

การผสมพอลิไวนิลคลอไรด์กับยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว



นางสาว สุมิตรา สมิงพราย

ศูนย์วิทยพัทยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

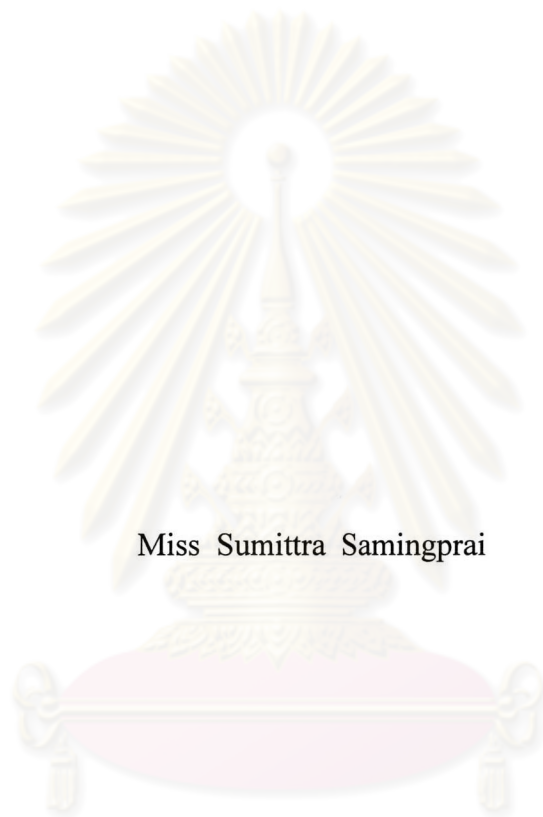
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5095-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# BLENDING POLY(VINYL CHLORIDE) WITH USED RUBBER TIRE



Miss Sumittra Samingprai

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science  
Chulalongkorn University

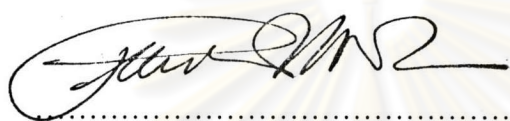
Academic Year 2003

ISBN 974-17-5095-1

**Thesis Title** Blending Poly(vinyl chloride) with Used Rubber Tire  
**By** Miss Sumittra Samingprai  
**Field of Study** Petrochemistry and Polymer Science  
**Thesis Advisor** Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

---

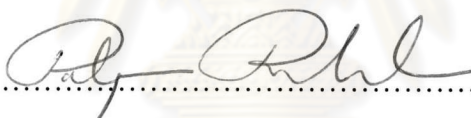
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



.....Dean of the Faculty of Science

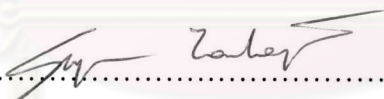
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis Committee



.....Chairman

(Professor Patarapan Prasassarakich, Ph.D.)



.....Thesis Advisor

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)



.....Thesis Co-advisor

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)



.....Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)



.....Member

(Wilaporn Chetanachan, Ph.D.)

สุมิตรา สมิงพราย: การผสมพอลิไวนิลคลอไรด์กับยางรถยนต์ที่ใช้แล้ว (BLENDING POLY(VINYL CHLORIDE) WITH USED RUBBER TIRE) อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: ผศ. ดร. วราวุฒิ ตั้งพสุชาติ, 108 หน้า.  
ISBN 974-17-5095-1

ได้ศึกษาการผสมยางรถยนต์รีไซเคิล ได้แก่ ยางจีโอาร์ทีและยางอาร์ทีอาร์กับพีวีซี ชนิดอ่อนและพีวีซีชนิดแข็ง ในกรณีของพีวีซีชนิดอ่อน จะเติมปริมาณยางรถยนต์รีไซเคิลได้น้อย และให้ค่าความทนต่อแรงดึงที่ต่ำกว่าพีวีซีชนิดแข็ง การปรับปรุงพื้นผิวของยางจีโอาร์ทีและยางอาร์ที อาร์ด้วยปฏิกิริยากลอรีนชัน โดยใช้กรดไตรคลอโรไฮโดรอกซีไอโซไซยานูริก (ทีซีไอซีเอ) ในเมทานอล 3 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรในเมทานอล ได้คลอรีนเทคจีโอาร์ที และคลอรีนเทคอาร์ทีอาร์ เมื่อเติมยางรถยนต์รีไซเคิลทั้งที่ปรับปรุงและยังไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว ลงในพีวีซีชนิดแข็ง พบว่าปริมาณของผสมของยางที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว คือ 40 และ 30 ส่วนในร้อยส่วนสำหรับยางจีโอาร์ทีและยางอาร์ทีอาร์ ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณเหมาะสมของยางที่ปรับปรุงพื้นผิว คือ 50 และ 40 ส่วนในร้อยส่วน สำหรับยางคลอรีนเทคจีโอาร์ทีและคลอรีนเทคอาร์ทีอาร์ ตามลำดับ พอลิเมอร์ผสมทั้ง 4 ชนิด นี้แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุดของแต่ละซีรีส์ ได้ศึกษาเทอร์พอลิเมอร์เบลนด์ โดยการเติมยางอีกชนิดหนึ่ง ได้แก่ ยางคลอโรซัลโฟเนต พอลิเอทิลีน (ซีเอสพีอี) และยางไนทริลบิวทาดีน (เอ็นบีอาร์) ลงในของผสมของพีวีซีชนิดแข็งและยางรถยนต์รีไซเคิล สัดส่วนเหมาะสมของพีวีซีชนิดแข็ง/คลอรีนเทคจีโอาร์ที/เอ็นบีอาร์ 100/50/30 และ พีวีซีชนิดแข็ง/คลอรีนเทคอาร์ทีอาร์/ซีเอสพีอี 100/40/30 มีค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....สุมิตรา สมิงพราย.....  
ปีการศึกษา.....2546.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ศุภวรรณ ตันตยานนท์.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....วราวุฒิ ตั้งพสุชาติ.....



# # 4472467823 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: POLY(VINYL CHLORIDE)/ RECYCLING TIRE RUBBER/ RECLAIMED  
TIRE RUBBER/ POLYMER BLENDS/ CHLORINATED RUBBER

SUMITTRA SAMINGPRAI: BLENDED POLY(VINYL CHLORIDE) WITH USED

TIRE RUBBER. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SUPAWAN

TANTAYANON. Ph. D., CO-ADVISOR ASST. VARAWUT

TANGPASUTHADOL, Ph.D., 108 pp. ISBN 974-17-5095-1

The recycled tire rubbers, ground tire rubber (GRT) and reclaimed tire rubber (RTR), were separately blended with either soft PVC or rigid PVC. In case of soft PVC, low loading of recycled tire rubber was resulted with very low tensile strength comparing to rigid PVC. The surface modification of both GRT and RTR *via* chlorination reaction using 3% w/v of trichloroisocyanuric acid (TCICA) in methanol afforded chlorinated GRT (Cl-GRT) and chlorinated RTR (Cl-RTR). Both modified and unmodified tire rubbers were added to rigid PVC (R-PVC). It was observed that the optimum loading of unmodified tire rubber was 40 and 30 phr for GRT and RTR, respectively, whereas the modified tire rubber was 50 and 40 phr for Cl-GRT and Cl-RTR, respectively. All these four blends exhibited the highest impact strength of the individual series. The terpolymer blends were also investigated by adding the other rubber, chlorosulfonated polyethylene (CSPE) or nitrile butadiene rubber (NBR), to the mixture of R-PVC and recycled tire rubber. The proper blending ratios of R-PVC/Cl-GRT/NBR at 100/50/30 and R-PVC/Cl-RTR/CSPE at 100/40/30, gave the highest impact strength.

Field of student Petrochemistry and Polymer Science Student's signature..... Sumittra.....

Academic year .....2003..... Advisor's signature..... Supawan.....

Co-advisor's signature..... Varawut.....

## ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express the grateful appreciation to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon and Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol the thesis advisor and co-advisor for providing valuable advice, encouragement and assistance throughout the course of this research. In addition, the author wishes to express deep appreciation to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri, and Dr. Wilaporn Chentanachan serving as the chairman and members of the thesis committee, respectively, for their valuable suggestions and comments.

Appreciation is also extended to the Thai plastic and chemical Co., Ltd. (TPC) for donating the native Rigid PVC and Plasticized PVC, the Bayer Co., Ltd for donating nitrile butadiene rubber, the Zeon corporation, Eastern Polymer Industry Co., Ltd. and Chemical innovation Co., Ltd. for providing experimental facilities. Special thanks are extended to Chulalongkorn University, Mahidol University, Rubber research Institute and Petroleum and Petrochemical College for access to their research instruments. Without all of this kind support my research would not have been possible.

Finally, I wish to express my gratitude to my family for their encouragement and moral support. Many thanks to my friends helpfulness, cheerfulness, suggestion, and colleagues, whose names are too numerous to mention here, whose contributed suggestions and support during the course of my research.

ศูนย์วิทยุโทรพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF SCHEME.....	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xv
 CHAPTER I: INTRODUCTION	
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objective.....	2
1.3 Scope of the Research.....	2
1.3.1 Acquire a proper mixing method for PVC and used tire-rubber.....	2
1.3.2 Study the compatibility between tire rubber wastes and PVC in the blends.....	2
 CHAPTER II: THEORETICAL BACKGROUND	
2.1 Poly(vinyl chloride).....	3
2.1.1 Properties and application.....	4
2.1.2 Compounding of PVC.....	4
2.2 Recycled Tire Rubber.....	6
2.2.1 Digesting Process.....	8
2.2.2 Heater or Pan Process.....	9
2.2.3 Reclaimator Process.....	9
2.2.4 Further Advantage of Reclaiming and Applications.....	9
2.3 Blending Method.....	10
2.4 Polymer Blend.....	11



**CONTENTS (continued)**

	<b>PAGE</b>
2.5 Rubber Toughened Plastics.....	14
2.5.1 Rubber Toughening Mechanisms.....	15
2.5.1.1 Energy Absorption by Rubber Particles.....	15
2.5.1.2 Matrix Crazing.....	16
2.5.1.3 Shear Yielding.....	17
2.5.1.4 Crazing and Shear Yield.....	18
2.6 Parameters affecting the toughening.....	18
2.6.1 Rubber type.....	19
2.6.2 Loading of rubber.....	19
2.6.3 Particle size and distribution of rubber.....	19
2.6.4 Rubber-matrix adhesion.....	20
2.7.5 Matrix type.....	20
2.7 Literature Reviews.....	20

**CHAPTER III: EXPERIMENTAL PROCEDURE**

3.1 Materials.....	22
3.1.1 Poly(vinyl chloride).....	22
3.1.2 Chlorinating Agent.....	22
3.1.3 Compatibilizers.....	22
3.2 Instruments.....	23
3.3 Experimental Procedure.....	24
3.3.1 Acetone extraction.....	24
3.3.2 Tire-rubber waste compositions.....	24
3.3.3 Chlorination of tire-rubber wastes.....	24
3.3.4 Formulations.....	25
3.3.5 Measurement of physical properties.....	27
3.3.6 Measurement of thermal properties.....	28
3.3.7 Morphology.....	29
3.3.8 Swell Behaviors.....	29



## CONTENTS (continued)

	<b>PAGE</b>
<b>CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Material Characterization.....	30
4.1.1 The composition of tire-rubber wastes (GRT and RTR).....	35
4.1.2 The difference of crosslink degree between GRT and RTR.....	37
4.2 Blends of PVC and tire rubber wastes.....	38
4.2.1 The effect of RTR and GRT on the physical properties of the blended PVC blends.....	38
4.2.2 The influence of modified tire rubber on the physical properties of rigid PVC.....	42
4.2.2.1 Chlorination of tire-rubber wastes, GRT and RTR.....	42
4.2.2.2 Optimum chloride loading in tire-rubber wastes.....	45
4.2.3 Effect of the quantity of modified tire-rubber wastes on the physical properties.....	51
4.3 The effect of compatibilizers on the physical properties of blended PVC with tire-rubber wastes.....	60
<b>CHAPTER V: CONCLUSION AND SUGGESTION</b>	
5.1 Conclusion.....	68
5.2 Suggestion of Further Work.....	69
REFERENCES.....	70
APPENDICES.....	73
APPENDIX A.....	74
APPENDIX B.....	78
APPENDIX C.....	80
APPENDIX D.....	86
APPENDIX E.....	90
APPENDIX F.....	100
VITA.....	117

## LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
3.1 List of instruments used for this research.....	23
3.2 Formulation of PVC compounds contained 30 and 40 part of RTR and GRT per 100 part of R-PVC.....	26
3.3 Formulation of PVC/GRT, PVC/Cl-RTR, PVC/GRT and PVC/Cl-GRT.....	27
4.1 The physical properties of PVCs and compatibilizers.....	30
4.2 Acetone soluble content of GRT and RTR samples.....	34
4.3 The composition of GRT and RTR sample.....	37
4.4 The weight swelling value of RTR and GRT.....	37
4.5 The comparison of physical properties of composited PVCs filled with tire-rubber wastes, RTR and GRT.....	39
4.6 The comparison of chloride content on RTR with the different concentration of TCICA.....	43
4.7 Physical properties of composited PVC with Cl-RTR and Cl-GRT.....	46
4.8 Physical properties of the composition are summarized.....	53
4.9 The glass-transition temperature of blended PVC with modified and unmodified tire-rubber wastes.....	59
4.10 The physical properties of blended PVC with Cl-RTR and Cl-GRT compatibilized with CSPE and NBR.....	63
4.11 The glass-transition temperature( $T_g$ ) of PVC/Cl-RTR (G) and PVC/Cl-GRT (H) filled with CSPE or NBR as a compatibilizer.....	66
5.1 The physical properties of the composited PVC optimum recipe.....	68
A.1 Ultimate Elongation of plasticized PVC with GRT and RTR.....	74
A.2 Ultimate Elongation of Rigid PVC with GRT and RTR.....	75
A.3 Tensile Strength of Plasticized PVC with GRT and RTR.....	76
A.4 Tensile Strength of Rigid PVC with GRT and RTR.....	77
B.1 Impact Strength of Rigid PVC with GRT and RTR.....	78
C.1 Hardness of Plasticized PVC with GRT and RTR.....	80
C.2 Hardness of Rigid PVC with GRT and RTR.....	81

## LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
D.1 Swelling of GRT and RTR.....	86
D.2 Swelling of Rigid PVC with GRT and RTR.....	87
F.1 Thermal properties by DMTA of PVC/GRT, 40 phr.....	100
F.2 Thermal properties by DMTA of PVC/Cl-GRT, 40 phr with 1% TCICA w/v in methanol.....	101
F.3 Thermal properties by DMTA of PVC/Cl-GRT, 40 phr with 3% TCICA w/v in methanol.....	102
F.4 Thermal properties by DMTA of PVC/Cl-GRT, 40 phr with 5% TCICA w/v in methanol.....	103
F.5 Thermal properties by DMTA of PVC/RTR, 30 phr.....	104
F.6 Thermal properties by DMTA of PVC/Cl-RTR, 30 phr with 1% TCICA w/v in methanol.....	105
F.7 Thermal properties by DMTA of PVC/Cl-RTR, 30 phr with 3% TCICA w/v in methanol.....	106
F.8 Thermal properties by DMTA of PVC/Cl-RTR, 30 phr with 5% TCICA w/v in methanol.....	107

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
2.1 Tire construction.....	7
2.2 Tire-rubber wastes production program.....	8
2.3 The distribution pattern of blended polymer.....	10
2.4 The microstructure of blended polymers.....	12
2.5 The relationship between the mechanical properties and the mixing ratio of polymer A and B which are the miscible blended polymer.....	12
2.6 Phase morphology of immiscible polymer blends.....	13
2.7 Location of copolymer at phase interfaces.....	15
2.8 An example of craze fibrils.....	16
2.9 An example of Shear banding.....	17
3.1 Tensile testing apparatus and test specimen.....	27
3.2 Izod impact strength apparatus and test specimen.....	28
4.1 The XRF spectrum of acetone soluble of tire-rubber wastes RTR and GRT.....	33
4.2 The <sup>1</sup> H-NMR spectrum of the acetone soluble fraction of RTR and GRT.....	34
4.3 TGA Thermogram of reclaimed tire rubber.....	35
4.4 TGA Thermogram of acetone extracted tire-rubber wastes (a) RTR (b) GRT.....	36
4.5 SEM photomicrographs of R-PVC/GRT compositions where from GRT phase has been etched out (left) and R-PVC/RTR compositions(right).....	41
4.6 The XRF spectrum of Cl-RTR 1%.....	43
4.7 SEM photomicrographs of R-PVC/RTR compositions 30 phr, where from Cl-RTR phase has been etched out.....	47
4.8 SEM photomicrographs of R-PVC/GRT compositions 40 phr, where from Cl-GRT phase has been etched out.....	48
4.9 Loss tangent vs temperature of molded (a) RTR and (b) GRT samples.....	49
4.10 Storage modulus vs temperature of molded (a) RTR and (b) GRT samples.....	50
4.11 SEM micrographs (X250) of PVC/RTR (left) and PVC/Cl-RTR.....	55
4.12 SEM micrographs (X4000) of PVC/RTR (left) and PVC/Cl-RTR (right).....	56
4.13 SEM micrographs (X250) of PVC/GRT (left) and PVC/Cl-GRT (right).....	57
4.14 SEM micrographs (X4000) of PVC/RTR (left) and PVC/Cl-RTR (right).....	58



## LIST OF FIGURES(continued)

FIGURES	PAGE
4.15 SEM micrographs (X4000) of PVC blends.....	63
4.16 SEM micrographs (X4000) of PVC blends.....	64
E.1 DSC thermogram on heating curve of R- PVC.....	90
E.2 DSC thermogram on heating curve of nitrile butadiene rubber (NBR).....	91
E.3 DSC thermogram on heating curve of chlorosulfonated polyethylene (CSPE).....	91
E.4 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-RTR, 40 phr.....	92
E.5 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-GRT, 50 phr.....	92
E.6 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-RTR/CSPE, 100/40/10.....	93
E.7 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-RTR/CSPE, 100/40/20.....	93
E.8 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-RTR/CSPE, 100/40/30.....	94
E.9 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-RTR/NBR, 100/40/10.....	94
E.10 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-RTR/NBR, 100/40/20.....	95
E.11 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-RTR/NBR, 100/40/30.....	95
E.12 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-GRT/CSPE, 100/50/10.....	96
E.13 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-GRT/CSPE, 100/50/20.....	96
E.14 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-GRT/CSPE, 100/50/30.....	97
E.15 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-GRT/NBR, 100/50/10.....	97
E.16 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-GRT/NBR, 100/50/20.....	98
E.17 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/Cl-GRT/NBR, 100/50/30.....	98
E.18 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/RTR, 100/30.....	99
E.19 DSC thermogram on heating curve of R-PVC/GRT, 100/40.....	99

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**LIST OF SCHEME**

<b>SCHEME</b>	<b>PAGE</b>
2.1 PVC compound production.....	3
2.2 Classification of a blended polymers.....	11
4.1 Diagram of the reclaimed rubber process.....	31
4.2 Diagram of devulcanization reaction of GRT.....	32
4.3 The chlorination reaction of RTR with TCICA.....	44
4.4 The side reaction of RTR chlorination during water leaching.....	45



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF ABBREVIATIONS

PVC	Poly(vinyl chloride)
VCM	Vinyl chloride Monomer
R-PVC	Rigid PVC or Unplasticized PVC
S-PVC	Soft PVC or plasticized PVC
RTR	Reclaimed Tire Rubber
GRT	Ground Rubber Tire
Cl-RTR	Chlorinated RTR
Cl-GRT	Chlorinated GRT
NR	Natural Rubber
BR	Butadiene Rubber
SBR	Styrene Butadiene Rubber
CSPE	Chlorosulfonated Polyethylene
NBR	Nitrile Butadiene Rubber
TCICA	Trichloroisocyanuric acid
T <sub>g</sub>	Glass-transition temperature
phr	part(s) per hundred of rubber
DSC	Differential Scanning Calorimeter
DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analyzer
TGA	Thermalgravimetric Analyzer
SEM	Scanning Electron Microscopy
XRF	X-RAY Fluorescence Spectrometer

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย