

กระบวนการเกิดไฟของพอลิเมอร์ผสมของ  
พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงและยางธรรมชาติ



นางสาวสุรชญา ถิ่นนคร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
หลักสูตรวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-863-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**FOAMING PROCESS OF  
HIGH-DENSITY POLYETHYLENE AND NATURAL RUBBER BLENDS**

**Miss Suratchana Thinakorn**

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

**Graduate School  
Chulalongkorn University**

**Academic Year 1998**

**ISBN 974-331-863-1**


**Thesis title**                    **FOAMING PROCESS OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE  
AND NATURAL RUBBER BLENDS**

---

**By**                                    **Miss Suratchana Thinakom**  
**Department**                    **Petrochemistry and Polymer Science**  
**Thesis Advisor**                **Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.**  
**Thesis Co-advisor**          **Mr. Pienpak Tasakom, Ph.D.**

---

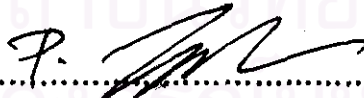
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for Master's Degree

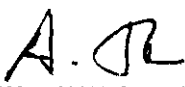
  
.....  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)                    **Dean of Graduate School**

**Thesis Committee**

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

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

  
.....  
(Mr. Pienpak Tasakom, Ph.D.)                    **Thesis Co-advisor**

  
.....  
(Associate Professor Anantasin Techangumpuch, Ph.D.)                    **Member**

  
.....  
(Mrs. Varapom Kajomchaiyakul, M.Phil.)                    **Member**

สุรัชนา ถิ่นนคร: กระบวนการเกิดโฟมของพอลิเมอร์ผสมของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงและยางธรรมชาติ (FOAMING PROCESS OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE AND NATURAL RUBBER BLENDS) อ.ที่ปริกษาริทยาธิพนธ์: รศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวรงค์ อ.ที่ปริกษาริทยาธิพนธ์  
รวม: ดร. เพ็ชรพรอค ทศคร, 136 หน้า ISBN 974-331-863-1

งานวิจัยนี้ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้างและสมบัติของโฟมพอลิเมอร์ผสมของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง(HDPE)/ยางธรรมชาติ (NR) ซึ่งได้แก่ เวลาในการให้ความร้อน, ปริมาณตัวฟู, อัตราส่วนระหว่าง HDPE/NR, ปริมาณสารเชื่อมขวางโมเลกุล, และอัตราส่วนระหว่าง HDPE/NR ที่ปริมาณสารเชื่อมขวางโมเลกุลคงที่ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อเข้าใจถึงกระบวนการเกิดโฟมและเพื่อควบคุมกระบวนการผลิตโฟมของ HDPE/NR ที่มีคุณภาพดี

การเตรียมโฟมของพอลิเมอร์ผสมของ HDPE/NR ประกอบด้วย พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง, ยางธรรมชาติ, ตัวฟูทางเคมี, และสารเชื่อมขวางโมเลกุล ทำการผสมส่วนประกอบดังกล่าวด้วยเครื่องบดผสม 2 ลูกกลิ้ง จากนั้นทำให้เกิดโฟมโดยการอัดแบบขึ้นตอนเดียว

จากการทดลองพบว่า เวลาในการให้ความร้อนที่เหมาะสมในการเกิดโฟมคือ 20 นาที อัตราส่วนระหว่าง HDPE/NR มีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติเชิงกลและโครงสร้างของโฟมพอลิเมอร์ผสมของ HDPE/NR กล่าวคือ ที่อัตราส่วนในการผสมระหว่าง HDPE/NR มีค่าสูง โครงสร้างของเซลล์ถูกทำลายและสมบัติเชิงกลมีค่าต่ำ การเติมสารเชื่อมขวางโมเลกุลทำให้ค่าความแข็ง, และความทนแรงดึงดีขึ้น ขนาดของเซลล์โดยเฉลี่ยลดลงเมื่อปริมาณสารเชื่อมขวางโมเลกุลเพิ่มขึ้น ปริมาณสารเชื่อมขวางโมเลกุลที่เหมาะสมสำหรับการผสมที่มียางธรรมชาติ 30 ส่วนต่อร้อยละพอลิเมอร์ คือ 0.6 ส่วนต่อร้อยละพอลิเมอร์

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา .....  
สาขาวิชา ..... วัสดุศาสตร์  
ปีการศึกษา ..... 2541

ลายมือชื่อนิสิต ..... สุรัชนา ถิ่นนคร  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

# #3972258123: MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORD:

FOAM / BOLWING AGENT / POLYMER BLENDS

SURATCHANA THINAKORN: FOAMING PROCESS OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE AND NATURAL RUBBER BLENDS. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. SUDA

KIATKAMJORNWONG, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: MR. PIENPAK TASAKORN, Ph.D.

136 pp. ISBN 974-331-863-1

Studies were made of various factors affecting the structures and properties of high-density polyethylene (HDPE)/natural rubber (NR) foam such as heating time, blowing agent loading, HDPE/NR ratio, cross-linking agent loading, and ratio of HDPE/NR at a fixed cross-linking agent loading. The objectives were to gain insight into the foaming in the production process and to control foaming process for the manufacturing of good quality HDPE/NR foam.

Preparation of the HDPE/NR foam, comprises basically of a high-density polyethylene, natural rubber, Epolene wax, a chemical blowing agent, and a cross-linking agent. The HDPE/NR blends were prepared on a two-roll mill. Subsequently, foamed structures of the blends were obtained by a single stage compression molding.

The results showed that the suitable heating time in this foaming process was 20 minutes. The HDPE/NR ratios had a significant effect on the mechanical properties and cell structure of HDPE/NR foams. At high ratio of HDPE/NR blend, the cells shape were distorted and the lower mechanical properties occurred. Adding the cross-linking agent could improve hardness and tensile strength. The average cell size decreased with increasing cross-linking agent loading. The suitable cross-linking agent loading for 30 pphp the blend containing NR was 0.6 pphp cross-linking agent.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....

ลายมือชื่อนิสิต..... <sup>กรรณ</sup> <sup>ถิหาร</sup>

สาขาวิชา..... นวัตกรรมและวิทยาศาสตร์คอมพิวเตอร์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... <sup>สุดา</sup> <sup>กีตคามจอร์นวงศ์</sup>

ปีการศึกษา..... 1998

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... <sup>ปิยนพ</sup> <sup>ตาสากอร์น</sup>

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to acknowledge my sincere gratitude to my thesis advisor, Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D. and co-advisor Dr. Pienpak Tassakom, for their supervision, helpful guidance, valuable advice, reviewing the writing of the thesis and kindness throughout the course of this research. My grateful appreciation goes to the members of the thesis committee for their comments, suggestions, and time to review the thesis. Appreciations are also expressed to the Graduate School of Chulalongkorn University for the partial financial support, Thai Petrochemical Industry Public Co., Ltd. for support high density polyethylene resin, Rubber Research Institute of Thailand for supporting blocks of natural rubber, National Metal and Materials Technology Center for the polymer testing and the Department of Photographic Science and Printing Technology for providing the laboratory facilities. In addition, I wish to thanks everyone in Polymer Imaging lab for their kind contributions.

A special note of gratitude to my parents for their love and many thanks for my friends, help, understanding and encouragement throughout the study for the Masters degree.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai) .....	iv
ABSTRACT (In English) .....	v
ACKNOWLEDGMENTS .....	vi
CONTENTS .....	vii
LIST OF TABLES .....	x
LIST OF FIGURES .....	xii
ABBREVIATIONS .....	xix
CHAPTER 1: INTRODUCTION .....	1
1.1 Scientific rationale .....	1
1.2 Scope of the thesis .....	2
1.3 Content of the thesis .....	3
CHAPTER 2: THEORETICAL CONSIDERATION AND LITERATURE REVIEW .....	5
2.1 Multicomponent polymers .....	5
2.1.1 Scope of multicomponent polymers .....	5
2.1.2 Comparison of various types of multicomponent polymers .....	7
2.2 Polymer blends .....	8
2.2.1 Reason for blending .....	8
2.2.2 Method of preparation of polymer blends .....	9
2.2.3 Category of polymer blends .....	11
2.2.4 Blend morphology .....	13
2.3 Expanded solid polymers .....	15
2.3.1 Theory of the expansion process .....	15
2.3.2 Production methods of expanded polymers .....	20

## CONTENTS (continued)

	PAGE
2.3.3 Chemical composition of expanded polymers .....	24
2.3.4 Relationship between cell structure and properties of expanded polymers .....	30
2.3.5 Application for cellular materials .....	38
2.4 Literature review .....	42
<b>CHAPTER 3: EXPERIMENTAL</b> .....	<b>51</b>
3.1 Materials .....	51
3.2 Instruments .....	52
3.3 Foaming process .....	55
3.4 Physical measurements .....	56
3.4.1 Determination of decomposition temperature of the blowing agent .....	56
3.4.2 Thermogravimetric analysis (TGA) .....	56
3.4.3 Dynamic mechanical analysis (DMA) .....	57
3.4.4 Physical property measurements .....	57
3.4.5 Morphological studies .....	58
3.4.6 Characterization of cell structure of foam .....	59
3.5 Flow chart of the whole experiment .....	60
<b>CHAPTER 4: RESULTS AND DISCUSSION</b> .....	<b>61</b>
4.1 Selection of the suitable blowing agent activator loading by thermal analysis .....	61
4.1.1 Equipment setup for decomposition temperature measurement (EDTM) .....	61
4.1.2 Thermogravimetric analysis (TGA) .....	62



## CONTENTS (continued)

	PAGE
4.1.3 Comparison of the two method for the measurement of decomposition temperature.....	62
4.2 Determination of the distribution of natural rubber phase in high-density polyethylene phase.....	65
4.3 Factors affecting the dynamic mechanical properties of HDPE/NR foams .....	68
4.3.1 Effect of HDPE/NR ratio .....	68
4.3.2 Effect of blowing agent loading .....	69
4.4 Factors affecting the cell structures and mechanical properties of HDPE/NR foams .....	77
4.4.1 Effect of foaming time .....	77
4.4.2 Effect of blowing agent loading .....	86
4.4.3 Effect of HDPE/NR ratio.....	95
4.4.4 Effect of cross-linking agent loading .....	103
4.4.5 Effect of HDPE/NR ratio at a fixed cross-linking agent loading .....	112
4.5 Comparison of the mechanical properties of HDPE/NR foam with other materials .....	121
<b>CHAPTER 5: CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS .....</b>	<b>124</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>126</b>
<b>APPENDICE .....</b>	<b>129</b>
<b>VITA .....</b>	<b>136</b>

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Characteristics of chemical blowing agents .....	27
2.2 Properties of expanded polyethylene at various densities .....	31
2.3 Application for polyolefin foams .....	41
3.1 Materials used in the present study .....	51
3.2 Steps and preparative conditions of HDPE/NR blends in foaming process.....	53
3.3 Formulation of polymer blends of HDPE/NR compounds .....	54
4.1 Comparison of the two methods for the measurements of decomposition temperature .....	63
4.2 Effect of HDPE/NR ratio on the dynamic mechanical properties of HDPE/NR foam .....	69
4.3 Effect of blowing agent loading on the dynamic mechanical properties of HDPE/NR foam.....	73
4.4 Effect of heating time on the cell structure and properties of HDPE/NR foams .....	78
4.5 Effect of blowing agent loading on the cell structure and mechanical properties of HDPE/NR foams .....	87
4.6 Effect of ratio HDPE/NR on the cell structure and mechanical properties of HDPE/NR foams .....	96
4.7 Effect of cross-linking agent loading on the cell structure and mechanical properties of HDPE/NR foams.....	104
4.8 Effect of HDPE/NR ratio at fixed cross-linking agent loading on the cell structure and mechanical properties of HDPE/NR foams .....	113
4.9 Comparison of the mechanical properties at the same ratio of HDPE/NR blends without cross-linking agent and with cross-linking agent .....	120

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
4.10 Comparison of some mechanical properties of HDPE/NR with another materials .....	122
4.11 Types of cellular polymer and their principal application .....	123



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Schematic illustration of molecular and phase domain morphologies in various types of polymer blends .....	6
2.2 Schematic representation of temperature dependence of storage shear modulus for polymers A and B and their 50:50 mixture .....	12
2.3 Interrelation in polymer blend nomenclature .....	13
2.4 Different types of dispersion of a polymer in the matrix of an immiscible polymer .....	14
2.5 Conceptual illustration of an interpenetrating network of phases by showing the two interlocking materials separated from one another .....	14
2.6 Steps in preparation of cellular polymers .....	15
2.7 Relations governing cell growth and collapse .....	16
2.8 Idealized two-dimensional cellular structures at different stages of foam expansion .....	19
2.9 Flow diagram of extrusion process .....	21
2.10 Schematic diagram of tandem extruder .....	21
2.11 Accumulation extrusion system .....	22
2.12 Compression moulding technique .....	23
2.13 Flow diagram of radiation crosslink process .....	24
2.14 Chemical structure of azodicarbonamide (AZD) .....	26
2.15 Decomposition reactions of azodicarbonamide (AZD) .....	28
2.16 Isothermal gas evolution test data of activators for AZD at 170 °C .....	29
2.17 Isothermal gas evolution test data of moderate activators for AZD at 185 °C .....	29
2.18 Effect of density on flexural modulus of LDPE and HDPE foams .....	30

## LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
2.19 Compressive stress-strain curves of polyethylene foams with various fractions of open cells .....	32
2.20 Compressive strength VS. percentage open cells for polyethylene foams .....	32
2.21 Typical structure of (1) open, (2) closed, (3) reticulate cell foams .....	33
2.22 Tensile strength versus cell size .....	34
2.23 Elongation versus cell size .....	34
2.24 Tear strength versus cell size .....	35
2.25 Compression-deflection versus cell size .....	35
2.26 Role of window in compression .....	36
2.27 Effect of cell size on compression properties foam A-large cells and foam B-smaller cells .....	36
2.28 Compression-deflection properties of unbalanced foam .....	37
2.29 Typical effect of cell structure on rigid foam strength .....	37
2.30 Model describing the static vulcanization process in NR/LDPE blends .....	43
2.31 Model describing the dynamic vulcanization process in NR/LDPE blends .....	43
3.1 Equipment setup for decomposition temperature measurement .....	56
3.2 Rectangular sheet .....	57
3.3 Flow chart of the whole experiment .....	60
4.1 TGA thermogram of azodicarbonamide .....	64
4.2 SEM micrographs of toluene extracted blends: (a) 0 pphp NR, (b) 10 pphp NR, (c) 20 pphp NR, (d) 30 pphp NR, (e) 40 pphp NR, and (f) 50 pphp NR (series C) .....	66

## LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.3 The distribution of threads width from SEM micrographs .....	67
4.4 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 10 pphp NR content...	70
4.5 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 20 pphp NR content...	70
4.6 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 30 pphp NR content...	71
4.7 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 40 pphp NR content...	71
4.8 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 50 pphp NR content...	72
4.9 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 1.0 pphp blowing agent .....	74
4.10 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 2.0 pphp blowing agent .....	74
4.11 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 3.0 pphp blowing agent .....	75
4.12 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 4.0 pphp blowing agent .....	75
4.13 Dynamic mechanical spectra of HDPE/NR foam at 5.0 pphp blowing agent .....	76
4.14 Effect of heating time on foam density .....	79
4.15 Effect of heating time on hardness .....	79
4.16 Effect of heating time on tensile strength .....	80
4.17 Effect of heating time on elongation at break .....	80
4.18 Effect of heating time on tear strength .....	81
4.19 Effect of heating time on flexural strength .....	81
4.20 Effect of heating time on elastic modulus .....	82
4.21 The effect of heating time on cell size distribution of HDPE/NR foam	

## LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
(a) 10 min, (b) 15 min, (c) 20 min, (d) 25 min, and (e) 30 min (series A) .....	84
4.22 The effect of heating time on cell structures of HDPE/NR foam (a) 10 min, (b) 15 min, (c) 20 min, (d) 25 min, and (e) 30 min (series A).....	85
4.23 Effect of blowing agent loading on foam density .....	88
4.24 Effect of blowing agent loading on hardness .....	88
4.25 Effect of blowing agent loading on tensile strength .....	89
4.26 Effect of blowing agent loading on elongation at break .....	89
4.27 Effect of blowing agent loading on tear strength .....	90
4.28 Effect of blowing agent loading on flexural strength .....	90
4.29 Effect of blowing agent loading on elastic modulus.....	91
4.30 The effect of blowing agent loading on cell size distribution of HDPE/NR foam (a) 1.0 pphp, (b) 2.0 pphp, (c) 3.0 pphp, (d) 4.0 pphp, and (e) 5.0 pphp (series B) .....	93
4.31 The effect of blowing agent loading on cell structures of HDPE/NR foam (a) 1.0 pphp, (b) 2.0 pphp, (c) 3.0 pphp, (d) 4.0 pphp, and (e) 5.0 pphp (series B) .....	94
4.32 Effect of NR content on foam density .....	97
4.33 Effect of NR content on hardness .....	97
4.34 Effect of NR content on tensile strength .....	98
4.35 Effect of NR content on elongation at break .....	98
4.36 Effect of NR content on tear strength .....	99
4.37 Effect of NR content on flexural strength .....	99
4.38 Effect of NR content on elastic modulus .....	100

## LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.39 The effect of NR content on cell size distribution of HDPE/NR foam (a) 10 pphp, and (b) 20pphp (series C) .....	101
4.40 The effect of NR content on cell structures of HDPE/NR foam (a) 10 pphp, (b) 20 pphp, (c) 30 pphp, (d) 40 pphp, and (e) 50 pphp (series C).....	102
4.41 Effect of cross-linking agent loading on foam density .....	105
4.42 Effect of cross-linking agent loading on hardness .....	105
4.43 Effect of cross-linking agent loading on tensile strength .....	106
4.44 Effect of cross-linking agent loading on elongation at break.....	106
4.45 Effect of cross-linking agent loading on tear strength .....	107
4.46 Effect of cross-linking agent loading on flexural strength .....	107
4.47 Effect of cross-linking agent loading on elastic modulus .....	108
4.48 Effect of cross-linking agent loading on gel content .....	108
4.49 The effect of cross-linking agent loading on cell size distribution of HDPE/NR foam (a) 0.4 pphp, (b) 0.6 pphp, (c) 0.8 pphp, and (d) 1.0 pphp (series D) .....	110
4.50 The effect of cross-linking agent loading on cell structures of HDPE/NR foam (a) 0.2 pphp, (b) 0.4 pphp, (c) 0.6 pphp, (d) 0.8 pphp, and (e) 1.0pphp (series D) .....	111
4.51 Effect of NR content at fixed cross-linking agent loading on foam density .....	114
4.52 Effect of NR content at fixed cross-linking agent loading on hardness .....	114
4.53 Effect of NR content at fixed cross-linking agent loading on tensile strength .....	115



## LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.54 Effect of NR content at fixed cross-linking agent loading on elongation at break .....	115
4.55 Effect of NR content at fixed cross-linking agent loading on tear strength .....	116
4.56 Effect of NR content at fixed cross-linking agent loading on flexural strength .....	116
4.57 Effect of NR content at fixed cross-linking agent loading on elastic modulus .....	117
4.58 Effect of NR content at fixed cross-linking agent loading on gel content .....	117
4.59 The effect of NR content at 0.6 pphp cross-linking agent on cell size distribution of HDPE/NR foam (a) 10 pphp,(b) 20 pphp, and (c) 30 pphp (series E) .....	118
4.60 The effect of NR content at 0.6 pphp cross-linking agent on cell structures of HDPE/NR foam (a) 10 pphp, (b) 20 pphp, (c) 30 pphp, (d) 40 pphp, and (e) 50 pphp (series E) .....	119
B1 TGA thermogram of azodicarbonamide activated by 0.1 pphp zinc oxide .....	131
B2 TGA thermogram of azodicarbonamide activated by 2.5 pphp zinc oxide .....	132
B3 TGA thermogram of azodicarbonamide activated by 5.0 pphp zinc oxide .....	133
B4 TGA thermogram of azodicarbonamide activated by 7.5 pphp zinc oxide .....	134

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
B5 TGA thermogram of azodicarbonamide activated by 10.0 pphp zinc oxide .....	135



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ABBREVIATIONS

AZDC	Azodicarbonamide
DMA	Dynamic mechanical analysis
EDTM	Equipment for decomposition temperature measurement
EPW	Epolene wax
HDPE	High density polyethylene
NR	Natural rubber
pphp	part per hundred polymer
S	Sulphur
SEM	Scanning electron microscopy
Tg	Glass transition temperature
TGA	Thermogravimetric analysis
ZnO	Zinc oxide

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย