# ความเข้ากันได้และการย่อยสลายของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ/พอลิแลกติกแอซิดเบลนด์

นางสาว อรอนงค์ ปิ่นมงคล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2550
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# COMPATIBILITY AND DEGRADATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE/POLY(LACTIC ACID) BLENDS

Miss On-anong Pinmongkhon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

502092

| | |
|---|---|
| **Thesis Title** | COMPATIBILITY AND DEGRADATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE/POLY(LACTIC ACID) BLENDS |
| **By** | Miss On-anong Pinmongkhon |
| **Field of study** | Petrochemistry and Polymer Science |
| **Thesis Advisor** | Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D. |
| **Thesis Co-advisor** | Siriwan Phattanarudee, Ph.D. |

---

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

S. Hannongbua ..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

Suda Kiatkamjornwong ..... Thesis Advisor
(Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

Siriwan Phattanarudee ..... Thesis Co-advisor
( Siriwan Phattanarudee, Ph.D.)

..... Member
( Sopee Sanguandekul, Ph.D.)

Warinthorn Chavasiri ..... Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

อรอนงค์ ปิ่นมงคล: ความเข้ากันได้และการย่อยสลายของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ/พอลิแลกติกแอซิดเบลนด์ (COMPATIBILITY AND DEGRADATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE/POLY(LACTIC ACID) BLENDS) อ.ที่ปรึกษา: ศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: ดร.สิริวรรณ พัฒนาฤดี, 64 หน้า

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน (125 กิโลกรัมต่อโมล และ 240 กิโลกรัมต่อโมล) ด้วยเครื่องรีดแบบเกลียวคู่ด้วยอัตราส่วนผสมของ พอลิแลกติกแอซิดที่ร้อยละ 5-20 เนื่องจากพอลิโอเลฟินและพอลิเอสเทอร์โดยธรรมชาติมีความไม่เข้ากัน จึงได้เลือกใช้ LLDPE-*g*-MA เป็นตัวประสาน ศึกษาสัญฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมโดย SEM พบว่าในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุล 240 กิโลกรัมต่อโมล มีการกระจายวัฏภาคของพอลิแลกติกแอซิดดีกว่า จากการทดลองทั้งระบบมีที่พอลิเอทิลีนมีน้ำหนักโมเลกุลสูงและต่ำกว่า พบว่า LLDPE-*g*-MAมีผลทำให้ขนาดของวัฏภาคของพอลิแลกติกแอซิลดลง ดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อสัดส่วนผสมของพอลิแลกติกแอซิดเพิ่มขึ้น เนื่องจากระหว่างวัฏภาคไม่มีแรงยึดเหนี่ยวต่อกัน การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วย DSC พบว่าไม่พบผลของตัวประสานเนื่องจาก LLDPE-*g*-MA มีปริมาณน้อยมาก ความต้านทานแรงดึงและค่า Young's modulus ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการใช้ตัวประสานนี้มีค่ามากขึ้น แต่พบว่าค่าการทนแรงกระแทกแบบ Izod และจุดยืดขาดมีค่าลดลงอย่างชัดเจน ซึ่งเมื่อใช้ตัวประสานแล้วพบว่าทั้งค่าการทนแรงกระแทกแบบ Izod และจุดยืดขาดมีค่ามากขึ้น การย่อยสลายพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุล 240 กิโลกรัมต่อโมลด้วยเอนไซม์ Proteinase K ได้เร็วกว่าพอลิเมอร์ผสมจากพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุล 125 กิโลกรัมต่อโมล เนื่องจากการกระจายตัวที่ดีกว่าของพอลิแลกติกแอซิดในพอลิเอทิลีน จึงมีความสามารถทำปฏิกิริยาการย่อยสลายได้ดีกว่า เมื่อมีการปรับปรุงความเข้ากันได้ด้วยตัวประสานแล้วพบว่า ประสิทธิภาพการย่อยสลายด้วยเอนไซม์นั้นลดลงในระบบที่มีการกระจายตัวของพอลิแลกติกแอซิดที่ดีกว่า หลังจากการย่อยสลายด้วยเอนไซม์แล้วพบว่า มีรูพรุนกระจายตัวอยู่บนผิวหน้าของแผ่นฟิล์มซึ่งเกิดจากพอลิแลกติกแอซิดที่ผสมอยู่ถูกทำลาย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

ปีการศึกษา 2550 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

## 4773432223: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD : LOW DENSITY POLYETHYLENE/ POLYLACTIC ACID/ ENZYM DEGRADATION

ON-ANONG PINMONGKHON: COMPATIBILITY AND DEGRADATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE/POLY(LACTIC ACID) BLENDS. THESIS ADVISOR: PROF.SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: SIRIWAN PHATTANARUDEE, Ph.D., 64 PP

Blends of LDPE and PLA with two molecular weights of LDPEs (125 kg/mol and 240 kg/mol) were prepared by a twin screw extruder with PLA content from 5-20%. LLDPE-*g*-MA was used as a coupling agent because of natural incompatibilization of polyolefin and polyester. The blend morphology was investigated by SEM from which a better distribution of the PLA dispersed phase was found in LDPE (240 kg/mol) blends. The effect of LLDPE-*g*-MA compatibilizer was observed in both types of LDPE as that the size distributions of dispersed PLA were reduced. MFI of blends was decreased and showed poor interfacial adhesion between the two phases. DSC thermograms could not detect a significant effect of the compatibilizer LLDPE-*g*-MA. Tensile and Young's modulus of the compatibilized blends were improved but Izod impact and elongation at break were dropped. They were improved by the LLDPE-g-MA addition. The blends of LDPE with 240 kg/mol degraded faster in Proteinase K than those of 125 kg/mol, due to the better and denser distribution of PLA in the LDPE matrix leading to a better enzymatic degradation. Upon adding the compatibilizer, the enzymatic degradation efficiency was reduced especially in the blends with a better PLA dispersion. After the enzymatic degradation, pores were widely distributed on the surface of the films. The blends were destroyed at the PLA dispersed phase.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature .....

Academic year 2007 Advisor's signature Suda Kiatkamjorn

Co-advisor's signature Siriwan Phattanarudee

# ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my gratitude and appreciation to my thesis advisor and co-advisor, Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, and Dr. Siriwan Phatanarudee, who have made useful recommendations, suggestions, encouragement, and assistance in the thesis writing throughout the studies.

I would like to thank Professor Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Warinthorn Chawasiri and Dr.Sophee Sanguandekul for serve on the thesis committee.

I acknowledge the instrumental support from Polymer Engineering Laboratory at Suranaree University of Technology. Thanks also go toward to Thai Polyethylene Public Company Limited, Thai Polene Industry Public Company Limited and Nature Works Company Limited for their material supporting.

Finally, I would like to thank my family and friends for their understanding and encouragement throughout my study.

# CONTENTS


| | Page |
|---|---|
| ABSTRACT IN THAI | iv |
| ABSTRACT IN ENGLISH | v |
| ACKNOWLEDGEMENTS | vi |
| LIST OF FIGURES | x |
| LIST OF TABLES | xii |
| CHAPTER I INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 General introduction | 1 |
| 1.2 Objective | 3 |
| 1.3 Scope of research | 3 |
| CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW | 4 |
| 2.1 Low Density Polyethylene (LDPE) properties | 4 |
| 2.2 Poly (Lactic Acid )(PLA) properties | 5 |
| 2.3 Polymer blend | 6 |
| 2.4 Determination of polymer/polymer miscibility | 9 |
| 2.5 Polymer degradation | 9 |
| 2.6 Literature review | 12 |
| CHAPTER III EXPERIMENTS | 16 |
| 3.1 Materials | 16 |
| 3.2 Instruments and apparatus | 17 |
| 3.3 Blend preparation preparation | 18 |
| 3.4 Rheological properties by melt flow index | 19 |
| 3.5 Thermal analysis | 20 |
| 3.6 Morphological observation | 20 |
| 3.7 Mechanical properties | 21 |
| 3.8 Enzymatic degradation observation | 23 |

Page

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION..... 24

4.1 Rheological properties of LDPE/PLA blends..... 24

4.2 Morphology of LDPE/PLA blends at various PLA content.... 25

4.2.1 Effect of PLA content in LDPE240KD/PLA and LDPE125KD/PLA blends..... 25

4.2.2 Effect of compatibilizer..... 28

4.3 Thermal analysis of LDPE/PLA blends..... 31

4.3.1 DSC measurement..... 31

4.3.2 TGA measurement..... 41

4.4 Mechanical blends properties of LDPE/PLA..... 46

4.4.1 Impact strength of TPE/PLA blends..... 46

4.4.2 Tensile strength of TPI/PLA blends..... 47

4.5 Enzyme degradation study of LDPE/PLA blends..... 54

4.5.1 Degradation observation by SEM..... 54

4.5.2 Weight loss investigation..... 57

CHAPTER V CONCLUSION AND FUTURE DIRECTION..... 60

5.1 Conclusions..... 60

5.2 Future direction..... 61

REFERENCES..... 62

VITAE..... 64

# LIST OF FIGURES


| Figure | | Page |
|---|---|---|
| 2.1 | Empirical and model structure of polyethylene..... | 4 |
| 2.2 | Biodegradable polyester family..... | 5 |
| 2.3 | Chemical structure of polylactic acid(PLA)..... | 6 |
| 2.4 | Different analytical techniques to analyze the polymer durability..... | 10 |
| 2.5 | Hydrolysis reaction of PLA..... | 12 |
| 3.1 | Chemical structure of TRIS hydrochloride buffer..... | 17 |
| 3.2 | Twin screw extruder for blending..... | 19 |
| 3.3 | Typical DSC cell showing the sampling (S) and reference (R)... | 20 |
| 3.4 | Izod impact strength apparatus and test specimen..... | 21 |
| 3.5 | Tensile testing apparatus and test specimen..... | 22 |
| 4.1 | Melt flow index of LDPE125KD/PLA blends and virgin Polymers..... | 24 |
| 4.2 | Melt flow index of LDPE240KD/PLA blends and virgin Polymers..... | 25 |
| 4.3 | Scanning electron micrographs showing fracture surfaces of uncompatibilized LDPE125KD/PLA and LDPE240KD/PLA... | 27 |
| 4.4 | Scanning electron micrographs showing fracture surfaces difference between uncompatibilized and compatibilized LDPE240KD/PLA blends by compatibilizer as LLDPE-g-MA.. | 29 |
| 4.5 | Scanning electron micrographs showing fracture surfaces difference between uncompatibilized and compatibilized LDPE125KD/PLA blends by compatibilizer as LLDPE-g-MA.. | 30 |
| 4.6 | Enthalpy of $T_m$ of PLA, LDPE125KD,LDPE240KD and their Blends..... | 33 |

| Figure | | Page |
|---|---|---|
| 4.7 | Enthalpy of $T_c$ of PLA, LDPE125KD, LDPE240KD and their Blends..... | 34 |
| 4.8 | DSC thermograms of PLA, LDPE240KD and uncompatibilized LDPE240KD/PLA blends..... | 35 |
| 4.9 | DSC thermograms of PLA, LDPE240KD, LDPE240KD/80 blends uncompatibilized and compatibilized with LLDPE-g-MA..... | 36 |
| 4.10 | DSC thermograms of PLA, LDPE240KD, LDPE240KD/95 blends uncompatibilized and compatibilized with LLDPE-g-MA..... | 37 |
| 4.11 | DSC thermograms of PLA, LDPE125KD and uncompatibilized LDPE125KD/PLA blends..... | 38 |
| 4.12 | DSC thermograms of PLA, LDPE125KD, LDPE125KD/80 blends uncompatibilized and compatibilized with LLDPE-g-MA..... | 39 |
| 4.13 | DSC thermograms of PLA, LDPE125KD, LDPE125KD/95 blends uncompatibilized and compatibilized with LLDPE-g-MA..... | 40 |
| 4.14 | DMTA of PLA, LDPE240KD and uncompatibilized LDPE240KD/PLA blends..... | 42 |
| 4.15 | DMTA of PLA, LDPE240KD and compatibilized/uncompatibilized LDPE240KD/80 blends..... | 42 |
| 4.16 | DMTA of PLA, LDPE240KD and compatibilized/uncompatibilized LDPE240KD/95 blends..... | 41 |
| 4.17 | DMTA of PLA, LDPE125KD and uncompatibilized LDPE125KD/PLA blends..... | 43 |

| Figure | | Page |
|---|---|---|
| 4.18 | DMTA of PLA, LDPE125KD and compatibilized/uncompatibilized LDPE125KD/80 blends..... | 44 |
| 4.19 | DMTA of PLA, LDPE125KD and compatibilized/uncompatibilized LDPE125KD/80 blends..... | 44 |
| 4.20 | Comparison of DMTA for PLA, LDPEs and their uncompatibilized blends at PLA 20% content..... | 45 |
| 4.21 | Comparison of DMTA between PLA and their compatibilized/uncompatibilized blends of LDPE/PLA blends at PLA 20% contents with 3 pphr compatibilizer..... | 48 |
| 4.22 | Tensile strength of PLA content effect in LDPE240KD/PLA and LDPE125KD/PLA blends with various PLA content..... | 50 |
| 4.23 | Tensile strength of uncompatibilized and compatibilized LDPE240KD/95 blends with 1 pphr and 3 pphr of LLDPE-g-MA content..... | 51 |
| 4.24 | Tensile strength of uncompatibilized and compatibilized LDPE125KD/95 blends with 1 pphr and 3 pphr of LLDPE-g-MA content..... | 52 |
| 4.25 | Relative mechanical values between LDPE125KD/PLA and LDPE240KD/PLA blend..... | 52 |
| 4.26 | Scanning electron micrograph after 144 hours of PLA, LDPE240KD, LDPE125KD, LDPE240KD/80 and LDPE125KD/80 blend..... | 53 |
| 4.27 | Scanning electron micrograph after 144 hours of uncompatibilized and compatibilized LDPE240KD/80 and LDPE125KD/80 blend..... | 55 |

| Figure | | Page |
|---|---|---|
| 4.28 | Scanning electron micrographs after 144 hours of enzymatic exposure of: the uncompatibilized and compatibilized LDPE240KD/80 and LDPE125KD/80 blends..... | 56 |
| 4.29 | Weight loss change of PLA..... | 58 |
| 4.30 | Weight loss change of uncompatibilized and compatibilized LDPE240KD/80..... | 58 |
| 4.31 | Weight loss change of uncompatibilized and compatibilized LDPE125KD/80..... | 59 |
| 4.32 | Comparison between weight loss of LDPE240KD/80 and LDPE125KD/80..... | 59 |

# LIST OF TABLES


| Table | | Page |
|---|---|---|
| 2.1 | Reaction catalyzed and reactive bonds of different classes of enzyme..... | 11 |
| 3.1 | Formulation of LDPE/PLA mixes (% by weight)..... | 18 |
| 4.1 | $T_m$ of LDPE240KD/PLA and LDPE125KD/PLA blends with various compatibilizer concentrations..... | 32 |
| 4.2 | $T_C$ of LDPE240KD/PLA and LDPE125KD/PLA blends with various compatibilizer concentrations..... | 32 |
| 4.3 | $T_d$ of LDPE240KD/PLA and LDPE125KD/PLA blends with various compatibilizer concentrations..... | 41 |
| 4.4 | Izod impact strength of LDPE240KD/PLA and LDPE125KD/PLA blends with various compatibilizer Concentrations..... | 47 |
| 4.5 | Mechanical properties of LDPE240KD/PLAblends with various compatibilizer concentrations..... | 49 |
| 4.6 | Mechanical properties of LDPE125KD/PLAblends with various compatibilizer concentrations..... | 49 |