MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF CHITIN-FILLED HDPE BLEND

Ms. Metinee Chaovirakij

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
1999

ISBN 974-331-924-7

I 19039619

Thesis Title	:	Mechanical Properties and Microstructure of Chitin-Filled HDPE Blend
By	:	Ms. Metinee Chaovirakij
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. Suwabun Chirachanchai)

ABSTRACT

##972009 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS : HDPE / Chitin / Rice Starch / Filler Content / Mechanical Properties / SEM / Water Absorption

Metinee Chaovirakij : Mechanical Properties and Microstructure of Chitin-Filled HDPE Blend. Thesis Advisors : Dr. Ratana Rujiravanit and Assoc. Prof. David C. Martin, 56 pp. ISBN 974-331-924-7

Chitin and rice starch were investigated as biopolymer fillers for making high-density polyethylene (HDPE) blends. Mechanical properties of chitin-filled and rice starch-filled HDPE blends have been studied as a function of filler content. The addition of fillers results in a decrease in yield strength and elongation but an increase in tensile and flexural moduli in both blends. Chitin-filled HDPE blends show better mechanical properties than rice starch-filled HDPE blends of similar composition. SEM micrographs reveal little or no interfacial adhesion between filler particles and the HDPE matrix in the blends. Water absorption of the blends gradually increases with increasing filler content and immersion time. At high filler contents, rice starch-filled HDPE blends absorb more amount of water than chitin-filled HDPE blends.

บทคัดย่อ

เมทินี เชาว์วิรกิจ : คุณสมบัติเชิงกลและโครงสร้างระดับจุลภาคของสารผสมพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีไคตินเป็นสารเติม (Mechanical Properties and Microstructure of Chitin-Filled HDPE Blend) อ. ที่ปรึกษา : ดร. รัตนา รุจิรวนิช และ รศ. ดร. เดวิด ซี มาร์ติน 56 หน้า ISBN 974-331-924-7

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการใช้ไคตินและแป้งข้าวเจ้าเพื่อนำมาใช้ประโยชน์เป็นสารเติมในสารผสมพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูง โดยทำการศึกษาผลของปริมาณของสารเติมที่มีต่อคุณสมบัติเชิงกลของสารผสมพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีไคตินเป็นสารเติมและสารผสมพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีแป้งข้าวเจ้าเป็นสารเติม จากการศึกษาพบว่าปริมาณของสารเติมที่มากขึ้นมีผลทำให้ค่าความแข็งแรงดึงและการยืด ณ จุดครากของสารพอลิเมอร์ผสมทั้งสองชนิดลดลงแต่ค่ามอดูลัสของการดึงยืดและการโค้งงอมีค่าเพิ่มขึ้น ผลจากการเปรียบเทียบการใช้สารเติมทั้งสองชนิดพบว่าสารผสมพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีไคตินเป็นสารเติมมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าสารผสมพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีแป้งข้าวเจ้าเป็นสารเติมในอัตราส่วนที่เท่ากัน ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างระดับจุลภาคด้วยเครื่องสแกนนิ่งอิเลคตรอนไมโครสโคปแสดงให้เห็นว่าไม่มีการยึดเกาะกันระหว่างอนุภาคของสารเติมและเมตริกซ์ของพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูง การศึกษาคุณสมบัติการดูดซับน้ำของสารพอลิเมอร์ผสมทั้งสองชนิดแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณสารเติมทั้งสองชนิดมีผลทำให้การดูดซับน้ำของสารพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นและมากขึ้นตามระยะเวลาในการทดสอบ เมื่อทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติการดูดซับน้ำของสารพอลิเมอร์ผสมที่มีสารเติมในปริมาณสูงพบว่าสารผสมพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีแป้งข้าวเจ้าเป็นสารเติมดูดซับน้ำได้มากกว่าสารผสมพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีไคตินเป็นสารเติม

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 acknowledge Bangna Plaschem Co.,Ltd., Surapon Foods Public Co.,Ltd. and Siam Modified Starch Co.,Ltd. for the support of the raw materials used throughout this work.

I would like to express the grateful appreciation to my advisors, Assoc. Prof. David C. Martin and Dr. Ratana Rujiravanit for their invaluable suggestion and criticism. I also wish to give special thank to Mr. John W. Ellis and Mr. Bernd-Udo Jacob for providing technical knowledge and helpful suggestion.

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

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
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	**1**
	1.1 High-Density Polyethylene	3
	1.2 Chitin	5
	1.3 Rice Starch	8
	1.4 Mechanical Properties	10
	1.4.1 Tensile Property	10
	1.4.2 Flexural Property	11
	1.4.3 Impact Property	13
	1.4.4 Hardness	13
II	**LITERATURE SURVEY**	**14**
	2.1 Chitin in Polymer Blends	14
	2.2 Starch as a Filler in Polymer Blends	15
	2.3 Other Fillers in Polyethylene Blends	17

CHAPTER		PAGE
III	**EXPERIMENTAL**	**20**
	3.1 Materials	20
	3.2 Equipment	20
	3.2.1 Restch Centrifugal Ball Mill	20
	3.2.2 Restch Sieving Machine	20
	3.2.3 Bruker FTIR Spectrophotometer	20
	3.2.4 Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer	20
	3.2.5 Brabender Plasti-Corder	21
	3.2.6 Wabash Compression Molder	21
	3.2.7 Instron Universal Testing Machine	21
	3.2.8 Zwick Impact Tester	21
	3.2.9 Shore D Durometer	21
	3.2.10 JEOL Scanning Electron Microscope	21
	3.3 Methodology	22
	3.3.1 Preparation of Chitin	22
	3.3.2 Degree of Deacetylation of Chitin	22
	3.3.3 Density of Chitin and Rice Starch	23
	3.3.4 Thermogravimetric Analysis of Chitin and Rice Starch	23
	3.3.5 Sample Preparation	23
	3.3.6 Mechanical Testing	23
	3.3.7 Microstructure	24
	3.3.8 Water Absorption	24
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	**25**
	4.1 Characterization of Chitin	25
	4.2 Physical Properties of Fillers	27

CHAPTER		PAGE
	4.3 Tensile Properties	29
	4.3.1 Tensile Yield Strength	30
	4.3.2 Strain at Yield	31
	4.3.3 Tensile Modulus	32
	4.4 Flexural Properties	33
	4.4.1 Flexural Yield Strength	33
	4.4.2 Flexural Modulus	34
	4.5 Impact Strength	34
	4.6 Hardness	35
	4.7 Microstructure	36
	4.8 Water Absorption	38
V	**CONCLUSIONS**	**40**
	REFERENCES	**41**
	APPENDICES	**46**
	CURRICULUM VITAE	**56**

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	World production of HDPE	4
1.2	Chitin content of selected crustaceans, insects, molluscan, and fungi	6
1.3	Some applications of chitin-based materials	8
4.1	Yield of chitin production from shrimp shells	25
4.2	Absorption frequencies of characteristic bands of chitin	26
4.3	Physical properties of chitin and rice starch	27
A.1	Production conditions of chitin from various sources	47

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Chemical structure of polyethylene	3
1.2	Chemical structures of chitin and deacetylated chitin	5
1.3	Composition of crustacean shells	7
1.4	Structures of amylose and amylopectin	9
1.5	Typical stress-strain curve	11
1.6	Schematic of specimen arrangement for flexural testing	12
4.1	FTIR spectrum of chitin	26
4.2	Scanning electron micrographs of a) chitin and b) rice starch	28
4.3	TGA thermograms of chitin and rice starch	29
4.4	Tensile yield strength of chitin-filled and rice starch-filled HDPE blends	30
4.5	SEM micrographs of a) 10% rice starch-filled and b) 10% chitin-filled HDPE blends	31
4.6	Strain at yield of chitin-filled and rice starch-filled HDPE blends	32
4.7	Tensile moduli of chitin-filled and rice starch-filled HDPE blends	32
4.8	Flexural yield strength of chitin-filled and rice starch-filled HDPE blends	33
4.9	Flexural moduli of chitin-filled and rice starch-filled HDPE blends	34
4.10	Impact resistance of chitin-filled and rice starch-filled HDPE blends	35

FIGURE PAGE

4.11 Shore D hardness of chitin-filled and rice starch-filled HDPE blends 36

4.12 SEM micrographs of chitin-filled HDPE blends a) 5% chitin, b) 10% chitin, c) 20% chitin, and d) 30% chitin 37

4.13 SEM micrographs of rice starch-filled HDPE blends a) 5% rice starch, b) 10% rice starch, c) 20% rice starch, and d) 30% rice starch 38

4.14 Water absorption of chitin-filled and rice starch-filled HDPE blends 39