PREPARATION OF POLYETHYLENE FILM CONTAINING POROUS STRUCTURE

Mr. Jintawat Sa-nguanruksa

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
2001

ISBN 974-13-0732-2

Thesis Title: Preparation of Polyethylene Film Containing Porous Structure

By: Jintawat Sa-nguanruksa

Program: Polymer Science

Thesis Advisors: Prof. Sei-ichi Tokura

Dr. Ratana Rujiravanit

Dr. Pitt Supaphol

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

K. Bunyakiat ....College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

....

(Prof. Sei-ichi Tokura)

Ratana Rujiravanit ....

(Dr. Ratana Rujiravanit)

....

(Dr. Pitt Supaphol)

Anuvat Sirivat ....

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

บทคัดย่อ

จินตวัฒน์ สงวนรักษา: การเตรียมฟิล์มโพลีเอธิลีนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน (Preparation of Polyethylene Film Containing Porous Structure) อ. ที่ปรึกษา: ศ. ดร. ไซอิชิ โทกุระ (Prof. Sei-ichi Tokura) ดร. รัตนา รุจิรวนิช และ ดร. พิชญ์ ศุภผล 135 หน้า ISBN 974-13-0732-2

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการเตรียมฟิล์มโพลีเอธิลีนที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนจากโพลีเอธิลีนความหนาแน่นต่ำ และแป้งมันสำปะหลัง โดยการนำโพลีเอธิลีนความหนาแน่นต่ำมาผสมกับแป้งมันสำปะหลัง ในอัตราส่วนแป้ง 0, 2, 4, 6, 8, 10, และ 12 % โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความหนา 50, 80, และ 100 ไมโครเมตร แล้วนำไปเข้ากระบวนการไฮโดรไลสิสด้วยกรดหรือเอนไซม์เพื่อให้เกิดโครงสร้างที่เป็นรูพรุน ในกระบวนการไฮโดรไลสิสด้วยกรด แผ่นฟิล์มจะถูกนำไปแช่ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก, กรดซัลฟิวริก, และกรดไนตริก ที่สภาวะต่างๆ ส่วนการไฮโดรไลสิสด้วยเอนไซม์จะใช้แอลฟาอไมเลสในการย่อยสลายแป้งออกจากแผ่นฟิล์มเพื่อให้เกิดรูพรุน จากผลการวิจัยพบว่าในกระบวนการไฮโดรไลสิสด้วยกรด กรดไนตริกสามารถสลายแป้งออกจากแผ่นฟิล์มได้ดีที่สุด โดยสามารถสลายได้ถึงประมาณ 85% ที่ความเข้มข้น 5 นอร์มอลลิที และอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ในขณะที่กระบวนการไฮโดรไลสิสด้วยเอนไซม์สามารถสลายแป้งได้เพียง 35 % การวัดปริมาณแป้งที่ถูกสลายออกจากแผ่นฟิล์มมีความสอดคล้องกับภาพถ่ายจุลทรรศอิเล็กตรอน ซึ่งพบว่าฟิล์มที่สลายแป้งออกด้วยกรดไนตริกจะมีรูพรุนมากกว่าฟิล์มที่สลายแป้งออกด้วยกรดอื่นๆ เมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้น ปริมาณแป้งที่สลายออกจากฟิล์ม และความพรุนของฟิล์มก็จะเพิ่มขึ้น กระบวนการไฮโดรไลสิสด้วยกรดสามารถสลายแป้งได้ดีที่อุณหภูมิที่อยู่ในช่วงอุณหภูมิการเกิดเจลของแป้งมันสำปะหลัง และพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณแป้งในแผ่นฟิล์มจาก 2-12 % โดยน้ำหนัก โครงสร้างของแผ่นฟิล์มก็จะเปลี่ยนจากโครงสร้างทึบไม่มีรูพรุนเป็นโครงสร้างที่มีรูพรุน และการไฮโดรไลสิสจะสลายแป้งออกจากฟิล์มบางได้มากกว่าฟิล์มหนา เมื่อทดสอบคุณสมบัติเชิงกลพบว่า ฟิล์มก่อนไฮโดรไลสิสมีคุณสมบัติเชิงกลสูงกว่าฟิล์มหลังไฮโดรไลสิสเนื่องจากแป้งได้ถูกสลายออกไป นอกจากนี้ฟิล์มโพลีเอธิลีนที่มีรูพรุนที่เตรียมได้ยังมีคุณสมบัติในการแยกก๊าซที่ดี และสามารถประยุกต์ใช้ในกระบวนการแยกก๊าซได้

ABSTRACT

4272004063: POLYMER SCIENCE PROGRAM

Jintawat Sa-nguanruksa: Preparation of Polyethylene Film Containing Porous Structure.

Thesis Advisors: Prof. Sei-ichi Tokura, Dr. Ratana Rujiravanit, and Dr. Pitt Supaphol, 135 pp. ISBN 974-13-0732-2

Keywords: Polyethylene film/Porous structure/LDPE/starch films

A new method of preparing porous polyethylene film was investigated. Low density polyethylene (LDPE) and tapioca starch were mixed together to produce 2, 4, 6, 8, 10, and 12 wt% starch blends. Each blend was melt extruded to obtain LDPE/starch films having thicknesses of 50, 80, and 100 μm. The porous structure of the films was formed by removing starch particles from the films using acidic hydrolysis and enzymatic hydrolysis. For acidic hydrolysis, the films were immersed in solutions of HCl, H_2SO_4, and HNO_3 under various conditions while a solution of α-amylase was employed for enzymatic hydrolysis. For acidic hydrolysis, starch particles were best removed using 5 N HNO_3 at 65°C which gave a reduction in starch level of approximately 85%, whereas for enzymatic hydrolysis the reduction was much lower at about 35%. The amounts of starch removal correlated well with scanning electron micrographs where more pores were observed in HNO_3 hydrolyzed film. The concentration of HNO_3 solution and hydrolysis temperature both played important roles in starch removal. The reduction in starch level increased with increasing acid concentration. At temperatures below the gelatinization temperature range of tapioca starch, starch removal was much lower than that within the gelatinization temperature range.

It was found that as the starch content increased from 2 wt% to 12 wt% the microstructure of the films changed from dense to porous structure. An increase in the film thickness resulted in a decrease in starch removal. Mechanical properties of porous films obtained from both nitric acid hydrolysis and enzymatic hydrolysis were lower than those of untreated LDPE/starch film. The gas permeabilities (P) of the film containing 12 wt% starch before hydrolysis were 45.75, 51.61, 65.13, 19.97, and 43.84 barrers for nitrogen, carbon dioxide, ethylene, propane, and propylene gases, respectively, and 484.40, 506.84, 601.50, 162.88, and 176.52 barrers after nitric acid hydrolysis. The selectivity or separation parameters of porous, HNO_3 hydrolyzed film were $P(N_2)/P(C_3H_8) = 2.97$, $P(N_2)/P(C_3H_6) = 2.74$, $P(CO_2)/P(C_3H_8) = 3.11$, $P(CO_2)/P(C_3H_6) = 2.87$, $P(C_2H_4)/P(C_3H_8) = 3.69$, and $P(C_2H_4)/P(C_3H_6) = 3.41$. The dramatic increase in gas permeabilities coupled with good selectivity indicates that the porous films have good potential for use in industrial gas separation.

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all I would like to thank the three of my advisors, Dr. Ratana Rujiravanit, Dr. Pitt Supaphol, and Prof. Sei-ichi Tokura for their advice and supports. I would also like to thank the suppliers of materials used in the experimental work: Cementhai Co., Ltd. for LDPE, Siam Modified Starch Co., Ltd. for tapioca starch, and East Asiatic Co., Ltd. for α-amylase.

I really appreciate the help, and support of Mr. John W. Ellis. He trained me to use the experiments, checked my English grammar for my manuscript, and gave me some good advice. I am really thankful for this. I would like to thank Mr. Polrat Mansripatanakul for training and helping me in the processing lab. Working on this thesis also made me see the kindness of strangers. Ms. Passawadee Vijitjunya was one of those generous people. Without her, the experimental work would not have completely finished. She trained me how to use the membrane testing unit, allowed me to use all the facilities in her lab while I was doing the permeability measurements, and gave me some advice, suggestions, and information.

I would like to thank three students, Rungravee, Worakanya, and Dujdao, who worked together with me in the processing lab. They all helped me in the film processing. Last but not least, I would like to thank Watcharee, Kamonrat, and Usa for helping me prepare the samples when I was working on the 5^{th} floor.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

TABLE PAGE

TABLE **PAGE**

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**