

สมบัติทางกายภาพของกาวฮอตเมลท์ของ โคลพอลิเมอร์เอทีลิน ไวนิลแอซีเตดและ  
แป้งที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้



นายเชษฐา นิลหัตถ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1517-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- 3 S.A. 2546

I 20.306246

PHYSICAL PROPERTIES OF ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER AND  
STARCH BLENDS AS BIODEGRADABLE HOT MELT ADHESIVE

Mr. Chestha Ninlahat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

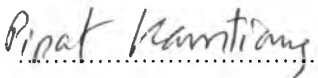
Academic Year 2001

ISBN 974-03-1517-8

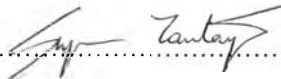
Thesis Title                    PHYSICAL PROPERTIES OF ETHYLENE VINYL ACETATE  
   COPOLYMER AND STARCH BLENDS AS BIODEGRADABLE  
   HOT MELT ADHESIVE  
By                                    Mr. Chestha Ninlahat  
Field of Study                    Petrochemistry and Polymer Science  
Thesis Advisor                 Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.

---

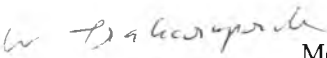
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of  
the Requirements for the Master's Degree


..... Deputy Dean for Administrative Affairs  
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.) Acting Dean, Faculty of Science

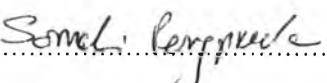
#### THESIS COMMITTEE

..... Chairman  
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor  
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

..... Member  
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

..... Member  
(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

..... Member  
(Associate Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

เชษฐา นิลหัตถ์ : สมบัติทางกายภาพของกาวฮอตเมลท์ของโคพอลิเมอร์เอทิลีนไว  
นิตเอเชียเทตและแป้งที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ (PHYSICAL  
PROPERTIES OF ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER AND  
STARCH BLENDS AS BIODEGRADABLE HOT MELT ADHESIVE)  
อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. อมร เพชรสม : 104 หน้า. ISBN 974-03-1517-8.

จุดมุ่งหมายหลักของงานวิจัยนี้มุ่งที่จะศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมกาวฮอต  
เมลท์ของโคพอลิเมอร์เอทิลีนไว นิตเอเชียเทตและแป้งที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ในงาน  
กล่องบรรจุสินค้า ในเครื่องผสมแบบแบชได้ศึกษาผลของแรงบิด(Torque)และอุณหภูมิหลอมตัว  
(Melt Temperature)ของกาวฮอตเมลท์ที่20เปอร์เซ็นต์ของทั้งแป้งที่เปลี่ยนหมู่ทำปฏิกิริยาแล้วและ  
แป้งมันธรรมชาติโดยที่ทำการทดลองเปรียบเทียบกับกาวฮอตเมลท์ที่ไม่ผสมแป้งพบว่ากาวฮอตเมลท์  
ที่ผสมแป้งที่เปลี่ยนหมู่ทำปฏิกิริยาแล้วต้องใช้แรงบิดสูงกว่าเทียบกับทั้งกาวที่ผสมแป้งมันธรรมชาติ  
และแรงบิดยิ่งสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแป้งในกาวมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าตัวแปรของกระบวนการ  
(Process Parameters)ไม่มีผลต่อค่าความต้านแรงดึง(Tensile Strength)แต่มีผลต่อแรงดึง โมดูลัส  
(Tensile Modulus)และสมบัติการยืดตัว(Elongation)ของกาวฮอตเมลท์ ส่วน ในเครื่องหลอมอัดขึ้น  
รูปแบบสกรูคู่ได้ปรับเปลี่ยนปริมาณแป้งที่ 10 20 30 40 และ50เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่าแป้งที่  
ผสมในกาวทำหน้าที่เสมือนสารเสริมแรงอินทรีย์ให้กับกาวและพบว่าเมื่อเติมแป้งลงในกาวฮอต  
เมลท์จะทำให้สมบัติการเกาะติดของกาวลดลง โดยกาวที่ผสมแป้ง20เปอร์เซ็นต์มีค่าความต้านแรงดึง  
ที่ลดลงประมาณ30-40เปอร์เซ็นต์ ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวดแสดงให้เห็น  
เห็นเม็ดแป้งกระจายตัวได้ดีในเนื้อกาวที่มีแป้งผสมที่10และ20เปอร์เซ็นต์ขณะที่ข้อมูลจากดิฟเฟอ  
เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์แสดงให้เห็นว่าอาจมีการแยกชั้นในกาวทุกสูตรและพบว่าความ  
หนืดของกาวจะลดลงเมื่อผสมแป้งและยิ่งลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณแป้งในกาว สูตรกาวที่เหมาะสม  
ประกอบด้วยเอทิลีนไว นิตเอเชียเทตโคพอลิเมอร์30เปอร์เซ็นต์ แป้งที่เปลี่ยนหมู่ทำปฏิกิริยาแล้ว20  
เปอร์เซ็นต์ โรซิน40 เปอร์เซ็นต์ ไบพอลิเอทิลีน10เปอร์เซ็นต์และสารด้านการเกิดปฏิกิริยา  
ออกซิเดชัน0.25เปอร์เซ็นต์โดยประมาณ นอกจากนี้แป้งยังช่วยลดต้นทุนในการผลิตและกาวฮอต  
เมลท์ที่ได้สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้

หลักสูตร ปริญญาโทและวิทยาศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชา ปริญญาโทและวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ปีการศึกษา.....2544.....

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

###417 34064 23: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: PHYSICAL PROPERTIES OF ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER AND STARCH BLENDS AS BIODEGRADABLE HOT MELT ADHESIVE  
CHESTHA NINLAHAT: PHYSICAL PROPERTIES OF ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER AND STARCH BLENDS AS BIODEGRADABLE HOT MELT ADHESIVE. THESIS ADVISOR: ASSOCIATE PROFESSOR AMORN PETSOM. Ph.D. 104 pp. ISBN 974-03-1517-8.

The main objective of this research was aimed to study performance of the preparation and the physical properties of ethylene vinyl acetate copolymer and starch blends as biodegradable hot melt adhesive in packaging application. In batch mixer, the hot melt compositions contained 20% of modified starch and native starch were melt blended with EVA copolymer in order to study the effect of starch on torque and melt temperature. The results indicated that torque was higher for the blends of modified starch compared to native starch. Torque increased with increasing starch content in blends. The process parameters had no effect on tensile strength but they effected on tensile modulus and elongation of HMAs. In twin screw extruder, the concentrations of starch in blends at 10, 20, 30, 40 and 50% by weight were applied. From the result, it was shown that starch acts as organic filler material of choice in the formulation. The starch addition in hot melt formulation had a tendency to reduce tackiness. At 20% of starch, the T-peel strength of 30-40% was decreased. Scanning electron micrographs revealed that starch granule remained and had good dispersed in matrix at 10-20% starch content. The DSC thermographs revealed phase separation for all formulations. The viscosity of starch additional HMAs were lower than those of the corresponding EVA-based HMA and decreased with increasing starch content. The optimum formulation consisted of 30% of EVA, 20% of modified starch, 40% of rosin, 10% of polyethylene wax and 0.25% of BHT. Starch helped to improve in cost of HMAs manufacturing and EVA/starch-based HMAs supported the growth of microorganisms.

Program of Petrochemistry and Polymer Science

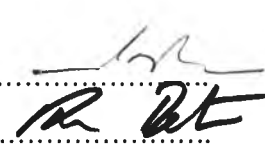
Student's Signature.....

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science

Advisor's Signature.....

Academic Year.....2544.....

Co-advisor's Signature.....-



## ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express his gratitude to his advisor, Associate Professor Dr. Amorn Petsom, Ph.D., for providing valuable advice and assistance towards the completion of the thesis. In addition, the author also thanks to Associate Professor Supawan Tuntayanon, Ph.D., Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D., Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D. and Associate Professor Somchai Pengprecha, Ph.D., for serving as chairman and the members of this thesis committee.

The author also thanks for financial research supports from Chulalongkorn University and also the Department of Research and Development, Thai Petrochemical Industry PCL. for providing equipment and chemicals.

Further acknowledgement is extended to his friends for their help and encouragement during his graduate studies. Finally he wishes to express his deepest gratitude to his parents for their financial and moral support, otherwise he could not have completed this work.

## TABLE OF CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI) .....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH) .....	v
ACKNOWLEDGEMENTS .....	vi
TABLE OF CONTENTS .....	vii
LIST OF FIGURES .....	xi
LIST OF TABLES .....	xv
LIST OF ABBREVIATIONS .....	xvi
CHAPTER I .....	1.
INTRODUCTION .....	1.
1.1 Hot melt adhesives .....	1.
1.2 Biodegradable plastics .....	1.
1.3 Objective .....	3.
1.4 Scope of this study .....	3.
CHAPTER II .....	5.
THEORY AND LITERATURE REVIEWS .....	5.
2.1 Theory .....	5.
2.1.1 Basic principle of adhesion .....	5.
2.1.2 Functional uses .....	10.
2.1.3 Advantages of adhesive bonding .....	12.
2.1.4 Polymers .....	12.
2.1.5 Ethylene vinyl acetate copolymers (EVA) .....	15.
2.1.5.1 Chemistry and properties of EVAs .....	16.
2.1.5.2. Processing .....	17.
2.1.5.3 Application .....	17.
2.1.6 Starches .....	18.

## TABLE OF CONTENTS (Continued)

	PAGE
2.1.7 Tackifiers.....	20.
2.1.7.1 Rosin esters.....	21.
2.1.7.1 Hydrocarbon resins.....	22.
2.1.7.2 Phenolic resins.....	22.
2.1.7.4 Polyterpenes.....	23.
2.1.8 Waxes.....	23.
2.2 Literature reviews.....	24.
CHAPTER III.....	28.
EXPERIMENTALS.....	28.
3.1 Raw materials and chemicals.....	28.
3.1.1 Ethylene vinyl acetate copolymers (EVA).....	28.
3.1.2 Rosin esters.....	29.
3.1.3 The functional group modified starches.....	29.
3.1.4 Polyethylene waxes.....	30.
3.1.5 Antioxidants.....	31.
3.2 Raw materials premixing.....	31.
3.3 Blending preparation.....	31.
3.4 Molding.....	36.
3.5 Tensile strength.....	36.
3.6 T-peel strength.....	37.
3.7 Viscosity.....	38.
3.8 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	38.
3.9 Scanning Electron Microscope (SEM).....	39.
3.10 Biodegradation testing.....	39.



## TABLE OF CONTENTS (Continued)

	PAGE
CHAPTER IV.....	40.
RESULTS AND DISCUSSIONS.....	40.
4 The results of research.....	40.
4.1 Effect of process parameters on EVA/modified starch blend as biodegradable hot melt adhesives.....	40.
4.1.1 Mixing torque and temperature from Brabender's batch mixer.....	44.
4.2 Physical properties of EVA/modified starch-based hot melt adhesives.....	47.
4.2.1 Effect of percentage of modified starch on T-peel strength of hot melt adhesives.....	47.
4.2.2 Effect of EVA/rosin ester blends on viscoelastic properties.....	50.
4.2.3 Effect of rosin ester on T-peel strength of EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives.....	51.
4.2.4 Effect of polyethylene wax on T-peel strength of EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives.....	51.
4.2.5 Viscosity of EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives.....	53.
4.2.6 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	55.
4.2.7 Biodegradation testing.....	57.
CHAPTER V.....	59.
CONCLUSIONS AND SUGGESTION FOR FURTHER WORK.....	59.
5.1 CONCLUSIONS.....	59.
5.1.1 The EVA/modified starch blends for hot melt adhesives.....	59.
5.1.2 The formulation of EVA/modified starch blends for hot melt adhesives.....	59.
5.2 SUGGESTION FOR FURTHER WORK.....	60.

**TABLE OF CONTENTS (Continued)**

	PAGE
REFERENCES.....	61.
APPENDICES.....	65.
APPENDIX A. The relation of torque, melt temperature, power versus time of EVA/modified starch blends for hot melt adhesives that process in Brabender batch mixer.....	66.
APPENDIX B. The DSC thermograms of the interested EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives with other composition including EVA, rosin ester, polyethylene wax.....	73.
APPENDIX C. SEM micrographs of the interested EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives with other compositions including EVA, rosin ester, polyethylene wax.....	88.
APPENDIX D. The cost estimation of EVA/modified starch blend-based hot melt adhesive manufacturing.....	102.
VITA.....	104.

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Contact points.....	6.
2.2 Solid contact angle.....	8.
2.3 Structure of ethylene vinyl acetate copolymers.....	15.
2.4 (a) Structure of amylose.....	19.
2.4 (b) Structure of amylopectin.....	19.
2.5 Structure of abietic acid.....	21.
2.6 Structure of polyterpene.....	23.
3.1 The Leistritz ZSE 35 GL twin screw co-rotating extruder with accessory parts to conversion of mixed raw materials to finished products.....	33.
3.2 Test panel and test specimen for T-peel strength.....	38.
4.1 Effect of tensile strength obtained for EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives.....	41.
4.2 Effect of percentage elongation obtained for EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives.....	42.
4.3 Effect of tensile modulus obtained for EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives.....	42.
4.4 Torque versus time for EVA/modified starch and EVA/native starch blends -based hot melt adhesives in batch mixer.....	46.
4.5 Melt temperature versus time for EVA/modified starch and EVA/native starch blends-based hot melt adhesives in batch mixer.....	46.
4.6 Effect of percentage of modified starch on T-peel strength for EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives at 0, 10, 20, 30, 40 and 50% of modified starch...48.	48.
4.7 Effect of modified starch contents on T-peel strength for EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives (all formulations).....	48.

## LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE	PAGE
4.8 Effect of rosin ester on T-peel strength at 10% of modified starch.....	52.
4.9 Effect of rosin ester on T-peel strength at 20% of modified starch 10% polyethylene wax.....	52.
4.10 Effect of rosin ester on T-peel strength at 30% of modified starch/EVA blends-based hot melt adhesives.....	53.
4.11 Effect of modified starch on viscosity of EVA/modified starch blends -based hot melt adhesives.....	54.
A1 The correlation of torque and melt temperature versus time of HMA(EVA).....	67.
A2 The correlation of torque and melt temperature versus time of HMA20/3 (M).....	68.
A3 The correlation of torque and melt temperature versus time of HMA20/3 (N).....	69.
A4 The correlation of torque and melt temperature versus time of HMA40/5 (M).....	70.
A5 The correlation of torque and melt temperature versus time of HMA40/5 (N).....	71.
A6 The correlation of torque and melt temperature versus time of HMA(EVA), HMA20/3(M), HMA20/3(N), HMA40/5(M), HMA40/5(N).....	72.
B1 DSC thermogram of EVA.....	74.
B2 DSC thermogram of rosin ester.....	75.
B3 DSC thermogram of polyethylene wax (PE300).....	76.
B4 DSC thermogram of HMA10/3.....	77.
B5 DSC thermogram of HMA10/4.....	78.
B6 DSC thermogram of HMA10/6.....	79.
B7 DSC thermogram of HMA20/2.....	80.
B8 DSC thermogram of HMA20/3.....	81.

## LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE	PAGE
B9 DSC thermogram of HMA20/4.....	82.
B10 DSC thermogram of HMA20/5.....	83.
B11 DSC thermogram of HMA20/6.....	84.
B12 DSC thermogram of HMA20/7.....	85.
B13 DSC thermogram of HMA30/2.....	86.
B14 DSC thermogram of HMA40/4.....	87.
C1 SEM micrograph of EVA (MV1055); 50X.....	89.
C2 SEM micrograph of EVA (MV1055); 1,000X.....	89.
C3 SEM micrograph of rosin ester; 1,000X.....	90.
C4 SEM micrograph of polyethylene wax (PE300); 1,000X.....	90.
C5 SEM micrograph of HMA10/2; 100X.....	91.
C6 SEM micrograph of HMA10/2; 1,000X.....	91.
C7 SEM micrograph of HMA10/3.; 100X.....	92.
C8 SEM micrograph of HMA10/3; 1,000X.....	92.
C9 SEM micrograph of HMA10/4; 100X.....	93.
C10 SEM micrograph of HMA10/4; 1,000X.....	93.
C11 SEM micrograph of HMA10/6; 100X.....	94.
C12 SEM micrograph of HMA10/6; 1,000X.....	94.
C13 SEM micrograph of HMA20/2; 100X.....	95.
C14 SEM micrograph of HMA20/2; 1,000X.....	95.
C15 SEM micrograph of HMA20/3; 100X.....	96.
C16 SEM micrograph of HMA20/3; 1,000X.....	96.
C17 SEM micrograph of HMA20/4; 100X.....	97.

**LIST OF FIGURES (Continued)**

FIGURE	PAGE
C18 SEM micrograph of HMA20/4; 1,000X.....	97.
C19 SEM micrograph of HMA20/5; 100X.....	98.
C20 SEM micrograph of HMA20/5; 1,000X.....	98.
C21 SEM micrograph of HMA20/6; 100X.....	99.
C22 SEM micrograph of HMA20/6; 1,000X.....	99.
C23 SEM micrograph of HMA40/3; 50X.....	100.
C24 SEM micrograph of HMA40/3; 100X.....	100.
C25 SEM micrograph of HMA40/3; 1,000X.....	101.

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Effect of melt index on ethylene homopolymer adhesive properties.....	14.
2.2 Effect of EVA copolymer melt index on adhesive performance.....	14.
2.3 Effect of EVA co-polymer-vinyl acetate content on adhesives.....	14.
2.4 Polyolefin polymer suppliers for hot melt adhesive application.....	15.
3.1 The specifications of EVA ( MV1055 ).....	28.
3.2 The specifications of rosin ester ( KOMOTEC, KF464S ).....	29.
3.3 The specifications of acetyl group modified starch.....	30.
3.4 The specifications of polyethylene wax.....	30.
3.5 The EVA/modified starch blends-based hot melt adhesive compositions.....	35.
4.1 Range of properties obtained for EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives.....	41.
4.2 Effect of processing parameters on EVA/modified starch blends-based hot melt adhesive contained 20% of modified starch.....	43.
4.3 The T-peel strength of all compositions of EVA/modified starch blends- based hot melt adhesives.....	49.
4.4 Viscosity of raw materials and hot melt adhesives at several Starches containing.....	54.
4.5 The details of each sample for SEM analysis .....	56.
4.6 The objective to each sample for SEM analysis.....	56.
5.1 The physical properties of EVA/modified starch blends-based biodegradable hot melt adhesives (HMA20/3).....	60.
D1 The cost estimation of EVA/modified starch blends-based hot melt adhesives.....	103.

## LIST OF ABBREVIATIONS

HMA	:	Hot melt adhesive
EVA	:	Ethylene vinyl acetate copolymer
VA	:	Vinyl content in EVA
PE	:	Polyethylene
ASTM	:	American standard test method
TPS	:	Thermoplastic starch
TPI	:	Thai Petrochemical Industry PCL.
RH	:	Relative humidity
SEM	:	Scanning Electron Microscopy
DSC	:	Differential Scanning Calorimetry
Mod. Starch	:	Modified starch
AO	:	Antioxidant
Phr	:	Part per hundred of additive