

**DEGRADATION OF STARCH-BASED HIGH DENSITY
POLYETHYLENE BLENDS CONTAINING
A PROOXIDANT ADDITIVE**

Ms. Watanaporn Pornsiripong

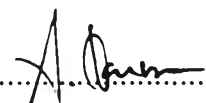
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1998


ISBN 974-638-482-1


Thesis Title : Degradation of Starch-Based High Density Polyethylene
Blends Containing a Prooxidant Additive
By : Ms. Watanaporn Pornsripong
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.



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

Thesis Committee


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


.....
(Dr. Ratana Rujiravanit)


.....
(Mr. John W. Ellis)


.....
(Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

ABSTRACT

962019 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS : Starch / Prooxidant / Biodegradation / Thermal oxidative degradation

Watanaporn Pomsiripong : Degradation of Starch-Based High Density Polyethylene Blends Containing a Prooxidant Additive. Thesis Advisors : Assoc. Prof. David C. Martin, Dr. Ratana Rujiravanit and Mr. John W. Ellis, 52 pp. ISBN 974-638-482-1

Degradation of starch-based high density polyethylene (HDPE) blends containing natural rubber and zinc stearate as a prooxidant additive was studied. The enzymatic degradation of the starch component was investigated using enzyme α -amylase and the thermal oxidative degradation of the HDPE component was carried out by heating the polymer blends in an air-forced oven at 80°C and 100°C. The progress of polymer degradation was monitored by measuring the weight loss and characterized using Extrusion Plastimetry, Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and a Universal Testing Machine. After being subjected to heat treatment, pure HDPE and starch-based HDPE were not found to be degraded, while for HDPE containing the prooxidant additive, the polymer was found to be degraded. For enzymatic studies, an increase in the starch content of the polymer blends led to an increase in starch hydrolysis. The degradation rate of polymer blends was found to be accelerated by the combination of thermal oxidative degradation and enzymatic degradation rather than by either mechanism operating alone.

บทคัดย่อ

วัฒนาพร พรสิริพงษ์ : การย่อยสลายของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงผสมกับ
แป้งและสารช่วยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Degradation of Starch-Based High
Density Polyethylene Blends Containing a Prooxidant Additive) อ.ที่ปรึกษา :
รศ. ดร. เดวิด ซี มาร์ติน (Assoc. Prof. David C. Martin) ดร. รัตนา รุจิรวนิช และ
มร. จอห์น ดับเบิลยู เอลลิส (Mr. John W. Ellis) 52 หน้า ISBN 974-638-482-1

พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) ผสมแป้งและสารช่วยการเกิดปฏิกิริยา
ออกซิเดชัน ซึ่งประกอบด้วยยางธรรมชาติและซิงค์สเตริยเรด ถูกนำมาศึกษาการย่อยสลายทาง
ชีวภาพโดยการใช้เอ็มไซม์แอลฟาไมเรส และการย่อยสลายโดยความร้อนด้วยการให้ความร้อน
กับพอลิเมอร์ผสมในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 และ 100 องศาเซลเซียส การย่อยสลายจะถูกตรวจสอบโดย
การวัดการเปลี่ยนแปลงในดัชนีการไหล, ดัชนีการเกิดหมู่คาร์บอนิล, สมบัติเชิงกล และลดลงของ
น้ำหนักพอลิเมอร์ผสม ผลการศึกษาการย่อยสลายโดยความร้อนพบว่า พอลิเอทิลีนความหนาแน่น
สูงผสมแป้งที่มีสารช่วยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดการย่อยสลายโดยความร้อนได้ ในขณะที่
พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงผสมแป้งจะไม่มี การย่อยสลาย
ดังกล่าวเกิดขึ้น ส่วนผลการย่อยสลายทางชีวภาพโดยเอ็มไซม์พบว่า ปริมาณของแป้งที่ผสมใน
พลาสติกมีผลต่ออัตราการย่อยสลาย โดยอัตราการย่อยสลายโดยเอ็มไซม์จะเพิ่มสูงขึ้น เมื่อปริมาณ
ของแป้งที่ผสมเพิ่มขึ้น และยังศึกษาพบว่า การย่อยสลายโดยความร้อนร่วมกับการย่อยสลายทาง
ชีวภาพโดยเอ็มไซม์ จะมีอัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมได้รวดเร็วกว่าการย่อยสลาย
โดยกระบวนการใดกระบวนการหนึ่งเพียงอย่างเดียว

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, where she has gained invaluable knowledge in the Polymer Science program. Sincere thanks also go to Siam Modified Starch Co., Ltd., Victor & Prosper Limited Partnership and Imperial Industrial Chemicals Thailand Co., Ltd. for providing the raw materials used in this work.

She would like to express her sincere gratitude to her advisor, Assoc. Prof. David C. Martin for his invaluable suggestions. She is deeply indebted to Dr. Ratana Rujiravanit and Mr. John W. Ellis for providing constructive criticisms, suggestions and proof-reading of the manuscript. She would like to give special thank to Dr. Kanchana Trakulcoo for her helpful discussions. She would also like to thank Mr Bernd - Udo Jacob for his technical assistance.

She would like to thank all of the staff of the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their assistance and in allowing her to use the research facilities.

She is also indebted to her family who gave her their unfailing love, understanding, and generous encouragement during her studies and thesis work. Thanks also go to her classmates for their help throughout her studies.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Tables	ix
List of Figures	x
List of Scheme	xii
 CHAPTER	
I	INTRODUCTION
1.1	Plastics 1
1.1.1	Incineration 1
1.1.2	Landfill 2
1.1.3	Recycling 2
1.2	Starch 4
1.3	Degradation of Starch-Based Plastics 6
1.3.1	Gelatinized Starch 6
1.3.2	Granular Starch 8
1.4	Objectives 11
II	LITERATURE SURVEY
2.1	The Use of Gelatinized Starch as a Filler 13
2.2	The Use of Granular Starch as a Filler 13

CHAPTER	PAGE
III	EXPERIMENTAL SECTION
3.1	Materials 18
3.2	Experimental Procedure 19
3.2.1	Plastic Samples Preparation 19
3.3	Degradation Procedure 20
3.3.1	Part I : Thermal Oxidative Degradation 20
3.3.2	Part II : Biodegradation of Starch 20
3.3.3	Part III : Combined of Thermal Oxidative Degradation and Biodegradation 21
3.4	Evaluation of the Degradation 22
3.4.1	Mechanical Properties 22
3.4.2	Melt Flow Index (MFI) 23
3.4.3	Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy 23
3.4.4	Scanning Electron Microscopy (SEM) 24
3.4.5	Weight loss 24
IV	RESULTS AND DISCUSSION
4.1	Part I : Thermal Oxidative Degradation 26
4.1.1	Melt Flow Index 26
4.1.2	Carbonyl Index 30
4.1.3	Mechanical Properties 35
4.2	Part II : Biodegradation of Starch 38
4.3	Part III : Combined of Thermal Oxidative Degradation and Biodegradation 46
V	CONCLUSIONS 48

CHAPTER	PAGE
REFERENCES	49
CURRICULUM VITAE	52

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Starch-HDPE Blends Containing Various Additives	19
4.1	Infrared Vibrations and Assignments for HDPE and starch	43

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.1	Melt flow index after heat treatment at 80°C	26
4.2	Effect of starch content on MFI of samples containing prooxidant after heat treatment at 80°C	28
4.3	Effect of starch content on the structure of PE matrix : a)10% starch and b) 30% starch.	28
4.4	SEM micrograph of starch granules in PE matrix	29
4.5	Effect of temperature on MFI of 20% starch/HDPE blends containing prooxidant after heat treatment	30
4.6	Infrared spectra of a heat-treated 20% starch/HDPE blends containing prooxidant, at 80°C. (a) Entire IR spectra of the 60 days heat-treated samples. (b) IR spectra of 0-60 days heat-treated samples in the carbonyl region	31
4.7	Carbonyl index (A_{1715}/A_{1465}) after heat treatment at 80°C	32
4.8	Effect of starch content on CI of the blends containing prooxidant after heat treatment at 80°C	33
4.9	Effect of temperature on CI of 20% starch/HDPE sample containing prooxidant after heat treatment	34
4.10	Elongation at yield after heat treatment at 80°C	35
4.11	Effect of starch content on the elongation at yield of starch/HDPE blends containing prooxidant after heat treatment at 80°C	36
4.12	Effect of temperature on the elongation at yield of 20% starch/HDPE blends containing prooxidant after heat treatment	37

FIGURE	PAGE
4.13 Effect of enzyme treatment on weight loss of starch/HDPE films containing prooxidant after shaking for 12 hours at 80 °C	38
4.14 Percentage of weight loss and starch hydrolysis after treatment with enzyme α -amylase by shaking for 12 hours at 80°C	39
4.15 SEM micrographs (angle of inclination) of the surface of 30% starch/HDPE films containing prooxidant (a) before and (b) after enzyme treatment. (Magnification \times 500)	40
4.16 SEM micrographs (angle of inclination) of the surface of 30% starch/HDPE films containing prooxidant (a) before and (b) after enzyme treatment. (Magnification \times 500)	41
4.17 Starch hydrolysis by the action of enzyme α -amylase as a function of time	42
4.18 IR spectra of (a) 100% HDPE and (b) 20% starch/HDPE blends	44
4.19 IR spectra of 30% starch/HDPE film containing prooxidant after hydrolysis by enzyme α -amylase for 0, 6 and 12 hours.	45
4.20 Percentage of starch hydrolysis by enzyme α -amylase as a function of time for 30% starch/HDPE films containing prooxidant. (A) Incubated after heating at 80°C for 20 days (B) incubated without prior heating	46
4.21 Percentage of starch hydrolysis as a function of time by enzyme α -amylase for 30% starch/HDPE films. (A) Incubated after heating at 80°C for 20 days (B) incubated without prior heating	47

LIST OF SCHEME

SCHEME		PAGE
4.1	Mechanism of oxidative degradation of polyethylene enhanced by prooxidant	27