compounds was relevant to the value of melt flow index (MFI). High MFI value indicates good flow, small molecules and low melt viscosity.

MFI of TPS/CTS compounds was measured according to ASTM 1238-10; however it could not be determined using the load of 2.16 kg due to an extremely high melt viscosity. Therefore, the load cell of 3.2 kg was applied for this experiment. MFI value of TPS was about 1.32 g/10 min, while those of TPS/CTS compounds varied from 0.09 g/10 min to 0.81 g/10 min (Fig. 3). The result showed that melt flow ability of TPS decreased by incorporating chitosan. In addition, melt flow ability significantly decreased with increasing chitosan content, such as about three times for TPS/CTS1 as compared with TPS/CTS0.5. This result might come from the interaction between starch and chitosan molecules via hydrogen bond formation leading to decreased melt flow ability of the materials when chitosan content increased.

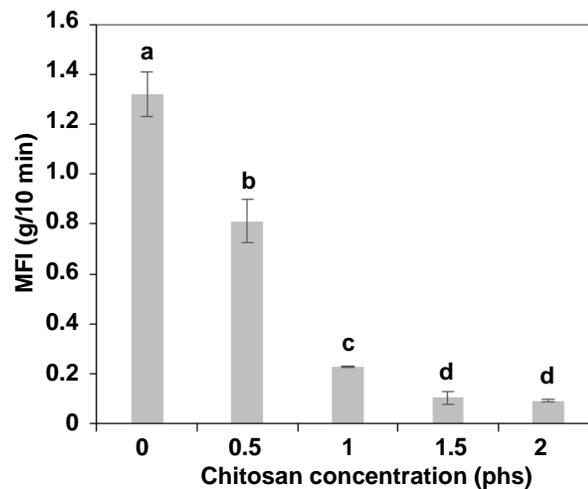


Fig. 3 Melt flow index of TPS and TPS/CTS compounds containing different chitosan concentrations. The data is reported as mean \pm SD, $n = 3$. The different small letters indicate significant difference at $p < 0.05$ (Duncan's new multiple range test).

4.3.2 Water contact angle of thermoplastic starch/chitosan-based films

Wettability and hydrophobic characteristics of the materials can be evaluated from the water contact angle. A lower water contact angle is generally observed for less hydrophobic materials or the materials with good water wettability. Water contact angle of the sample films was measured at various times for 1 minute. Water contact angle tended to decrease with increasing time (Fig. 4). TPS film showed water contact angle measured immediately after dropping of 50°, while TPS/CTS films gave higher water contact angles, i.e. in the range of 52 °–78°. This implied that incorporation of chitosan decreased water wettability of the TPS film or improved its hydrophobicity. This result is corresponding to

that of Bangyekan *et al.* (2006); they reported that the hydrophobicity of chitosan due to the presence of hydrophobic acetyl groups played an important role in hindering the transportation of water vapor of chitosan-coated cassava starch films. In addition, water contact angle of TPS/CTS films increased with increasing chitosan concentration (Fig. 4). The increase in water contact angle of the films containing chitosan might be a result of the reduction of free hydroxyl group contents due to the hydrogen bond formation between starch and chitosan. Vásconez *et al.* (2009) also reported that hydrogen bond interactions between tapioca starch and chitosan in the chitosan/tapioca starch based edible film and coating reduced the availability of the hydrophilic groups and diminished their interaction with water molecules. This water contact angle information supported the WVP results; water was more difficult to access the surfaces of TPS/CTS films compared with that of TPS film.

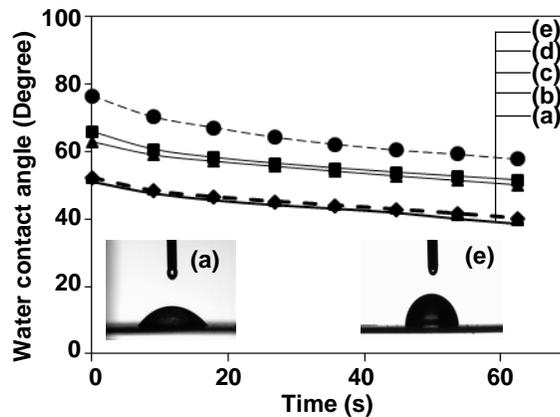


Fig. 4 Water contact angle of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2. The data is reported as mean \pm SD, $n = 3$. The different small letters indicate significant difference at $p < 0.05$ (Duncan's new multiple range test).

4.3.3 Water vapor permeability of thermoplastic starch/chitosan-based films

Water vapor permeability (WVP) of sample films was determined by a cup method at 52 ± 2 %RH. WVP of TPS film was $36.8 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$, while those of TPS/CTS films were in the range of $24.1\text{--}30.5 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ (Fig. 5). WVP of TPS/CTS films decreased with increasing chitosan content. The result implied that addition of chitosan could improve water vapor barrier properties of the TPS film or in other words, chitosan could prevent the diffusion of water molecules to pass through the film. This might be explained by the intermolecular hydrogen bond formation between starch and chitosan molecules

leading to the dense film matrix. Pelissari *et al.* (2012) also revealed that water vapor permeability of thermoplastic starch/chitosan blown film decreased with increasing chitosan content because of the increased number of interaction between starch molecules and chitosan. Another reason might be related to the formation of thin chitosan layer on the outer film surface, which imparted more hydrophobicity to the films due to the presence of hydrophobic acetyl group (Bangyekan *et al.*, 2006; Vásconez *et al.*, 2009).

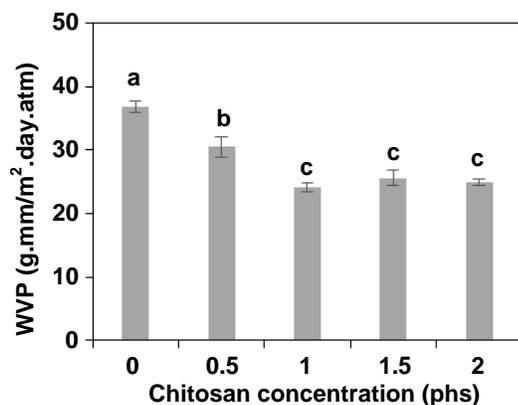


Fig. 5 (A) Water vapor permeability of TPS and TPS/CTS films containing different chitosan concentrations. The data is reported as mean \pm SD, $n = 3$. The different small letters indicate significant difference at $p < 0.05$ (Duncan's new multiple range test).

4.3.4 Morphology of thermoplastic starch/chitosan-based films by Scanning Electron Microscopy (SEM)

Surface morphology of TPS and TPS/CTS films was investigated by SEM technique. TPS film exhibited smooth surface (Fig. 6a), while TPS/CTS films showed rough and porous surfaces (Fig. 6b-e). The addition of chitosan with a content of 0.5 phs hardly affected the surface morphology of TPS film (Fig. 6b); however the film surface morphology was significantly changed when chitosan with higher concentrations, i.e. 1-2 phs was incorporated (Fig. 6c-e). The surface roughness of the film containing chitosan with a content in the range of 1-2 phs decreased and the surface matrix became denser with smaller pore size when chitosan content increased. The rough surface of the TPS/CTS films might be a result of the surface coverage of the film with chitosan-rich phase layer since relatively small molecules of chitosan as compared with starch could move to the film surface during cooling down/solidification.

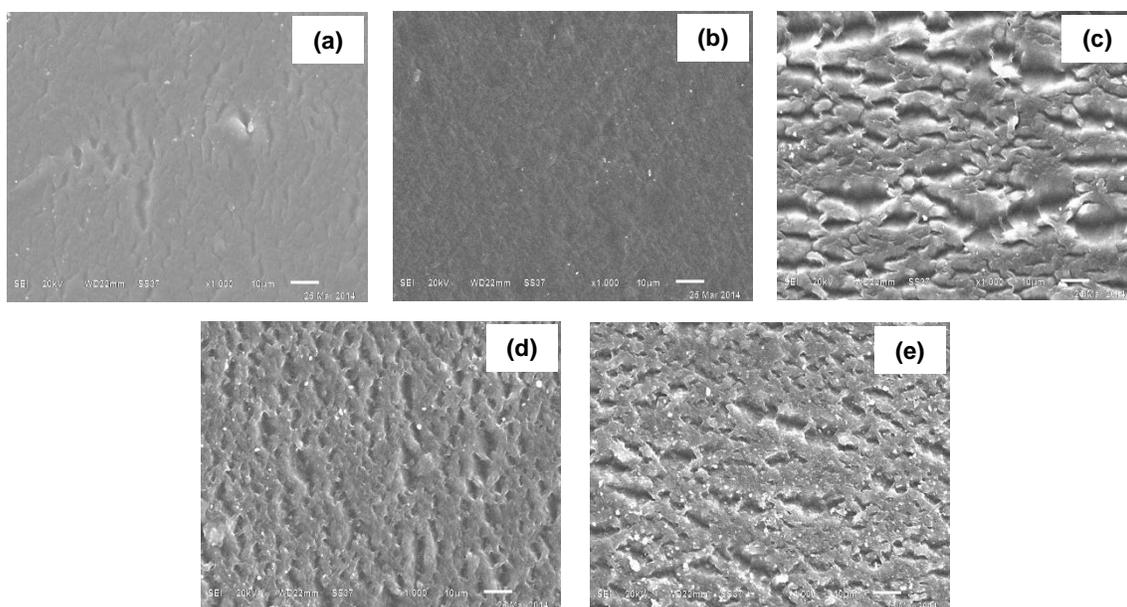


Fig. 6 SEM micrographs at film surface of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.

The morphology of sample films at the cross section after testing tensile properties was also observed by SEM. All films showed 2 layers (Fig. 7) after passing through the nip roll due to their surface stickiness. The thickness of the monolayer was in the range of 53-120 μm . TPS films showed thicker layer than TPS/CTS films. This result corresponded to the thickness measured by a thickness gage. It suggested that adding chitosan could enhance the blown film extrusion processability so that thinner films were achieved. The addition of chitosan did not show significant changes in the morphology at cross section of the TPS film (Fig. 7). It was probably due to the good interfacial adhesion between starch and chitosan as also reported by Bonilla *et al.* (2013b), who found that the inner structure of wheat starch-chitosan films was uniform suggesting a homogeneous blend.

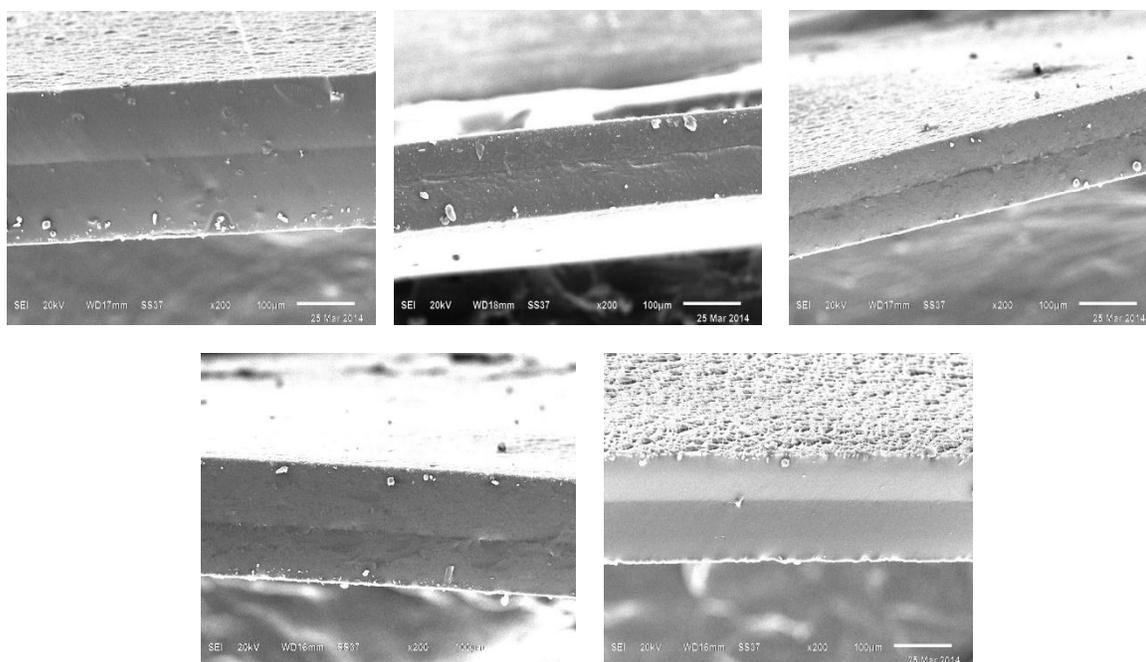


Fig. 7 SEM micrographs at cross section area after tensile testing of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.

4.3.5 Crystal type and crystallinity of starch in thermoplastic starch/chitosan-based films by X-ray Diffraction analysis (XRD)

Crystal type of starch in the film samples was analyzed by XRD technique. TPS film showed the characteristic diffraction peaks at 2θ of 13.1° , 18.2° , 19.6° and 24° (Fig. 8a). The peaks at 2θ of 13.1° and 19.6° were ascribed to V_H -type crystal formed by complexation of amylose and glycerol (Shi *et al.*, 2007), whereas the peaks at 2θ of 18° and 24° belonged to B-type crystal (Bangyekan *et al.*, 2006), which might take place during storage. A higher humidity or higher water uptake as well as higher temperature (particularly than T_g) speeds up the B-type crystal formation due to high mobility of the starch polymeric chains. Rindlav-Westling *et al.* (1998) revealed that an increased air humidity during film formation led to longer time contact with water and resulted in high mobility of the starch polymer chains, caused increased B-type crystallinity. V-type crystal bands became broader with increasing chitosan content, implying that the number of amylose-glycerol complexes decreased due to the limited amylose mobility, since it formed hydrogen bond interaction with chitosan. Zhong *et al.* (2011) also reported that kudzu starch-chitosan composite films had broad amorphous peak as compared with starch film, demonstrating

that the intermolecular interactions among the components limited the molecular chain segment movements and restrained the crystallization process.

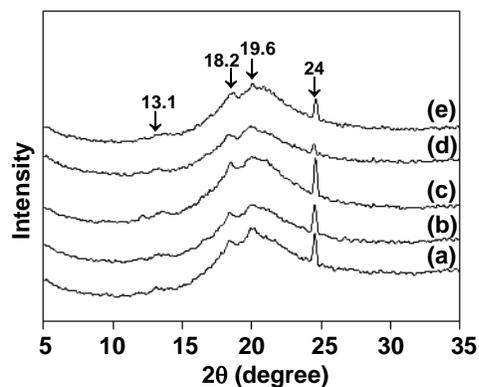


Fig. 8 XRD patterns of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.

4.3.6 Thermal properties of thermoplastic starch/chitosan-based films by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermal stability of TPS and TPS/CTS films was evaluated by TGA technique. TPS film illustrated clearly a three-step weight loss at the temperature ranges of 80-106 °C, 106–200 °C and 200-360 °C attributing to free water evaporation (Pelissari *et al.*, 2009), bound water and glycerol evaporation (Chen *et al.*, 2005), and starch decomposition (Pelissari *et al.*, 2009), respectively (Fig. 9Aa). However, TPS/CTS films exhibited two-step weight loss at the temperature ranges of 80-240 °C and 240-360 °C belonging to water and glycerol evaporation (Cyras *et al.*, 2008) as well as decomposition of starch and chitosan (Pelissari *et al.*, 2009), respectively (Fig. 9Ab-e). The weight reduction of the film decreased when chitosan was incorporated and it also decreased with increasing chitosan content. For example, total weight loss of TPS film at 250 °C was 20.9%, while those of TPS/CTS films were in the range of 10.6-15.9%. After decomposition (350 °C), the remained weight of TPS film was lowest while those of TPS/CTS films showed higher, implying that TPS/CTS films contained higher amount of inorganic substances. The above results implied that incorporation of chitosan could reduce water absorption and improve thermal stability of TPS film. This might be a result of the hydrogen bond formation between two polymers. However, decomposition temperature of TPS film hardly changed by adding chitosan, i.e. $T_d \approx 300$ °C (Fig. 9B).

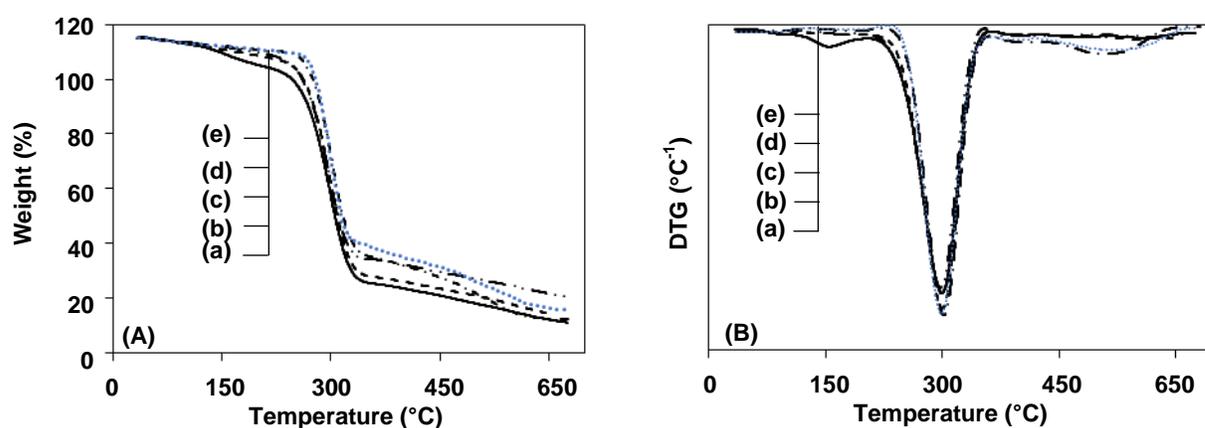


Fig. 9 (A) TGA and (B) DTG thermograms of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2.

Thermal properties of TPS and TPS/CTS films were also analyzed by DSC technique. The heating-cooling cycle was performed twice. From the first heating scan, TPS and TPS/CTS films showed endotherm transitions at the temperature range of 47.2-49.8 °C belonging to glass transition temperature (T_g) of starch, and endothermic peaks at the temperature range of 186-210 °C attributing to melting temperature (T_m) of starch crystal (Fig. 10A). The result suggested that starch existed in both TPS and TPS/CTS films was semi-crystalline polymer after passing through a twin screw extruder and storing at ambient temperature for a certain time. The crystallinity of starch was related to the formation of amylose-glycerol complexes (V-type crystal) (Hulleman *et al.*, 1996; Soest and Essers, 1997) and the assembly of six double helices of glucose residues with hexagonal unit cell containing 36 water molecules inside (B-type crystal) (Imberty and Perez, 1988), which is in agreement with the XRD result. In addition, the enthalpies (ΔH) or energy used to destroy those crystal structures were in the range of 47- 60 (J/g). However, the films possessed different thermal history after extrusion and also absorbed different content of moisture during storage; therefore the information from the first heating scan would not be used for comparison study in the present work.

The second heating scan was then performed and its information was compared. T_g of starch in TPS film was 53 °C, while those in TPS/CTS films were in the range of 54-72 °C (Fig. 10B). T_g of starch in the films increased with increasing chitosan content, implying that incorporating chitosan into TPS film caused difficulty in changing the state of starch in TPS from glassy to rubbery ones due to the hydrogen bond formation between starch and chitosan. This result showed the same trend as that obtained from DMTA. However, T_g

values obtained from DMTA technique were slightly lower than those derived from DSC technique. The T_g difference is expected in terms of how the structural relaxation of the material responds to thermal and mechanical stimuli. The lower T_g obtained from DMTA might be explained by the application of both heat and mechanical stress, whereas only heat was supplied in DSC measurement. Sakurai *et al.* (2000) reported that the increase of T_g of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends by increasing chitosan content resulted from a polymer miscibility at molecular level.

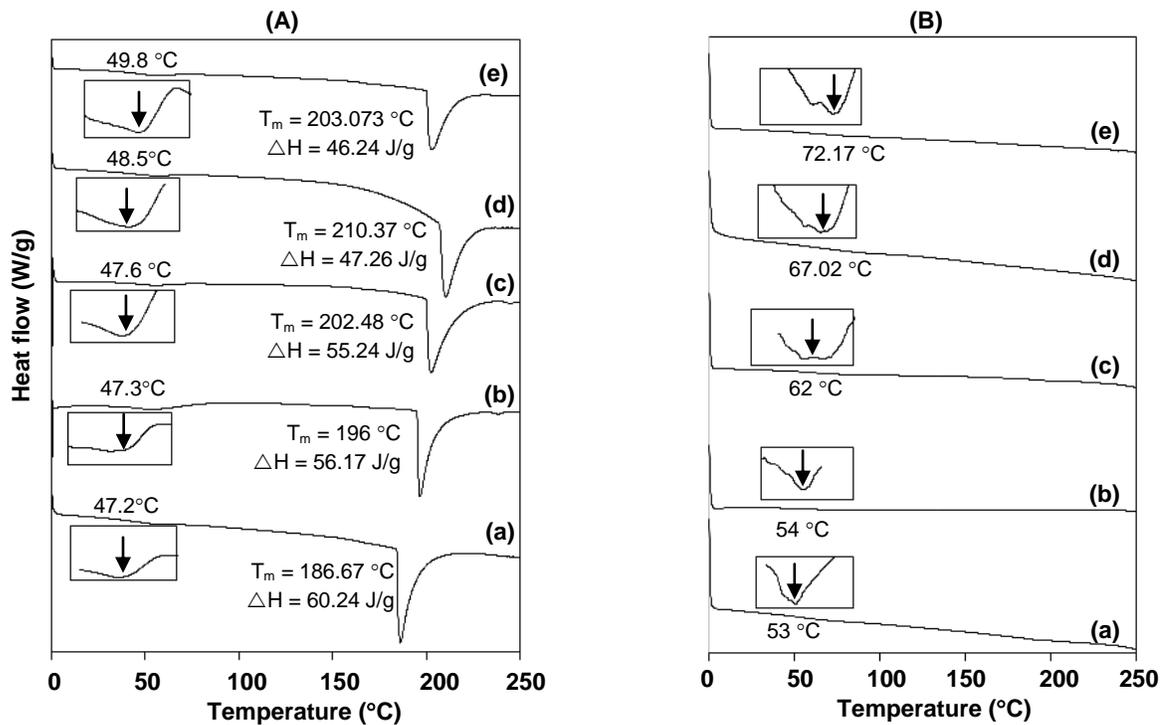


Fig. 10 DSC thermograms of (A) first heating scan and (B) second heating scan of different sample films: (a) TPS, (b) TPS/CTS0.5, (c) TPS/CTS1, (d) TPS/CTS1.5 and (e) TPS/CTS2. Insets represent first derivatives of DSC thermograms in the temperature range of (A) 30-65 °C and (B) 30-85 °C.

It should be pointed out that T_m of starch was not observed in the thermogram of second heating scan, reflecting that starch crystal had been completely destroyed at 250 °C (see first heating scan in Fig. 10A) and it could not be reformed during cooling process (no T_c was observed in the thermogram of cooling scan (data not shown)) due to the difficulty of large starch molecules to rearrange themselves in high degree of structural order when relatively fast cooling rate (5 °C/min) was applied. Stagner *et al.* (2011) also reported that

thermoplasticized high amylose starch prepared using reactive extrusion did not show endotherm transition in the second heating scan because there was not enough time for crystallization during cooling ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), thus no crystallization exotherm or subsequent melting endotherm during the second heating.

4.3.7 Tensile properties of thermoplastic starch/chitosan-based films

Tensile properties of TPS and TPS/CTS films with various chitosan concentrations were tested after conditioned at $42 \pm 2\text{ \%RH}$ and $62 \pm 2\text{ \%RH}$. At $42 \pm 2\text{ \%RH}$, tensile strength (TS) and Young's modulus of TPS film increased by incorporating chitosan with a content of 0.5–2 phs (Fig. 11A and B). In addition, TS and Young's modulus of TPS/CTS films increased with increasing chitosan content, reflecting that the film became stronger and more rigid. On the other hand, elongation at break of TPS film decreased by adding chitosan and the reduction of elongation at break increased with increasing chitosan concentration, implying that extensibility of the film decreased. The augmentation of tensile strength and rigidity as well as the reduction of extensibility of TPS film by adding chitosan could be explained by the formation of intermolecular hydrogen bonds between starch and chitosan. Pelissari *et al.* (2012) and Xu *et al.* (2005) also reported that tensile strength of cassava starch/chitosan films prepared by two different methods, i.e. blown film extrusion and solution casting, increased with increasing chitosan content, attributing to the formation of intermolecular hydrogen bonding between $-\text{NH}_2$ groups present in the structure of chitosan and the $-\text{OH}$ groups of cassava starch. However, TS and Young's modulus of the films stored at $62 \pm 2\text{ \%RH}$ slightly increased by incorporating chitosan, while elongation at break hardly changed. It might be assumed that the effect of absorbed moisture/water, which could act as a plasticizer was more predominant than that of chitosan. Perdomo *et al.* (2009) also reported that at higher moisture content, water plasticized the cassava starch resulting in decreased glass transition temperature of sample.

TPS and TPS/CTS films conditioned at $62 \pm 2\text{ \%RH}$ showed lower TS and Young's modulus, but higher elongation at break than those conditioned at $42 \pm 2\text{ \%RH}$, reflecting that the films became more flexible when they were stored at higher relative humidity condition. This might be explained by the plasticizing effect of moisture absorbed by the samples. It should be pointed out that the increment of TS and Young's modulus as well as the reduction of elongation at break of the films conditioned at $42 \pm 2\text{ \%RH}$ were more significantly than the ones conditioned at $62 \pm 2\text{ \%RH}$. This result confirmed that the relative humidity of the storage condition or the moisture content of the samples strongly affected the tensile properties of the TPS-based films.

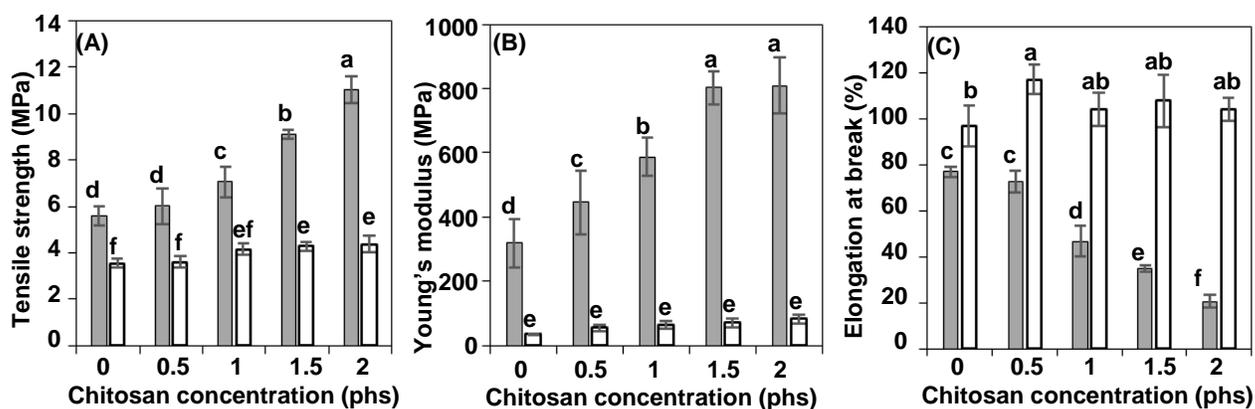


Fig. 11 (A) Tensile strength, (B) Young's modulus and (C) elongation at break of TPS and TPS/CTS films containing different chitosan concentrations after conditioned at 42 ± 2 %RH (■) and 62 ± 2 %RH (□). The data is reported as mean \pm SD, $n = 4$. The different capital letters indicate significant difference at $p < 0.05$ (Duncan's new multiple range test) of the data with different chitosan concentration and the different small letters indicate significant difference at $p < 0.05$ (Duncan's new multiple range test) of the data with different sample storage condition.

บทที่ 5

สรุป วิจารณ์ และข้อเสนอแนะ

TPS/CTS compounds were prepared using a twin-screw extruder and then converted into a film by blown film extrusion. XRD result showed that starch could form hydrogen bond interaction with chitosan resulting in decreased V-type crystallinity and positive effect to tensile and barrier properties of the film. The addition of 0.5-2 phs of chitosan improved strength (tensile strength increased \approx 8-97%), stiffness (Young's modulus increased \approx 40-154%), water vapor barrier property (WVP decreased \approx 17-35%) and thermal stability as well as reduced water absorption and surface stickiness of the TPS film. However, extensibility of TPS film decreased (elongation at break decreased \approx 5-73%) by incorporating chitosan. SEM observations confirmed the homogeneity of the film matrix and the film surface coverage with a thin layer of chitosan. Glass transition temperature of starch in the film increased by incorporating chitosan. The film became yellow and opaque as well as showed greater UV absorption when chitosan was loaded.

บทที่ 6 เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- Altskar A., R. Andersson, A. Boldizar, K. Koch, M. Stading, M. Rigdahl, M. Thunwall. Some effect of processing on the molecular structure and morphology of thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers* 2008, 71, 591-597.
- Avérous L., C. Fringant, L. Moro. Starch-Based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging. *Starch - Stärke* 2001, 53(8), 368-371.
- Bangyekan, C., D. Aht-Ong, K. Srikulkit. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate Polymers* 2006, 63 (1): 61-71.
- Bi T.T., J.G. Kovacs. Examination of injection moulded thermoplastic maize starch. *eXPRESS Polymer Letters* 2007, 1(12), 804-809.
- Bonilla, J., E. Fortunati, M. Vargas, A. Chiralt, J.M. Kenny. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. *Journal of Food Engineering* 2013a, 119 (2): 236-243.
- Bonilla, J., E. Talón, L. Atarés, M. Vargas, A. Chiralt. Effect of the incorporation of antioxidants on physicochemical and antioxidant properties of wheat starch-chitosan films. *Journal of Food Engineering* 2013b, 118 (3): 271-278.
- Chen, P., L. Zhang, F. Cao. Effects of moisture on glass transition and microstructure of glycerol-plasticized soy protein. *Macromolecular Bioscience* 2005, 5 (9): 872-880.
- Cyras, V. P., L. B. Manfredi, M.-T. Ton-That, A. Vázquez. Physical and Mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 2008, 73 (1): 55-63.
- Forsell P.M., S.H.D. Hulleman, P.J. Myllarinen, G.K. Moates, R. Parker. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polym* 1999, 39(1), 43-51.
- Graaf R.A., A.P. Karman, L.P.B.M. Janssen. Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Starch/Stärke* 2003, 55, 80-86.
- Hulleman, S. H. D., W. Helbert, H. Chanzy. Single crystals of V amylose complexed with glycerol. *International Journal of Biological Macromolecules* 1996, 18 (1-2), 115-122.
- Huneault M.A., H. Li. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer* 2007, 48(1), 270-280.
- Imberty, A. S. Perez. A Revisit to the three-dimensional structure of B-type starch. *Biopolymers* 1988, 27 (8): 1205-1221.

- Janssen L.P.B.M., L. Moscicki. Thermoplastic starch as packaging material. *Acta Sci. Pol., Technica Agraria* 2006, 5(1), 19-25.
- Jiang W., X. Qiao, K. Sun. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Carbohydrate Polym* 2006, 65, 139-143.
- Lai S.-M., T.-M. Don; Y.-C. Huang. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/poly(hydroxy butyrate) blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100(3), 2371-2379.
- Leblanc N., R. Saiah, E. Beucher, R.M. Castandet, J. Saiter. Structural investigation and thermal stability of new extruded wheat flour based polymeric materials. *Carbohydrate Polymers* 2008, 73, 548-557.
- Lopez O.V., N.E. Zaritzky, M.V.E. Grossmann, M.A. Garcia. Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion. *Journal of Food Engineering* 2013, 116, 286-297.
- Ma X.F., J.G. Yu, Y.B. Ma. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. *Carbohydrate Polymers* 2005, 60(1), 111-116.
- Magalhães N.F., C.T. Andrade. Thermoplastic corn starch/clay hybrids: Effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydrate Polymers* 2009, 75(4), 712-718.
- Mondragón M., E.M. Hernández, J.L. Rivera-Armenta, F.J. Rodríguez-González. Injection molded thermoplastic starch/natural rubber/clay nanocomposites: Morphology and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers* 2009, 77(1), 80-86.
- Moscicki L., M. Mitrus, A. Wójtowicz, T. Oniszczyk, A. Rejak, L. Janssen. Application of extrusion-cooking for processing of thermoplastic starch (TPS). *Food Research International* 2012, 47, 291-299.
- Pelissari, F.M., M.V. Grossmann, F. Yamashita, E.A. Pineda. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch-chitosan films incorporated with oregano essential oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2009, 57 (16), 7499-7504.
- Pelissari, F.M., F. Yamashita, M.A. Garcia, M.N. Martino, N.E. Zaritzky M.V.E. Grossmann. Constrained mixture design applied to the development of cassava starch-chitosan blown films. *Journal of Food Engineering* 2012, 108 (2), 262-267.
- Perdomo, J., A. Cova, A. J. Sandoval, L. García, E. Laredo, A. J. Müller. Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers* 2009, 76 (2), 305-313.
- Rindlav-Westling, A.s., M. Stading, A.-M. Hermansson, P. Gatenholm. Structure, Mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers* 1998, 36 (2-3), 217-224.

- Rodriguez-Castellanos W., F. Martinez-Bustos, O. Jimenez-Arevalo, R. Gonzalez-Nunez, T. Galicia-Garia. Functional properties of extruded and tubular films of sorghum starch-based glycerol and *Yucca Schidigera* extract. *Industrial Crops and Products* 2013, 44, 405– 412.
- Sakurai, K., T. Maegawa, T. Takahashi. Glass Transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer* 2000, 41 (19), 7051-7056.
- Shi, R., Q. Liu, T. Ding, Y. Han, L. Zhang, D. Chen, W. Tian. Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content. *Journal of Applied Polymer Science* 2007, 103 (1), 574-586.
- Soest, J. J. G., P. Essers. Influence of amylose-amylopectin ratio on properties of extruded starch plastic sheets. *Journal of Macromolecular Science, Part A* 1997, 34 (9), 1665-1689.
- Stagner, J., V. Dias Alves, R. Narayan, A. Beleia. Thermoplasticization of high amylose starch by chemical modification using reactive extrusion. *Journal of Polymers and the Environment* 2011, 19 (3), 589-597.
- Teixeira E.M., A.L. DaRóz, A.J.F. Carvalho, A.A.S. Curvelo. Preparation and characterisation of thermoplastic starches from cassava starch, cassava root and cassava bagasse. *Macromolecular Symposia* 2005, 229(1), 266–275.
- Teixeira E.M., A.L. Daroz, A.J.F. Carvalho, A.A.S. Curvelo. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. *Carbohydrate polymers* 2007, 69(4), 619-624.
- Thunwall M., V. Kuthanova, A. Boldizar, M. Rigdahl. Film blowing of thermoplastic starch. *Carbohydrate polymers* 2008, 71(4), 583-590.
- Vásconez, M.B., S.K. Flores, C.A. Campos, J. Alvarado, L.N. Gerschenson. Antimicrobial activity and physical properties of chitosan–tapioca starch based edible films and coatings. *Food Research International* 2009, 42 (7), 762-769.
- Wang L., R.L. Shogren, C. Carriere. Preparation and properties of thermoplastic starch-polyester laminate sheets by coextrusion. *Polymer Engineering and Science* 2000. 40(2), 499-506.
- Xu, Y.X., K.M. Kim, M.A. Hanna, D. Nag. Chitosan–starch composite film: Preparation and characterization. *Industrial Crops and Products* 200521 (2), 185-192.
- Yew G.H., W.S. Chow, Z.A. Mohd Ishak, A.M. Mohd Yusof. Natural weathering of poly (lactic acid): Effects of rice starch and epoxidized natural rubber. *Journal of Elastomers and Plastics* 2009, 41(4), 369-382.

Zhong, Y., X. Song and Y. Li. Antimicrobial, physical and mechanical properties of Kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types. *Carbohydrate Polymers* 2011, 84 (1): 335-342.

Zullo R., S. Iannace. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers* 2009, 77(2), 376-383.