

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
CHITIN/CELLULOSE BLEND FILMS**

Ms. Atchachinee Phonwong


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 974-334-163-3

I 19313330


**Thesis Title** : Preparation and Characterization of Chitin/Cellulose  
Blend Films  
**By** : Ms. Atchachinee Phonwong  
**Program** : Polymer Science  
**Thesis Advisors** : Assoc. Prof. Steven D. Hudson  
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. Steven D. Hudson)

  
.....  
(Dr. Ratana Rujiravanit)

  
.....  
(Dr. Manit Nithitanakul)

## ABSTRACT

4172001063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS : Chitin film / Cellulose film / Chitin and Cellulose Blend Films / Equilibrium Water Content / Degree of Swelling / Mechanical Properties / Oxygen Permeability  
Atchachinee Phonwong : Preparation and Characterization of Chitin/Cellulose blend films. Thesis Advisor : Dr. Ratana Rujiravanit and Assoc. Prof. Steven D. Hudson, 54 pp. ISBN 974-334-163-3

Films of chitin/cellulose blends were prepared with various ratios of the components. The effect of blend composition on the mechanical properties, water absorption and oxygen permeability of the films was studied. The tensile strength and elongation at break of the chitin/cellulose blend films were improved by increasing the cellulose content to 80%. The effects of salt type, salt concentration and pH on the degree of swelling of the blend films, which had cellulose contents ranging from 0-100%, were studied. It was found that the blend film with 60% cellulose content had the maximum degree of swelling in the solution containing salts, namely NaCl, LiCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, and FeCl<sub>3</sub>. Among these salts, the blend film immersed in LiCl solution had the highest degree of swelling. The effect of pH on the degree of swelling of the films was studied at pH 3, 5, 7 and 10. The degree of swelling of the blend films decreased as the pH of the solutions increased. In addition, the effect of cellulose content on the oxygen permeability was investigated. It was found that the blend films had lower oxygen permeability than those of pure chitin and cellulose films.

## บทคัดย่อ

อัชมาชณี ผลวงษ์ : การเตรียมและวิเคราะห์คุณสมบัติของฟิล์มที่ได้จากการผสมของไคตินและ เซลลูโลส (Preparation and Characterization of Chitin/Cellulose Blend films) อ. ที่ปรึกษา : ดร.รัตนา รุจิรวานิช และ รศ. ดร. สตีเวน ดี ฮัดสัน, 54 หน้า ISBN 974-334-163-3

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาการเตรียมฟิล์ม วิเคราะห์และทดสอบคุณสมบัติของฟิล์มที่ได้จากการผสมไคตินและเซลลูโลสในอัตราส่วนที่ต่างกัน โดยทำการละลายไคตินและเซลลูโลส ในตัวทำละลายระบบเดียวกันคือ LiCl/N,N-dimethylacetamide (DMAc) โดยความแตกต่างของการเตรียมสารละลายของไคตินและเซลลูโลสจะแตกต่างกันที่เปอร์เซ็นต์ของเกลือที่ใช้ และอุณหภูมิที่ใช้ในการละลาย นำฟิล์มที่ได้ไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนของไคตินและเซลลูโลสในฟิล์มที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆของฟิล์มเช่น คุณสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) คุณสมบัติการดูดซึมน้ำ (Water absorption) ผลกระทบของเกลือ (Salt) และความเข้มข้นของเกลือ (Salt concentration) และ pH ต่อค่า degree of swelling ตลอดจนศึกษา คุณสมบัติการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen permeability) ของฟิล์ม ผลการศึกษาพบว่า ค่าการดูดซึมน้ำของไคตินฟิล์มจะมีค่ามากกว่าเซลลูโลสฟิล์ม ดังนั้นฟิล์มที่ได้จากการผสมของไคตินและเซลลูโลสจึงมีค่าการดูดซึมน้ำน้อยลงเมื่อปริมาณเซลลูโลสมากขึ้น และผลของสารละลายเกลือต่อค่า degree of swelling จะมีค่ามากที่สุด ในฟิล์มที่มีปริมาณเซลลูโลส 60% การทดสอบคุณสมบัติเชิงกลก็พบว่า ฟิล์มที่ได้จากการผสมกันของไคตินและเซลลูโลสจะมีคุณสมบัติการทนต่อแรงดึง (Tensile strength) และค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงของความยาวต่อความยาวเดิมที่จุดขาด (Elongation at break) มีค่าสูงกว่าฟิล์มของไคตินและเซลลูโลสเพียงอย่างเดียวและจะได้ค่าสูงสุดในฟิล์มที่มีปริมาณเซลลูโลส 80%.

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where I have gained the knowledge in polymer science. I also would like to thank Surapol Food Company for the support of the raw materials used in through this work.

I would like to express the grateful appreciation to my advisors, Assoc. Prof. Steven D. Hudson and Dr. Ratana Rujiravanit for their invaluable suggestion and criticism. I also wish to give special thank to Prof. Seiichi Tokura and Mr. John W. Ellis for providing technical knowledge and helpful suggestion.

I am also indebted to my family for their love, understanding and encouragement me during my studied and thesis work.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	x
List of Figures	xi
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b> 1
	1.1 Chitin 2
	1.2 Cellulose 5
<b>II</b>	<b>LITERATURE SURVEY</b> 8
	2.1 Chitin 8
	2.2 Cellulose 9
	2.3 Chitin blend with other polymers 11
	2.4 Cellulose blend with other polymers 13
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b> 14
	3.1 Materials 14
	3.2 Equipments 14

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.2.1 Restch sieving machine	14
3.2.2 Capillary viscometer	14
3.2.3 FTIR spectrophotometer	14
3.2.4 Wide-angle x-ray diffractometer	15
3.2.5 Thermogravimetric analyzer	15
3.2.6 Tensile tester	15
3.2.7 Gas permeability tester	15
3.3 Methodology	16
3.3.1 Preparation of chitin	16
3.3.2 Degree of deacetylation of chitin	16
3.3.3 Viscosity-average molecular weight of chitin	17
3.3.4 Preparation of chitin/cellulose blend films	18
3.3.4.1 Preparation of LiCl/DMAc solvent preparation	18
3.3.4.2 Preparation of chitin solution	18
3.3.4.3 Preparation of cellulose solution	18
3.3.4.4 Preparation of the blend films	19
3.3.5 FTIR spectra	19
3.3.6 Thermogravimetric analysis	20
3.3.7 x-ray diffraction	20
3.3.8 Equilibrium water content	20
3.3.9 Swelling behavior	20
3.3.10 Mechanical properties	21
3.3.11 Oxygen permeability testing	21

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>23</b>
4.1 Characterization of chitin	23
4.1.1 Chitin production	23
4.1.2 Determination of degree of deacetylation of chitin	24
4.1.3 Determination of molecular weight of chitin	25
4.2 Film preparation	26
4.3 FTIR analysis	27
4.4 X-ray analysis	28
4.5 Thermogravimetric analysis	29
4.6 Equilibrium water content	13
4.7 Effect of salt type on the degree of swelling of chitin/cellulose blend film	32
4.8 Effect of salt concentration on the degree of swelling of chitin/cellulose blend films	34
4.9 Effect of pH on the degree of swelling of chitin/cellulose blend films	35
4.10 Mechanical Properties	37
4.11 Oxygen permeability	39
4.12 Surface morphology	40
<b>V CONCLUSIONS</b>	<b>42</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>43</b>



<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>APPENDIX A</b>	47
<b>APPENDIX B</b>	48
<b>APPENDIX C</b>	53
<b>CURRICULUM VITAE</b>	54

**LIST OF TABLES**

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
1.1 Some applications of chitin-based materials	3
4.1 Yield of chitin production	23
A1 Equilibrium water content (EWC) of chitin/cellulose blend films.	47
B1 Degree of swelling of the chitin/cellulose blend films when the blend films immersed in 0.05, 0.125, 0.25 and 0.50 M NaCl solutions.	48
B2 Degree of swelling of the chitin/cellulose blend films when the blend films immersed in 0.05, 0.125, 0.25 and 0.50 M LiCl solutions.	49
B3 Degree of swelling of the chitin/cellulose blend films when the blend films immersed in 0.05, 0.125, 0.25 and 0.50 M CaCl <sub>2</sub> solutions.	50
B4 Degree of swelling of the chitin/cellulose blend films when the blend films immersed in 0.05, 0.125, 0.25 and 0.50 M FeCl <sub>3</sub> solutions.	51
B5 Degree of swelling of the chitin/cellulose blend films when the blend films immersed in 0.05, 0.125, 0.25 and 0.50 M AlCl <sub>3</sub> solutions.	52
C Degree of swelling of the chitin/cellulose blend films at various pH solutions.	53

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Chemical structures of (a) chitin (b) chitosan	2
1.2 Chemical structure of cellulose	6
3.1 Schematic drawing of a Brugger gas permeability tester	15
4.1 FTIR spectrum of chitin powder	24
4.2 The reduced viscosity ( $\eta_{sp}/C$ ) and $\ln(\eta_{rel}/C)$ versus concentration of chitin solution	26
4.3 FTIR spectra of the chitin cellulose blend films	28
4.4 The x-ray diffraction pattern of chitin/cellulose blend films	29
4.5 The degradation temperature of the blend films as a function of cellulose content	30
4.6 The degradation of the blend film at 80% cellulose content	31
4.7 The equilibrium water content of chitin/cellulose blend films as a function of cellulose content	31
4.8 Effect of salt type on degree of swelling of chitin/cellulose blend films as a function of cellulose content when the salt concentration	33
4.9 The degree of swelling of chitin/cellulose blend films when the blend composition was 60% cellulose content as a function of salt concentration.	35
4.10 The degree of swelling of chitin/cellulose blend films at various blend composition as a function of pH.	36
4.11 The tensile strength of the chitin/cellulose blend films as a function of cellulose content.	37

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.12 The elongation at break of the chitin/cellulose blend films as a function of cellulose content	38
4.13 The oxygen permeability rate of chitin/cellulose blend films as a function of cellulose content	40
4.14 The optical microscope photograph of chitin/cellulose blend films.	41