

ยางรถยนต์รีเคลมและพอลิโอฟีนเบลนค์



นายภานุ พรรณรักษ์

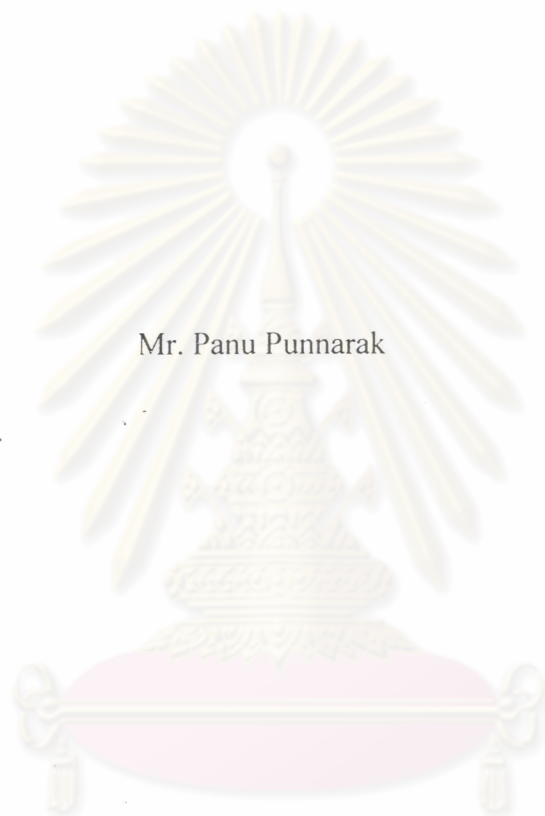
ศูนย์วิทยทรัพยากร
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1183-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

RECLAIMED TIRE RUBBER AND POLYOLEFIN BLENDS



Mr. Panu Punarak

ศูนย์วิทยทรัพยากร

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy in Petrochemistry

Faculty of Science


Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-53-1183-9


Thesis Title Reclaimed Tire Rubber and Polyolefin Blends
By Mr. Panu Punarak
Field of Study Petrochemistry
Thesis Advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.
Thesis Co-advisor Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.,
 Pasaree Laokijcharoen, Ph.D.

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

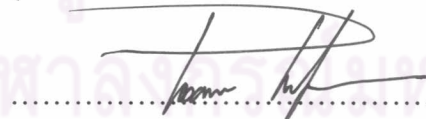

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE



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


.....Thesis Advisor
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Pasaree Laokijcharoen, Ph.D.)


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


.....Member
(Asira Fuongfuchat, Ph.D.)

ภาณุ พรรณรักษ์ : ยางรถยนต์รีเคลมและพอลิโอเลฟินเบลนด์ (RECLAIMED TIRE RUBBER AND POLYOLEFIN BLENDS) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล, ดร.ภาสรี เล้ากิจเจริญ 127หน้า. ISBN 974-53-1183-9.

การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนการผสมระหว่างยางรถยนต์รีเคลมและพอลิโอเลฟิน การใช้สารช่วยเพิ่มการเข้ากันได้หรือสารเชื่อมขวาง ได้แก่มากัมะถัน เปอร์ออกไซด์ และระบบผสมที่ใช้ทั้งกำมะถันและเปอร์ออกไซด์ ที่มีต่อการทนแรงกระแทก การทนแรงดึงและอัตราการบวม พบว่า การทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของยางรถยนต์รีเคลมได้สูงถึง 50 ส่วนโดยน้ำหนักสำหรับการผสมยางรถยนต์รีเคลมกับพอลิเอทิลีนทุกชนิด ขณะที่ผสมยางรถยนต์รีเคลมกับพอลิโพรพิลีนสามารถใส่ยางรถยนต์รีเคลมได้ 60 ส่วน โดยน้ำหนัก แต่ถ้าเพิ่มปริมาณยางรถยนต์รีเคลมมากกว่านี้ จะทำให้สมบัติการทนแรงกระแทกลดลงเป็นผลมาจากปริมาณผงคาร์บอนที่มากขึ้น ในการใช้สารเชื่อมขวางพบว่าพอลิเมอร์ผสมของยางรถยนต์รีเคลมกับเอชดีพีอีมีสมบัติการทนแรงกระแทกและทนแรงดึงสูงสุดเมื่อใช้กำมะถันเป็นสารเชื่อมขวาง ขณะที่พอลิเมอร์ผสมของยางรถยนต์รีเคลมกับแอลดีพีอีหรือแอลแอลดีพีอีมีสมบัติการทนแรงกระแทกและการทนแรงดึงสูงสุดเมื่อใช้ระบบเชื่อมขวางทั้งกำมะถันและเปอร์ออกไซด์และพอลิเมอร์ผสมของยางรถยนต์รีเคลมกับพอลิโพรพิลีนมีสมบัติการทนแรงกระแทกและการทนแรงดึงสูงสุดเมื่อใช้เปอร์ออกไซด์เป็นสารเชื่อมขวาง ระดับการเชื่อมขวางซึ่งวัดโดยสัดส่วนการบวมในตัวทำละลายได้ผลสอดคล้องกับผลจากการทดลองเชิงกล ซึ่งคาดได้ว่า ส่วนเมทริกซ์และสารตัวเติมมีปฏิสัมพันธ์กันในระดับสูง ยังได้ศึกษาความเข้ากันได้และโครงสร้างของเฟสในเบลนด์ที่มีองค์ประกอบต่างๆ ด้วยการวิเคราะห์น้ำหนักเชิงความร้อน (ทีจีเอ) เครื่องดีพีเพอเรนเทียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (ดีเอสซี) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (เอสอีเอ็ม) การศึกษาพฤติกรรมการไหลทำให้เข้าใจถึงผลของแรงเฉือนที่มีต่อสมบัติการไหลและความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ผสม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา ปีโตรเคมี ลายมือชื่อนิสิต *ภาณุ พรรณรักษ์*
 ปีการศึกษา 2547 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *ศุภวรรณ ตันตยานนท์*
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม *วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล*

4373869523 : MAJOR PETROCHEMISTRY

KEY WORD: RECLAIMED TIRE RUBBER / GROUND RUBBER TIRE /
THERMOPLASTIC ELASTOMER / VULCANIZATION

PANU PUNNARAK: RECLAIMED TIRE RUBBER AND POLYOLEFIN
BLENDS. THESIS ADVISOR: ASSOCIATE PROFESSOR SUPAWAN
TANTAYANON, Ph.D., THESIS COADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR
VARAWUT TANGPASUTHADOL, PH.D., PASAREE LAOKIJCHAROEN,
PH.D. 127 pp. ISBN 974-53-1183-9

The effect of blend ratio, compatibilization and dynamic curing system using sulphur, peroxide and mixed system on impact, tensile strength and swelling ratio of RTR/polyolefin blends were investigated. Increasing the RTR loading lead to the increase of impact strength to a maximum at the loading of 50 pbw for the blends with all polyethylenes and 60 pbw for the one with polypropylene. At higher loading, the impact strength of each blend was dropped. This was probably attributed to the large amount of carbon black that was already present in RTR that was critical point for the improvement. The highest impact strength and tensile strength of RTR/HDPE blends was obtained by sulphur vulcanization, by sulphur-peroxide mixed system for RTR/LDPE or LLDPE blends, and by peroxide for RTR/PP blends. Crosslink density determined by solvent swelling ratio, agreed well with the mechanical test results. These suggested that there was high degree of the filler-matrix interaction. The phase structure and miscibility of the two components in the blend at various compositions were assessed by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). Rheological behavior was also studied to understand the effect of shear rate on the flow behavior and elasticity of the materials.

Field of studyPetrochemistry..... Student's signature
Academic year2004..... Advisor's signature
Coadvisor's signature.....

ACKNOWLEDGMENTS

The author is so grateful to many individuals who participated during thesis preparation, and who has supported him during the course of study, in particular his advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol Chulalongkorn University and Dr. Pasaree Laokijcharoen, National Metal and Materials Technology Center for guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. In addition, he is also grateful to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, and Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Dr. Asira Fuongfuchat for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

He also thanks for Scientific Technological Research Equipment Centre for their help in determining SEM. He is also very grateful to Department of Chemistry, Chulalongkorn University and the Program of Petrochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the use of the equipments, facilities and financial support.

Finally, he is indebt and thanks parents, brothers and sisters for their concern. To anyone else whose names are not mentioned here, he would like to thank them all.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF TABLES.....	xv
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Thermoplastic Elastomers from Ground Rubber Tire and Polyolefin.....	1
1.2 Properties of Blends Prepared by Dynamic Vulcanization.....	3
1.3 Objective.....	4
1.4 Scope of the Research.....	4
CHAPTER II THEORETICAL BACKGROUND.....	5
2.1 Reclaimed Tire Rubber.....	5
2.1.1 Material Background.....	5
2.1.2 Production of Reclaim.....	5
2.1.2.1 Change of the Rubber Vulcanizate Structure.....	6
2.1.2.2 Structurization Reactions (Formation of New Network Junctions).....	7
2.1.2.3 Contents of Total, Free, and Combined Sulphur.....	8
2.1.2.4 Breakdown of Sulphur Bonds.....	9

	Page
2.2 Crystallization Behavior.....	12
2.2.1 Crystalline Structure of Polypropylene.....	12
2.2.2 Crystalline Structure of Polyethylene.....	13
2.2.3 Amorphous Structure of PE (Tie-Molecules).....	15
2.3 Thermoplastic Elastomers.....	18
2.3.1 Preparation of Elastomer-Plastic Blends by Dynamic Vulcanization.....	21
2.3.2 Properties of Blends Prepared by Dynamic Vulcanization.....	22
2.3.3 Reactivity of Sulfur-Vulcanization.....	23
2.3.4 Crosslinking with peroxides.....	24
2.3.5 Technological Compatibilization of NBR-Polyolefin Blends by Elastomer-Plastic Graft Formation.....	26
2.3.6 Effect of Compatibilization.....	30
2.4 Polymer Rheology.....	31
2.4.1 Shear Dependence of Viscosity.....	33
2.5 End-Use Application.....	35
2.6 Literature Reviews.....	36
CHAPTER III EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	44
3.1 Materials.....	44
3.1.1 Polypropylene (PP).....	44
3.1.2 High Density Polyethylene (HDPE).....	44
3.1.3 Low Density Polyethylene (LDPE).....	44
3.1.4 Linear Low Density Polyethylene (LLDPE).....	44
3.1.5 Reclaimed Tire Rubber (RTR).....	44
3.1.6 Crosslinking agents and compatibilizer.....	45

	Page
3.2	Instruments.....45
3.3	Experimental Procedure.....46
3.3.1	Blend Preparation.....46
3.3.2	Measuring Notch-Izod Impact Strength.....47
3.3.3	Measuring Tensile Strength.....47
3.3.4	Determination Solvent Swelling.....47
3.3.5	Thermogravimetric Analysis (TGA).....47
3.3.6	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....47
3.3.7	Scanning Electron Microscopy (SEM).....48
3.3.8	Rheology.....48
	CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....49
4.1	RTR and HDPE Blends.....49
4.1.1	Impact Testing.....49
4.1.2	Tensile Testing.....52
4.1.3	Solvent Swelling.....52
4.1.4	Thermogravimetric Analysis (TGA).....53
4.1.5	Differential Scanning Calorimetry Analysis.....54
4.1.6	Phase Morphology of Blends.....55
4.1.7	Rheology Behavior.....58
4.2	RTR and LDPE Blends.....61
4.2.1	Impact Testing.....61
4.2.2	Tensile Testing.....62
4.2.3	Solvent Swelling.....62
4.2.4	Thermogravimetric Analysis (TGA).....63
4.2.5	Differential Scanning Calorimetry Analysis.....64
4.2.6	Phase Morphology of Blends.....65
4.2.7	Rheology Behavior.....67

	Page
4.3 RTR and LLDPE Blends.....	69
4.3.1 Impact Testing.....	69
4.3.2 Tensile Testing.....	71
4.3.3 Solvent Swelling.....	72
4.3.4 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	72
4.3.5 Differential Scanning Calorimetry Analysis.....	73
4.3.6 Phase Morphology of Blends.....	74
4.3.7 Rheology Behavior.....	76
4.3 RTR and PP Blends.....	78
4.3.1 Impact Testing.....	78
4.3.2 Tensile Testing.....	80
4.3.3 Solvent Swelling.....	83
4.3.4 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	83
4.3.5 Differential Scanning Calorimetry Analysis.....	84
4.3.6 Phase Morphology of Blends.....	85
4.3.7 Rheology Behavior.....	87
4.4 Comparison.....	89
 CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTIONS.....	 91
5.1 Conclusion.....	91
5.2 Suggestion for Further Work.....	93
 REFERENCES.....	 94
APPENDICES.....	98
APPENDIX A.....	99
APPENDIX B.....	101
APPENDIX C.....	103
APPENDIX D.....	105

	Page
APPENDIX E.....	110
APPENDIX F.....	115
APPENDIX G.....	120
APPENDIX H.....	125
VITA.....	127



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

	Page
2.1 Variation in the contents of exchangeable (polysulphide) and sulphide (ZnS) sulphur in SKI and SBR vulcanizates.....	10
2.2 Content alteration dynamics of the mono-, di-, and polysulphide sulphur crosslinks in an unfilled sulphurous SBR vulcanizate.....	11
2.3 Schematic structure of polyethylene crystals.....	16
2.4 Idealized compatibilizing block copolymer molecule.....	27
2.5 The formation of compatibilizing block copolymer from dimethylol-phenolic compound.....	28
2.6 The formation of maleic-modified polypropylene.....	29
2.7 The formation of compatibilizing block copolymer from maleic-modified polypropylene.....	29
2.8 Schematic representation of the formation of micelles above critical micelle concentration.....	31
2.9 Viscosity of polymer melts and solutions usually decreases with increasing shear rate.....	33
4.1.1 Impact strength of RTR/HDPE blends using and without compatibilizer or one system of vulcanizing agents.....	50
4.1.2 Tensile strength of RTR/HDPE blends using and without compatibilizer or one system of vulcanizing agents.....	52
4.1.3 TGA thermogram of RTR/HDPE blend using sulphur system of vulcanizing agents.....	54
4.1.4 Scanning Electron Microscopy of RTR/HDPE blending with sulphur system of vulcanizing agent.....	57
4.1.5 Scanning Electron Microscopy of blending 50/50 RTR/HDPE with different dynamic curing system.....	58

	Page
4.1.6 The effect of shear frequency on the apparent melt viscosity of RTR/HDPE blend with compatibilizer and different vulcanizing agents.....	60
4.1.7 The effect of shear frequency on the storage modulus (G') of RTR/HDPE blend with compatibilizer and different vulcanizing agents.....	60
4.2.1 Impact strength of RTR/LDPE blends using and without compatibilizer or one system of vulcanizing agents.....	61
4.2.2 Tensile strength of RTR/LDPE blends using and without compatibilizer or one system of vulcanizing agents	62
4.2.3 TGA thermogram of RTR/LDPE blend using mixed system of vulcanizing agents.....	64
4.2.4 Scanning Electron Microscopy of RTR/LDPE blending with mix system of vulcanizing agent.....	66
4.2.5 Scanning Electron Microscopy of blending 50/50 RTR/LDPE with different dynamic curing system.....	67
4.2.6 The effect of shear frequency on the apparent melt viscosity of RTR/LDPE blend with compatibilizer and different vulcanizing agents.....	68
4.2.7 The effect of shear frequency on the storage modulus (G') of RTR/LDPE blend with compatibilizer and different vulcanizing agents.....	69
4.3.1 Impact strength of RTR/LLDPE blends using and without compatibilizer or one system of vulcanizing agent.....	70
4.3.2 Tensile strength of RTR/LLDPE blends using and without compatibilizer or one system of vulcanizing agent.....	71

	Page
4.3.3 TGA thermogram of RTR/LLDPE blend using Sulphur system of vulcanizing agents.....	73
4.3.4 Scanning Electron Microscopy of RTR/LLDPE blending with mix system of vulcanizing agent.....	75
4.3.5 Scanning Electron Microscopy of blending 50/50 RTR/LLDPE with differents dynamic curing system.....	76
4.3.6 The effect of shear frequency on the apparent melt viscosity of RTR/LLDPE blend with compatibilizer and different vulcanizing agents.....	77
4.3.7 The effect of shear frequency on the storage modulus (G') of RTR/LLDPE blend with compatibilizer and different vulcanizing agents.....	78
4.4.1 Impact strength of RTR/PP blends using and without compatibilizer or one system of vulcanizing agents.....	79
4.4.2 Tensile strength of RTR/PP blends using and without compatibilizer or one system of vulcanizing agents.....	80
4.4.3 TGA thermogram of RTR/PP blend using peroxide system of vulcanizing agents.....	84
4.4.4 Scanning Electron Microscopy of RTR/LDPE blending with peroxide system of vulcanizing agent.....	86
4.4.5 Scanning Electron Microscopy of blending 60/40 RTR/PP with differents dynamic curing system.....	87
4.4.6 The effect of shear frequency on the apparent melt viscosity of RTR/PP blend with compatibilizer and different vulcanizing agents.....	88
4.4.7 The effect of shear frequency on the storage modulus (G') of RTR/PP blend with compatibilizer and different vulcanizing agents.....	88

LIST OF TABLES

		Page
2.1	Viscosities of some common materials.....	32
2.2	Typical power-law parameters of a selection of well-known materials for a particular range of shear rates.....	34
3.1	Source of materials.....	45
3.2	Recipes of vulcanization and compatibilization system.....	46
4.1.1	Swell ratios of 50/50 RTR/HDPE blends.....	53
4.1.2	Thermal analysis of RTR/HDPE blends.....	55
4.2.1	Swell ratios of 50/50 RTR/LDPE blends.....	63
4.2.2	Thermal analysis of RTR/LDPE blends.....	65
4.3.1	Swell ratios of 50/50 RTR/LLDPE blends.....	72
4.3.2	Thermal analysis of RTR/LLDPE blends.....	74
4.4.1	Swell ratios of 60/40 RTR/PP blends.....	83
4.4.2	Thermal analysis of RTR/PP blends.....	85
4.5	RTR and polyolefin blend at the highest physical properties.....	90

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

HDPE	High density polyethylene
LDPE	Low density polyethylene
LLDPE	Linear low density polyethylene
PP	Polypropylene
EPDM	Ethylene-propylene-diene monomer
RTR	Reclaimed tire rubber
GRT	Ground rubber tire
MA	Maleic anhydride
DCP	Dicumyl peroxide
TMTD	Tetramethylthiuramdisulphide
MBT	3-mercaptobenzothiazole
ZnO	Zinc oxide
Tg	Glass transition temperature
Tm	Melting temperature
ΔH_f	Heat of fusion
Pbw	part(s) by weight
DSC	Differential Scanning Calorimetry
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric analysis

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย