

**DEGRADATION OF HDPE/STARCH BLENDS CONTAINING
PROOXIDANT, AUTOOXIDANT AND COMPATIBILIZERS**

Ms. Harittapak Kiratisaevee

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

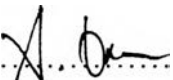
2000

ISBN 974-334-170-6


I19300189


Thesis Title : Degradation of HDPE/Starch Blends containing
Prooxidant, Autooxidant and Compatibilizers
By : Ms. Harittapak Kiratisaevee
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Assoc. Prof. David C. Martin
Dr. Ratana Rujiravanit


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


..... College Director
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. David C. Martin)


.....
(Dr. Ratana Rujiravanit)


.....
(Dr. Pitt Supaphol)

ABSTRACT

4172008063: POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEYWORD: Starch / Prooxidant / Autooxidant / Compatibilizer /

Thermooxidation / Enzymatic Degradation

Harittapak Kiratisaevee: Degradation of HDPE/Starch Blends
Containing Prooxidant, Autooxidant and Compatibilizers.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. David C. Martin and Dr. Ratana
Rujiraranit, 47 pp. ISBN 974-334-170-6

The effects of zinc stearate as a prooxidant, natural rubber as an autooxidant, and three different compatibilizers on the degradation of polyethylene/tapioca starch blends were investigated. The compatibilizers used in the blends were poly(ethylene-*co*-acrylic acid) (EAA), poly(ethylene-*co*-vinyl acetate) (EVA) and polyethylene-*graft*-maleic anhydride (PE-*g*-MA). The enzymatic degradation of the starch component was studied by using enzyme α -amylase. The thermooxidative degradation of the HDPE component was carried out by heating the blends in an air circulation oven at 75°C. The enzymatic degradation was monitored by measuring the weight loss due to starch hydrolysis. In addition, the microstructures of the specimens before and after enzyme treatment were investigated. The progress of thermooxidation was followed by determining carbonyl index derived from FTIR measurements, melt flow index and the change in mechanical properties. It was found that zinc stearate and natural rubber were effective as prooxidant and autooxidant, respectively. The oxidation rate increased with increasing amount of starch. The addition of EAA in the polymer blends enhanced the thermooxidative reaction. The blends with higher amounts of starch showed higher rates of enzymatic degradation. Preheating the blends before enzyme treatment led to an increase in the extent of starch hydrolysis.

บทคัดย่อ

เหตุทัก กิรติเสวี: การย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงกับแป้งโดยมีสารเริ่มปฏิกิริยาออกซิเดชัน สารที่ถูกออกซิเดชันอัตโนมัติ และ สารเสริมความเข้ากันได้ (Degradation of HDPE/Starch Blends Containing Prooxidant, autooxidant and compatibilizers) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. เดวิด ซี มาร์ติน (Assoc. Prof. David C. Martin) ดร. รัตนา รุจิรวนิช. 47 หน้า ISBN 974-334-170-6

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของซิงค์สเตียเรต (Zinc stearate) ซึ่งถูกใช้เป็นสารเริ่มปฏิกิริยาออกซิเดชัน (prooxidant) และผลกระทบของยางธรรมชาติซึ่งถูกใช้เป็นสารที่ถูกออกซิเดชันอัตโนมัติ (autooxidant) รวมทั้งผลกระทบของสารเสริมความเข้ากันได้ (compatibilizer) ต่อการย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) กับแป้ง สารเสริมความเข้ากันได้ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนกับไวนิลอะซิเตต (poly(ethylene-co-vinyl acetate)) (EVA) พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนกับกรดอะคริลิก (poly(ethylene-co-acrylic acid)) (EAA) และ พอลิเมอร์ร่วมชนิดกราฟท์ระหว่างพอลิเอทิลีนกับมาเลอิก แอนไฮไดรด์ (polyethylene-graft-maleic anhydride) (PE-g-MA) การย่อยสลายทางชีวภาพโดยใช้เอนไซม์อไมเลสจะถูกตรวจสอบตรวจสอบโดยดูจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างระดับจุลภาคของพอลิเมอร์ผสมก่อนและหลังการย่อยสลาย และการหาน้ำหนักที่หายไปเพื่อหาอัตราการย่อยสลายของแป้ง การย่อยสลายด้วยความร้อนถูกศึกษาโดยการให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์ผสมในตู้อบที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส อัตราการย่อยสลายถูกศึกษาโดยการวัดดัชนีการเกิดหมูคาร์บอนิล และการเปลี่ยนแปลงทางสมบัติเชิงกล ผลการศึกษาพบว่าซิงค์สเตียเรตและยางธรรมชาติเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาออกซิเดชันและสารที่ถูกออกซิเดชันอัตโนมัติที่มีประสิทธิภาพ และอัตราการย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแป้งในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิเอทิลีนกับกรดอะคริลิกซึ่งถูกใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้สามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยความร้อนได้ พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณแป้งมากจะแสดงอัตราการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ที่สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณแป้งน้อย การให้ความร้อนกับพอลิเมอร์ผสมก่อนทำการย่อยสลายโดยใช้เอนไซม์ทำให้อัตราการถูกย่อยสลายของแป้งมากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ถูกให้ความร้อน

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulaongkorn University where she has gained invaluable knowledge in the Polymer Science program. She would like to thank Thai Polyacetal Co., Ltd. (TPA) and Thai Polycarbonate Co., Ltd. where she has supported a full non-bonding scholarship. Sincere thanks also go to Bangkok Polyethylene Co., Ltd., Siam Modified Starch Co., Ltd., Imperial Industrial Chemicals (Thailand) Co., Ltd., and Professor Seiichi Tokura for providing the raw materials used in this work.

She would like to express her sincere gratitude to her advisor, Dr. Ratana Rujiravanit, for her invaluable suggestions and also Associated Professor David C. Martin who originated this topic. She is deeply indebted to Mr. John W. Ellis and Dr. Pitt Supaphol for providing constructive criticisms, suggestions.

She would like to thank all of the classmate and staff of the Petroleum and Petrochemical College for their assistance.

She would like to give special thank to her family who gave her their unfailing love, understanding, and generous encouragement during her studies.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
	List of Scheme	xii
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
	1.1 Background	1
	1.2 Starch	2
	1.3 Polyethylene	4
	1.4 Polymer Degradation	5
	1.4.1 Enzymatic Degradation of Starch	5
	1.4.2 Degradation of Synthetic Polymers	5
	1.5 Objective	11
II	LITERATURE SURVEY	8
	2.1 Compatibility of Polyethylene/Starch Blends	8
	2.1.1 Modification of Starch Hydroxyls	9
	2.2.2 Modification of Polyethylene	10
	2.2.3 Using Compatibilizers	10
	2.2 Oxidative Degradation of Polyethylene	11
	2.3 Degradation of Starch-Base Plastic	14

CHAPTER		PAGE
III	EXPERIMENTAL	18
	3.1 Materials	18
	3.1.1 Polymer Matrix	18
	3.3.2 Biodegradable Filler	18
	3.3.3 Autooxidant	18
	3.3.4 Prooxidant	18
	3.3.5 Compatibilizers	19
	3.3.6 Enzyme α -Amylase	19
	3.2 Blends Preparation	19
	3.3 Degradation Procedure	21
	3.3.1 Part I : Thermooxidative Degradation	21
	3.3.2 Part II : Enzymatic Degradation	21
	3.4 Evaluation of the Degradation	22
	3.4.1 Mechanical Properties	22
	3.4.2 Melt Flow Index	22
	3.4.3 Fourier Transform Infrared Spectra and Carbonyl Index	22
	3.4.4 Scanning Electron Microscopy	23
IV	RESULTS AND DISCUSSION	24
	4.1 Part I : Thermooxidative degradation	24
	4.1.1 Effect of Prooxidant and Starch	24
	4.1.2 Effect of Autooxidant and the Combination of Prooxidant and Autooxidant	32
	4.1.3 Effect of Compatibilizers	37
	4.2 Enzymatic Degradation	40
	4.2.1 Microstructure	40
	4.2.2 Effect of Starch Content	41

CHAPTER		PAGE
	4.2.3 Effect of Preheat Treatment	42
V	CONCLUSIONS	43
	REFERENCES	44
	CURRICULUM VITAE	47

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The blends containing various additives	20

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Chemical structure of starch	3
1.2 Model of starch crystallite	4
4.1 FTIR spectra of PE containing zinc stearate as a prooxidant during incubation at 75°C	24
4.2 Carbonyl region of PE containing zinc stearate as a prooxidant during incubation at 75°C	25
4.3 Carbonyl index of PE containing zinc starate and starch during incubation at 75°C	26
4.4 Microstructure of granular starch-filled PE matrix	28
4.5 Model of granular starch filled-PE matrix showing cross section of the films	28
4.6 Melt flow index of PE containing zinc stearate and starch during incubation at 75°C	29
4.7 Tensile strength of PE containing zinc stearate and starch during incubation at 75°C	30
4.8 Elongation at break of PE containing zinc stearate and starch during incubation at 75°C	31
4.9 Carbonyl index of the blends containing natural rubber during incubation at 75°C	32
4.10 Tensile strength of PE containing zinc stearate and natural rubber during incubation at 75°C	34
4.11 Elongation at break of PE containing zinc stearate and natural rubber during incubation at 75°C	35

FIGURE	PAGE
4.12 Infrared spectra of PE containing 1 wt% of zinc stearate and 20 wt% of natural rubber during incubation at 75°C	37
4.13 Carbonyl index of PE containing 1wt% of zinc stearate, 5 wt% of natural rubber and 20 wt% of starch with various types of compatibilizers during incubation at 75°C	38
4.14 Tensile strength of PE containing 1 wt% of zinc stearate, 5 wt% of natural rubber and 20 wt% of starch with various types of compatibilizers during incubation at 75°C	39
4.15 Elongation at break of PE containing 1 wt% of zinc stearate, 5 wt% of natural rubber and 20 wt% of starch with various types of compatibilizers during incubation at 75°C	39
4.16 Microstructure of granular starch-filled PE matrix before and after enzyme treatment	40
4.17 Percentage of starch hydrolysis of granular starch-filled PE matrix during enzyme treatment	41
4.18 Effect of compatibilizers and preheat treatment at 75°C for 8 days on the percentage of starch hydrolysis	42

LIST OF SCHEME

SCHEME	PAGE
1.1 Hydrolysis reaction of starch catalyzed by enzyme amylase	5
2.1 Cycle of polyethylene thermooxidation	12
4.1 Thermooxidation mechanism of PE	27
4.2 Catalytic effect of transition metal	27
4.3 Thermooxidation mechanism of PE enhanced by autooxidant	33
4.4 Mechanism of chain branching or crosslinking of PE during incubation	36