STUDIES ON RHEOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF STARCH-BASED HDPE BLENDS

Ms. Thipa Naiyawat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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

1998

ISBN 974-638-480-5

Thesis Title : Studies on Rheology and Microstructure of Starch-

Based HDPE Blends

By : Ms. Thipa Naiyawat

Program : Polymer Science

Thesis Advisors: Assoc. Prof. David C. Martin

Dr. Ratana Rujiravanit

Mr. John W. Ellis

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

(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

(Assoc. Prof. David C. Martin)

Ratama Rujumowanit

(Dr. Ratana Rujiravanit)

(Mr. John W. Ellis)

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

ABSTRACT

962014 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS : Rheology / Microstructure / Starch / HDPE

Thipa Naiyawat: Studies on Rheology and Microstructure of Starch-Based HDPE Blends. Thesis Advisors: Assoc. Prof. David C. Martin, Dr. Ratana Rujiravanit, and Mr. John W. Ellis, 53 pp. ISBN 974-638-480-5

The rheological properties of starch/high density polyethylene (HDPE) blends have been studied. Starch contents were varied from 0-40 wt %. Two different types of starch were used in this work, viz. tapioca and rice starch. Blend rheological properties studied were the viscous, elastic, and viscoelastic behaviors. Both types of starch made the blends more viscous and stiffer. Tapioca and rice starch gave almost the same viscous behavior, but they exhibited different elastic and viscoelastic behaviors. Rice starch-HDPE blends were stiffer than tapioca starch-HDPE blends. In addition, storage modulus and loss modulus of the blends containing rice starch were higher than those of the blends containing tapioca starch.

From scanning electron micrographs, both types of starch showed poor adhesion between starch particles and the HDPE matrix. In addition, the rice starch particles exhibited agglomeration while tapioca starch particles were discrete and well distributed in the HDPE matrix.

บทคัดย่อ

ทิภา นัยวัฒน์ : การศึกษาสมบัติการใหลและโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม ระหว่างพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงกับแป้ง (Studies on Rheology and Microstructure of Starch-Based HDPE Blends) อ.ที่ปรึกษา : รศ. คร. เควิค ซี มาร์ติน (Assoc. Prof. David C. Martin) คร. รัตนา รุจิรวนิช และ มร. จอห์น คับบลิว เอลลิส (Mr. John W. Ellis) 53 หน้า ISBN 974-638-480-5

งานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติการใหลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนความหนา แน่นสูง (HDPE) กับแป้ง ปริมาณแป้งที่ศึกษาอยู่ระหว่าง 0 ถึง 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แป้งที่ ศึกษามี 2 ชนิด คือ แป้งมันสำปะหลังและแป้งข้าวเจ้า สมบัติการใหลของพอลิเมอร์ผสมที่ศึกษา ได้แก่ ความหนืด ความยืดหยุ่น และความเป็นวิสโคอีลาสติก (viscoelastic) การเติมแป้งทั้งสอง ชนิดมีผลทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความหนืดมากขึ้นและแข็งตึง (stiff) ขึ้น แป้งมันสำปะหลังและ แป้งข้าวเจ้าส่งผลต่อความหนืดของพอลิเมอร์ผสมเหมือนกัน แต่ให้ผลต่างกันสำหรับความยืดหยุ่น และความเป็นวิสโคอีลาสติก พอลิเมอร์ผสมระหว่างแป้งข้าวเจ้ากับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงมี ความแข็งตึงกว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่างแป้งมันสำปะหลังกับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง นอก จากนี้สตอราจมอดูลัส (storage modulus) และลอสมอดูลัส (loss modulus) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีแป้งข้าวเจ้ามีค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีแป้งมันสำปะหลัง

จากภาพถ่ายของโครงสร้างจุลภาค พบว่าไม่มีการยึดเกาะระหว่างอนุภาคของแป้ง ทั้งสองชนิดกับเนื้อพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคของแป้งข้าวเจ้าในพอ ลิเมอร์ผสมเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ส่วนอนุภาคของแป้งมันสำปะหลังสามารถกระจายตัวได้ดี ในเนื้อพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for providing her the opportunity to study in Polymer Science Program. She is indebted to the professors who taught her at this college. She also gratefully acknowledges Thai Petrochemical Industry Publish Co., Ltd. and Siam Modified Starch Co., Ltd. for their supports in providing raw materials.

She greatly appreciates the efforts of her research advisor, Assoc. Prof. David C. Martin, who originated her thesis and gave valuable advice and suggestions. She really would like to express her appreciation to Assoc. Prof. Kanchana Trakulcoo and Dr. Ratana Rujiravanit for their good advice and vital help throughout this research. She also wishes to thank Assoc. Prof. Anuvat Sirivat for his constructive suggestions. Special thanks go to Mr. John W. Ellis for his constructive comments and proof-reading of this manuscript, and to all college staff for providing all facilities.

She would like to give special thank to her family for their love, understanding, and encouragement. Thanks also go to all of my friends for their suggestions, encouragement, kindness, and big help in everything.

TABLE OF CONTENTS

				PAGE
	Title	Page		i
	Abstr	ract		iii
	Ackn	owled	gments	v
	List o	of Tab	les	ix
	List o	of Figu	nres	x
CHAPTER				
I	INTE	RODU	UCTION	
	1.1	Backg	round	1
		1.1.1	Starch	1
		1.1.2	Rheology	3
		1.1.3	Microstructure	11
	1.2	Litera	ture Survey	11
	1.3	Objec	tives of Research	17
п	EXPI	ERIM	IENTAL SECTION	
	2.1	Mater	ials	18
	,	2.1.1	High Density Polyethylene	18
	,	2.1.2	Starch	18
	2	2.1.3	Calcium Oxide	18
	2	2.1.4	Natural Rubber	18
	2	2.1.5	Zinc Stearate	18

CHAPTER				PAGE
	2.2	Instru	ments	19
		2.2.1	Two-roll Mill	19
		2.2.2	Twin-screw Extruder	19
		2.2.3	Compression Molding Machine	19
		2.2.4	Capillary Rheometer	19
		2.2.5	Dynamic Mechanical Spectrometer	20
		2.2.6	Scanning Electron Microscope	20
	2.3	Proce	dure	20
		2.3.1	Sample Preparation	20
		2.3.2	Rheological Measurements	22
		2.3.3	Microstructure Characterization	25
III	RES	SULTS	S AND DISCUSSION	
	3.1	Rheol	ogical Studies	26
		3.1.1	Viscous Behavior	26
		3.1.2	Elastic Behavior	32
		3.1.3	Viscoelastic Behavior	35
	3.2	Micro	estructure Characterization	43
		3.2.1	Starch	43
		3.2.2	HDPE	44
		3.2.3	Tapioca Starch-based HDPE Blends	45
		3.2.4	Rice Starch-based HDPE Blends	46
		3.2.5	Comparison Between Tapioca and Rice	
			Starch-based HDPE Blends	47

CHAPTE	R	PAGE
IV	CONCLUSIONS	48
	4.1 Rheological Studies	48
	4.2 Microstructure Characterization	49
	REFERENCES	50
	CURRICULUM VITAE	53

LIST OF TABLES

TABLE		
2.1	Conditions for compounding materials in twin screw extruder	21
3 1	Power law index (n) for the starch-HDPE blends at 180°C	28

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Types of flow curves: (a) arithmetic, (b) logarithmic.	
	N = Newtonian, P = Pseudoplastic, D = Dilatant	5
1.2	Stress-strain relationship for elastic solids	8
1.3	Deformational and recovery behavior of a Hookean solid,	
	a Newtonian fluid, and a viscoelastic material	9
1.4	The schematic stress response of an elastic, a viscous,	
	and a viscoelastic material to a sinusoidally applied strain	10
2.1	Shear stress-strain curve of a solid	24
3.1	Effect of tapioca starch content on viscosity of blends	
	containing 0, 10, 20, 30, and 40 wt % of starch at 180°C	
	at various apparent shear rates	27
3.2	Effect of rice starch content on viscosity of blends	
	containing 0, 10, 20, 30, and 40 wt % of starch at 180°C	
	at various apparent shear rates	27
3.3	Effect of starch type on viscosity of blends at 180°C:	
	(a) 10 wt % of starch, (b) 20 wt % of starch,	
	(c) 30 wt % of starch, and (d) 40 wt % of starch	29
3.4	Effect of temperature on viscosity of HDPE	30
3.5	Effect of temperature on viscosity of blends containing	
	20 wt % of tapioca starch	31
3.6	Effect of temperature on viscosity of blends containing	
	20 wt % of rice starch	31

FIGURE		PAGE
3.7	Shear stress-strain curves for blends containing different	
	tapioca starch contents analyzed at 30°C	32
3.8	Effect of starch type on shear yield stress of blends at 30°C	33
3.9	Effect of starch type on shear yield strain of blends at 30°C	34
3.10	Effect of starch type on shear modulus of blends at 30°C	35
3.11	Effect of tapioca starch content on storage modulus of blends	
	containing 0, 10, 20, 30, and 40 wt % of starch at 30°C	36
3.12	Effect of tapioca starch content on loss modulus of blends	
	containing 0, 10, 20, 30, and 40 wt % of starch at 30°C	37
3.13	Effect of tapioca starch content on loss tangent of blends	
	containing 0, 10, 20, 30, and 40 wt % of starch at 30°C	37
3.14	Effect of rice starch content on storage modulus of blends	
	containing 0, 10, 20, 30, and 40 wt % of starch at 30°C	38
3.15	Effect of rice starch content on loss modulus of blends	
	containing 0, 10, 20, 30, and 40 wt % of starch at 30°C	39
3.16	Effect of rice starch content on loss tangent of blends	
	containing 0, 10, 20, 30, and 40 wt % of starch at 30°C	39
3.17	Effect of starch type on storage modulus of blends at 30°C:	
	(a) 10 wt % of starch, (b) 20 wt % of starch,	
	(b) 30 wt % of starch, and (d) 40 wt % of starch	40
3.18	Effect of starch type on storage modulus in the glassy state	
	of blends at 30°C	41
3.19	Effect of starch type on loss modulus of blends at 30°C:	
	(a) 10 wt % of starch, (b) 20 wt % of starch,	
	(c) 30 wt % of starch, and (d) 40 wt % of starch	42

FIG	URE		PAGE
3.	.20	Effect of starch type on loss tangent of blends at 30°C:	
		(a) 10 wt % of starch, (b) 20 wt % of starch,	
		(c) 30 wt % of starch, and (d) 40 wt % of starch	43
3	.21	Scanning electron micrographs of starches: (a) tapioca starch,	
		and (b) rice starch	44
3.	.22	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of HDPE	:
		(a) at 35X magnification, and (b) at 1000X magnification	44
3.	.23	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of	
		tapioca starch-based HDPE blends:	
		(a) 10 wt % of starch, (b) 20 wt % of starch,	
		(c) 30 wt % of starch, and (d) 40 wt % of starch	45
3.	.24	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of	
		rice starch-based HDPE blends:	
		(a) 10 wt % of starch, (b) 20 wt % of starch,	
		(c) 30 wt % of starch, and (d) 40 wt % of starch	46
3.	.25	Scanning electron micrographs of fractured surfaces of	
		blends containing 20 wt % of starch : (a) tapioca starch-based	
		HDPE blend, and (b) rice starch-based HDPE blend	47