

BIODEGRADATION OF LDPE/BANANA STARCH FILMS COMPATIBILIZED WITH
ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER

Miss Kanjana Charoenkongthum

ศูนย์วิทยทรัพยากร

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology

Departmental of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

ISBN 974-03-0445-1

การย่ออย่างทางชีวภาพของฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ/แบ่งกล้วย
โดยใช้เอทิลีนไวนิลแอซีเตตโคพอลิเมอร์เป็นสารช่วยผสม

นางสาวกานุจนา เจริญคงธรรม

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

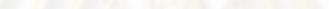
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0445-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

 Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphiphichitr, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

S. Chayuljitt Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chauviuliit)

 Thesis Advisor
(Duangdao Aht-Ong, Ph.D.)

Paiparn Santisuk . Member
(Associate Professor Paiparn Santisuk)

Umesh Udom Member
(Associate Professor Werasak Udomkitchdechia, Ph.D.)

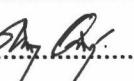
Onusa Saravari Member
(Associate Professor Onusa Saravari)

กาญจนา เจริญคงธรรม : การย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ/แบ่งกล้ำยโดยใช้เอทิลีนไวนิลแอซีเทตโคพอลิเมอร์เป็นสารช่วยผสม.
(BIODEGRADATION OF LDPE/BANANA STARCH FILMS COMPATIBILIZED WITH ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER) อ.ที่ปรึกษา : ดร. ดวงดาว ชาจงค์, 118 หน้า. ISBN 974-03-0445-1.

งานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของปริมาณแบ่งและสารช่วยผสม (compatibilizer) ที่มีต่อสมบัติความทนแรงดึง และการย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมชนิดใหม่ว่าระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และแบ่ง โดยมีเอทิลีนไวนิลแอซีเทตโคพอลิเมอร์ (EVA) เป็นสารช่วยผสม แบ่งที่ใช้ในการศึกษา ได้แก่ แบ่งกล้ำย โดยใช้แบ่งในปริมาณ 0-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของแบ่งกล้ำย ทำการขันรูปฟิล์ม จากนั้นศึกษาสมบัติทางกายภาพ และสมบัติความทนแรงดึง ศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพของฟิล์มโดยการแช่ลงใน activated sludge และการใช้เอนไซม์ และติดตามการสลายตัวของฟิล์มด้วยการวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก การเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพ ตลอดจนการเปลี่ยนแปลงของสมบัติความทนแรงดึง

ผลการศึกษาพบว่า ปริมาณแบ่งกล้ำยและสารช่วยผสมมีผลต่อการสลายตัว สมบัติทางความร้อน และสมบัติความทนแรงดึงของฟิล์ม โดยการย่อยสลายของฟิล์มจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแบ่งกล้ำยเพิ่มขึ้น ขณะที่สมบัติความทนแรงดึงมีค่าลดลง โดยเฉพาะการย่อยสลายของฟิล์มโดยใช้เอนไซม์จะมีอัตราการย่อยสลายที่เร็วกว่าการย่อยสลายโดยใช้ activated sludge การเติมสารช่วยผสมลงไปทำให้สมบัติความทนแรงดึงและความทนต่อความร้อนเพิ่มขึ้น ขณะที่อัตราการสลายตัวลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไม่ได้เติมสารช่วยผสม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต ๖๗๙๒ ๑๘๗๐๖๘
 สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา 
 ปีการศึกษา 2544

4272212923 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEYWORD: BANANA STARCH / EVA / BIODEGRADATION / ACTIVATED SLUDGE / ENZYMATICAL DEGRADATION

KANJANA CHAROENKONGTHUM : THESIS TITLE. (BIODEGRADATION OF LDPE/BANANA STARCH FILMS COMPATIBILIZED WITH ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER) THESIS ADVISOR : Dr. DUANGDAO AHT-ONG, 118 pp. ISBN 974-03-0445-1.

This research investigated the effects of starch and compatibilizer contents on tensile properties and biodegradability of new polymer blend films from low-density polyethylene (LDPE) and starch. The compatibilizer used in the blends was ethylene vinyl acetate copolymer (EVA). Banana starch was used in this study. Dried banana starch of 0 - 20% w/w of LDPE and EVA of 0, 5, 10, 20% w/w of banana starch were added to the LDPE. After film formation, physical and tensile properties of the films were examined. The biodegradation of LDPE/banana starch films was performed by activated sludge and enzymatic degradation methods. Biodegradation process was followed by measuring the changes in weight loss, physical appearance, and tensile properties. The results showed significant effects of banana starch and EVA contents on the biodegradability, thermal properties, and tensile properties of the blend films. The biodegradation rate increased with increasing amount of starch, while tensile properties of the films decreased. In particular, the degradation rate of the films exposed to enzymatic degradation was higher than those subjected to activated sludge. The addition of EVA in the polymer blends led to an increase in tensile properties and thermal stability whereas the biodegradability of the films was slightly decreased compared to the films without EVA.

Department Materials Science

Student's signature *Kanjana Charoenkongthum*

Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature *Duangdao Aht-ong*.

Academic year 2001

ACKNOWLEDGEMENT

The author wished to express her deep gratitude to her advisor, Dr.Duangdao Aht-Ong for providing valuable advice and assistance throughout this study as well as for the discussion during the course of this study and for kindly reviewing this thesis. She would also like to thank the suppliers of materials used in the experimental work: Cementhai Co.,Ltd. for LDPE, East Asiatic Co.,Ltd. for α -amylase, and Thai Petrochemical Industry (TPI) Co.,Ltd. for compatibilizer (EVA).

She is deeply indebted to Dr. Ratana Rujiravanit and Dr. Vanna Tulyathan for their valuable suggestions. She also wishes to thanks the thesis committee: Associate Professor Saowaroj Chauyuljit, Associate Professor Paiparn Santisuk, Associate Professor Werasak Udomkichdecha, and Associate Professor Onusa Saravari for their valuable suggestions and serving on thesis committee.

Appreciation is also expressed to the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for the use of their equipments.

Finally, she would like to extend her appreciation to her parents 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.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TABLE OF CONTENT

	PAGE
Abstract in Thai	iv
Abstract in English	v
Acknowledgement	vi
Table of Content.....	vii
List of Tables.....	xi
List of Figures	xii

CHAPTER

1 Introduction	1
2 Literature Survey.....	4
2.1 Low Density Polyethylene.....	6
2.2 Starch	8
2.3 Banana Starch	10
2.4 Biodegradable Polymer.....	11
2.5 Compatibilizer	14
2.6 General Aspect of Polymer Degradation.....	17
(1) Microbial degradation	17
(2) Macroorganism degradation	17
(3) Photodegradation.....	17
(4) Chemical degradation	18
2.7 Biodegradation	18
(1) Petri Dish Screen.....	20
(2) Environmental Chamber Method	21
(3) Soil Burial Tests.....	21
(4) Specific Microorganism.....	22
(5) Activated Sludge Waste Water Treatment	22
2.8 Tensile Properties	22

	PAGE
2.9 Processing	26
(1) Twin Screw Extruder.....	27
(2) Chill Roll Cast Film.....	29
3 Experimental Section	
3.1 Material.....	32
3.1.1 Polymer Matrix.....	32
3.1.2 Compatibilizer.....	32
3.1.3 Biodegradable Additive	32
3.2 Instrument	33
3.3 Experimental Procedure	33
3.3.1 Banana Starch Preparation.....	33
3.3.2 Plastic Film Preparation	33
3.4 Characterization of Banana Starch	34
3.4.1 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	34
3.4.2 Compositional Analysis.....	35
3.4.3 Chemical Structure of Banana Starch	35
3.4.4 Thermal Properties.....	35
3.4.4.1 Differential Scanning Calorimeter (DSC)	35
3.4.4.2 Thermogravimetric Analyzer (TGA)	35
3.4.5 Density Measurement	36
3.4.6 Moisture Absorption.....	36
3.5 Characterization of LDPE/Starch Film	37
3.5.1 scanning Electron Microscopy (SEM)	37
3.5.2 Chemical Structure of Films	38
3.5.3 Thermal Properties.....	38
3.5.3.1 Differential Scanning Calorimeter (DSC)	38
3.5.3.2 Thermogravimetric Analyzer (TGA)	38
3.5.4 Moisture Absorption of Films.....	39

	PAGE
3.6 Biodegradation Procedure.....	39
3.6.1 Activated Sludge.....	39
3.6.2 Enzymatic Degradation.....	40
3.7 Evaluation of the Degradation.....	40
3.7.1 Tensile Properties	40
3.7.2 Weight Loss.....	41
3.7.3 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	41
4 Results and Discussion	
4.1 Characterization of Banana Starch	42
4.1.1 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	42
4.1.2 Compositional Analysis.....	43
4.1.3 Chemical Structure	44
4.1.4 Thermal Properties.....	45
4.1.4.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	45
4.1.4.2 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	45
4.1.5 Starch Density Measurement.....	46
4.1.6 Moisture Absorption.....	46
4.2 Characterization of LDPE/Banana Starch Film	47
4.2.1 Chemical Structure	47
4.2.2 Thermal Properties.....	49
4.2.2.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	49
4.2.2.2 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	51
4.2.3 Moisture Absorption of Film	55
4.3 Tensile Properties	58
4.3.1 Effect of Direction	64
4.3.2 Effect of Compatibilizer.....	66
4.4 Evaluation of the Degradation.....	67
4.4.1 Activated Sludge Degradation.....	68
4.4.1.1 SEM	68

	PAGE
Before Treatment	
4.4.1.1.1 Effect of Filler Loading.....	69
4.4.1.1.2 Effect of Compatibilizer.....	69
After Treatment	
4.4.1.1.3 Effect of Filler Loading.....	73
4.4.1.1.4 Effect of Compatibilizer.....	75
4.4.1.1.5 Effect of Time of Exposure	75
4.4.1.2 Tensile Properties.....	78
4.4.1.2.1 Effect of Filler Loading.....	78
4.4.1.2.2 Effect of Compatibilizer.....	78
4.4.1.3 Weight Loss.....	82
4.4.1.3.1 Effect of Filler Loading.....	82
4.4.1.3.2 Effect of Compatibilizer.....	83
4.4.2 Enzyme Treatment.....	84
4.4.2.1 Weight Loss	84
4.4.2.1.1 Effect of Filler Loading.....	85
4.4.2.1.2 Effect of Compatibilizer.....	85
4.4.2.2 SEM.....	87
5 Conclusion.....	89
References	91
Appendix.....	94
VITA.....	118

LIST OF TABLES

	PAGE
Table 2.1 Properties of Low Density Polyethylene.....	7
Table 2.2 Rating Scheme Based on Visual Assessment Used for Assessing Fungal Resistance of Plastics.....	20
Table 3.1 Processing Condition for Starch-Based LDPE Blends	34
Table 4.1 Composition of Banana Starch.....	43
Table 4.2 Infrared Vibration and Assignments for LDPE.....	48
Table 4.3 Percent Crystallinity of LDPE in Various Blends.....	50
Table 4.4 Onset of Degradation Temperature and Percent Weight Loss for LDPE Blend Films at Various Amount of Banana Starch.....	52
Table 4.5 Onset of Degradation Temperature and Percent Weight Loss for LDPE Blend Films at Various Amount of EVA	54


ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

	PAGE
Figure 1.1 Product Categories of Municipal Solid Waste in the U.S. Weight	2
Figure 2.1 The Length of the Carbon Chain in Plastic Compared to that in Water and Oil.....	4
Figure 2.2 Comparison of Molecular Structure in Thermosets and the Thermoplastics	5
Figure 2.3 Thermoplastic Growth.....	5
Figure 2.4 Structure of Amylose and Amylopectin	9
Figure 2.5 Starch to Sugar Conversion	11
Figure 2.6 Cycle of Polymer/Starch Blends to Solve the Problems of Polymer Waste.....	12
Figure 2.7 Chemical Structure of EAA.....	15
Figure 2.8 Chemical Structure of EVA.....	16
Figure 2.9 Mechanism of Microbial Decay of Plastic/Starch Blends.....	19
Figure 2.10 Stress-Strain Curve	23
Figure 2.11 Necking of a Tensile Specimen.....	24
Figure 2.12 Variation of Stress-Strain Results with Temperature	25
Figure 2.13 Proportion of Different Plastics Used in Packaging	26
Figure 2.14 Counter-Rotating Twin Screw Extruder	27
Figure 2.15 Co-Rotating Twin Screw Extruder	28
Figure 2.16 Twin Screw Extruder	28
Figure 2.17 Chill Roll Cast Film	30
Figure 2.18 One-Step Orientation of Cast Film.....	31
Figure 2.19 Two-Step Orientation of Cast Film.....	31
Figure 4.1 SEM Micrograph of Starch Granules of Banana	42
Figure 4.2 Infrared Spectrum of Banana Starch.....	44
Figure 4.3 DSC Heating Curve of Starch	45
Figure 4.4 TGA Curve of Pure Banana Starch.....	46
Figure 4.5 Moisture Absorption of Banana Starch.....	47

	PAGE
Figure 4.6 Infrared Spectra of LDPE/Banana Starch Blend Films.....	48
Figure 4.7 DSC Thermograms of Second Heating for the Blends	50
Figure 4.8 TGA Curves of Compatibilized Blends Containing 10% EVA and Varying Starch Content.....	52
Figure 4.9 TGA Curves of LDPE/Starch Blends with 10% Banana Starch and and Different Amount of EVA	53
Figure 4.10 Moisture Absorption of Uncompatibilized Films with Different amounts of Starch.....	55
Figure 4.11 Effect of Compatibilizer on Moisture Absorption of 20% Starch Films....	56
Figure 4.12 SEM Micrographs of the surface of film.....	57
Figure 4.13 Stress-Strain Curve at Different Amount of Starch.....	59
Figure 4.14 Stress-Strain Curve at Different Amount of Compatibilizer.....	62
Figure 4.15 Tensile Strength of LDPE/Starch Blends at Different Direction	64
Figure 4.16 Elongation at Break of LDPE/Starch Blends Film at Different Direction...	65
Figure 4.17 Tensile Strength of Compatibilized Blends with Different Amounts of EVA.....	66
Figure 4.18 Elongation at Break of Compatibilized Blends with EVA.....	67
Figure 4.19 SEM Micrographs of LDPE/Starch.....	70
Figure 4.20 SEM Micrographs of 20% Starch Blends	71
Figure 4.21 SEM Micrographs of Fracture Surface of LDPE/Starch Blend Films	72
Figure 4.22 SEM Micrographs of Uncompatibilized LDPE/Starch Blends During 2 Months Activated Sludge	74
Figure 4.23 SEM Micrographs of LDPE/Starch 80:20 w/w Blends in 2 Months Activated Sludge	76
Figure 4.24 SEM Micrographs of LDPE/Starch Blend with 20% Starch During Exposure in Activated Sludge	77
Figure 4.25 Tensile Strength and Elongation at Break of Uncompatibilized Blend During Exposure in Activated Sludge	79

	PAGE
Figure 4.26 Tensile and Elongation at Break of Compatibilized Blends During Exposure in Activated Sludge.....	81
Figure 4.27 Percentage of Weight Loss of Starch-Filled LDPE Matrix in Activated Sludge	82
Figure 4.28 Effect of Compatibilizer and Time of Exposure on the Weight Loss of 20% Starch Films.....	84
Figure 4.29 Percentage of Weight Loss of LDPE/Starch Blends After Enzyme Treatment	86
Figure 4.30 Effect of Compatibilizer on Rate of Biodegradation of 20% Starch Films in Enzyme Solution	86
Figure 4.31 SEM Micrographs of the Surface of 20% Starch/LDPE Films.....	88

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย