SMART PACKAGING FOR AGRICULTURAL PRODUCTS

Sartsanapong Suyjiw

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University
2013

Thesis Title:	Smart Packaging for Agricultural Products
By:	Sartsanapong Suyjiw
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

.....
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

.....
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

.....
(Dr. Orasa Onjun)

ABSTRACT

5472037063: Polymer Science Program
Sartsanapong Suyjiw: Smart Packaging for Agricultural Products.
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 188 pp.
Keywords: Antifungal activity/ Nanocomposites/ Natural dye/ Plasma/
Silver nanoparticles/ Smart packaging

This research deals with the development of smart packaging based on polypropylene-1wt% clay nanocomposites incorporated with silver nanoparticles at different contents (5, 10, 15, and 20 wt% in the clay). The masterbatch of nanocomposites was first prepared by a twin-screw extruder with plasma-assisted process and then further mixed with PP to reach the nanocomposites with 1 wt% of clay, followed by a blown film extrusion to a clear film for packaging application. The effects of silver nanoparticles on crystal structure, mechanical behavior, thermal properties, and gas permeability of the nanocomposite films were evaluated. The results revealed that the intercalated and partly exfoliated nanocomposite films were obtained. The presence of clay and silver nanoparticles had an adverse effect on the tensile strength and the percentage of elongation at break. However, an increase in the Young's modulus was obtained. This is deduced from the higher stiffness of the nanocomposite films. Furthermore, the existence of clay and these nanoparticles resulted in an increment in the percentage of crystallinity of the nanocomposite films, regarding the nucleating effect arised from the nanoparticles. The nanocomposite films also had higher thermal stability compared to neat PP film. With regard to an antifungal activity, the release of silver nanoparticles enabled the nanocomposite films to against *Colletotrichum gloeosporioides*. Only 5 wt% of silver nanoparticles in the clay presented the exfoliation structure of layered silicates in the matrix and concurrently manifested the potential in anti-anthracnose activity. In addition to the aforementioned films, this work also fabricated the indicator film for fish freshness by tapping the potential of a natural dye from the sappan wood mixed with ethylene

vinyl acetate. In conclusion, the assembly of both films could afford to be a smart packaging for chilled fish storage. In particular, with potential use of this smart packaging, this film is capable of being applied for other categorizes of agricultural products, such as Nam-Dok-Mai mango, and Hom-Thong banana, etc.

บทคัดย่อ

ศาสนพงษ์ สุยจิว : บรรจุภัณฑ์ฉลาดสำหรับผลิตผลทางการเกษตร (Smart Packaging for Agricultural Products) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 188 หน้า

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายในการพัฒนาฟิล์มบรรจุภัณฑ์ฉลาดจากฟิล์มพอลิโพรพิลีนผสมด้วยปริมาณของอนุภาคขนาดนาโนเมตรของแร่ดินเหนียวเบนโทไนต์ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่บรรจุปริมาณอนุภาคเงินนาโนต่าง ๆ กัน เพื่อประโยชน์ด้านการซึมผ่านของก๊าซและการต้านเชื้อจุลชีพ นาโนคอมพอสิตในงานวิจัยฉบับนี้ถูกเตรียมแรกเริ่มเป็นมาสเตอร์แบทช์โดยเทคนิคการผสมแบบสภาวะหลอมเหลว โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่กอปรกับการเข้าร่วมของเทคนิคพลาสมา จากนั้นจึงนำมาผสมกับพอลิโพรพิลีนอีกครั้งหนึ่งจนได้นาโนคอมพอสิตที่มีแร่ดินเหนียวเบนโทไนต์ 1 เปอร์เซ็นต์ และขั้นสุดท้ายคือการเป่าฟิล์มเพื่อบรรลุเป้าหมายในการนำไปใช้ในงานบรรจุภัณฑ์ งานวิจัยนี้มีการศึกษาผลของปริมาณของอนุภาคนาโนซิลเวอร์ (ปริมาณ 5 10 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณแร่ดินเหนียวเบนโทไนต์) ต่อโครงสร้างทางผลึก สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และประสิทธิภาพการซึมผ่านของก๊าซในฟิล์มนาโนคอมพอสิต จากการทดลองพบว่า การมีอยู่ของอนุภาคแร่ดินเหนียวเบนโทไนต์และอนุภาคนาโนทำให้ฟิล์มนาโนคอมพอสิตมีโครงสร้างของนาโนคอมพอสิตแบบอินเตอร์คาเลทและเอกโฟลิเอทบางส่วน การยืดตัวก่อนแตกหักและความแข็งเกร็งต่อการดึงยืดลดลง แต่พบว่าค่ามอดูลัสของความยืดหยุ่นมากขึ้นบ่งชี้ถึงความแข็งแรงเพิ่มขึ้นของฟิล์มนาโนคอมพอสิต อนุภาคนาโนซิลเวอร์ทำหน้าที่เสมือนเป็นสารก่อผลึก ทำให้ฟิล์มนาโนคอมพอสิตมีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมากขึ้น และฟิล์มนานโนคอมพอสิตยังมีคุณสมบัติทนต่อความร้อนได้ดีขึ้น การซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนมีค่าน้อยสัมพันธ์กับปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น จากการทดสอบการต้านเชื้อราแอนแทรคโนส *Colletotrichum gloeosporioides* พบว่าฟิล์มที่มีอนุภาคเงินนาโนสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อราได้ จากการทดลองทั้งหมด ผู้วิจัยสามารถสรุปผลการทดลองได้ว่าปริมาณอนุภาคนาโนซิลเวอร์เพียงปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับปริมาณแร่ดินเหนียวเบนโทไนต์สามารถต้านเชื้อราชนิดนี้ได้ นอกจากนี้ยังมีการเตรียมฟิล์มเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดความสดของเนื้อปลาโดยใช้พลาสติกเอธิลีนไวนิลอะซีเตตผสมด้วยสีธรรมชาติจากฝาง ซึ่งมีคุณสมบัติการเปลี่ยนเฉดสีได้เมื่ออยู่ในภาวะกรดและเบส ทั้งนี้เมื่อนำฟิล์มสองส่วนมาประกอบกันจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ฉลาด ซึ่งสามารถนำไปใช้สำหรับการห่อหุ้มปลาสดแช่แข็งได้

นอกจากนี้อาจมีการประยุกต์นำฟิล์มบรรจุภัณฑ์ไปใช้ประโยชน์สำหรับบรรจุผลิตผลทางการเกษตรอื่น ๆ ได้ เช่น มะม่วงน้ำดอกไม้ และกล้วยหอมทอง เป็นต้น

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to gratefully thank the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission (FW 0649A) for fund supporting the thesis work. Partial funding and kindly support of machinery and instrument were received from the Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Research Unit, the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, and National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemical and Advanced Materials, Thailand.

In addition, the author would like to thank Thai Nippon Chemical Industry Co, Ltd., for providing bentonite clay as raw materials, T.H.L. Industry Co., Ltd, and May Enterprises Co., Ltd. for granting polypropylene as raw matrials. Importantly, the author would like to cordially appreciate Suthaphat Kumthai and Department of Packaging Technology, Faculty of Agro-Industry, Chiang Mai University for the test of antifungal activity.

The author would like to gratefully give the special thanks to Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan for her suggestion and valuable guidance throughout this research. The author also thanks Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya and Dr. Orasa Onjun for serving on the thesis committee.

Finally, the author would like to thank my friends and my family for their assistance, cheerfulness, creative suggestions and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI

CHAPTER VII

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VIII

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BEN	Pristine bentonite
C. gleosporioides	*Colletotrichum gleosporioides*
CMC	Carboxymethyl cellulose
EGMA	Poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate)
EVA	Virgin ethylene vinyl acetate and ethylene vinyl acetate film
EVA-SAP-CMC	Composite of Ethylene vinyl acetate-Sappan-dyed carboxymethyl cellulose and indicator film of Ethylene vinyl acetate-Sappan-dyed carboxymethyl cellulose
EVA-1 wt%SAP-CMC	Ethylene vinyl acetate- 1 wt% of Sappan-dyed carboxymethyl cellulose
EVA-3 wt%SAP-CMC	Ethylene vinyl acetate- 3 wt% of Sappan-dyed carboxymethyl cellulose
EVA-5 wt%SAP-CMC	Ethylene vinyl acetate- 5 wt% of Sappan-dyed carboxymethyl cellulose
MBEN	γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilane-modified bentonite
MSBEN	γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilane-modified silver nanoparticles-loaded bentonite
MS5BEN	γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilane-modified 5 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite
MS10BEN	γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilane-modified 10 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite
MS15BEN	γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilane-modified 15 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite
MS20BEN	γ-Methacryloxypropyltrimethoxysilane-modified 20 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite
OTR	Oxygen transmission rate
PP	Virgin polypropylene and neat polypropylene film
PPC-MPS	Polypropylene – 5 wt% of modified bentonite nanocomposites prepared by γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS)

PPC-PLASMA	Polypropylene – 5 wt% of modified bentonite nanocomposites prepared by a plasma generator
PPC-0.1DCP	Polypropylene – 5 wt% of modified bentonite nanocomposites prepared by 0.1 phr of dicumyl peroxide (DCP)
PPBEN	Blown film of polypropylene – 1 wt% of modified bentonite nanocomposites
PPSBEN	Blown film of polypropylene – 1 wt% of modified silver nanoparticles-loaded bentonite nanocomposites
PPS5BEN	Blown film of polypropylene – 1 wt% of modified 5 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite nanocomposites
PPS10BEN	Blown film of polypropylene – 1 wt% of modified 10 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite nanocomposites
PPS15BEN	Blown film of polypropylene – 1 wt% of modified 15 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite nanocomposites
PPS20BEN	Blown film of polypropylene – 1 wt% of modified 20 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite nanocomposites
SAP-CMC	Natural dye powder prepared by natural dye from sappan wood and carboxymethyl cellulose
SBEN	Silver nanoparticles-loaded bentonite
S5BEN	5 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite
S10BEN	10 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite
S15BEN	15 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite
S20BEN	20 wt% of silver nanoparticles-loaded bentonite
TVBN	Total volatile basic amine
WVPR	Water vapor permeability rate