

สมบัติทางกายภาพของโพลิเมอร์ผสมพีวีซี/ยางไนไตรล์



นาย เทพยุทธ์ เทพอนวยสุข

ศูนย์วิทยพักรักษา
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคำหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีโพลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

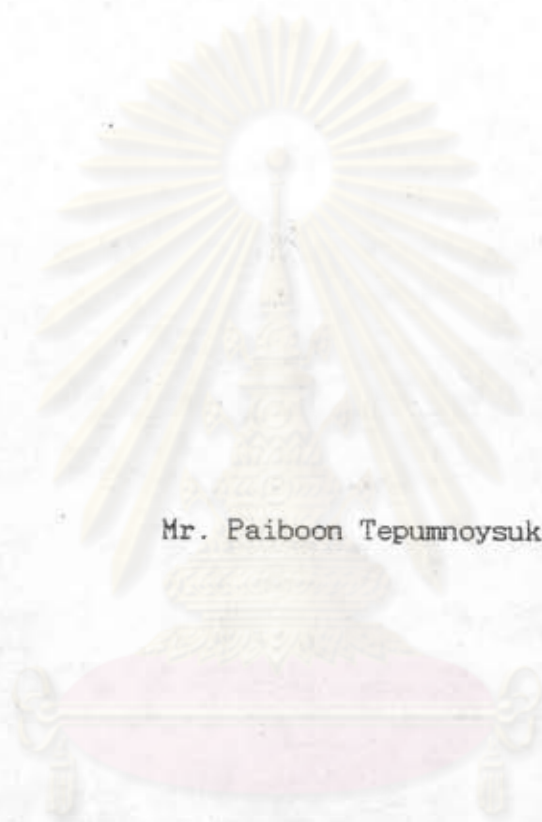
พ.ศ. 2535

ISBN 974-581-356-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

11675654X

PHYSICAL PROPERTIES OF PVC/NITRILE RUBBER BLENDS



Mr. Paiboon Tepumnoysuk

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering

Program of Polymer Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1992

ISBN 974-581-356-7



Thesis Title Physical Properties of PVC/Nitrile Rubber blends

By Mr.Paiboon Tepumnoysuk

Department Petro-Polymer (Inter - Program)

Thesis Advisor Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.

Thesis Co-advisor Assistant Professor Nipon Wongvisetsirikul, Ph.D.

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

Thavorn Vajrabhaya
..... Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Suda Kiatkanjornwong
..... Chairman
(Associate Professor Suda Kiatkanjornwong, Ph.D.)

Pattarapan Prasassarakich
..... Thesis Advisor
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

Nipon Wongvisetsirikul
..... Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Nipon Wongvisetsirikul, Ph.D.)

K. Sukanjanatee
..... Member
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanatee, Ph.D.)



ไญุลย์ เทพานวยสุข : สมบัติทางกายภาพของโพลีเมอร์ผสมพีวีซี/ยางไนไตรล์
(PHYSICAL PROPERTIES OF PVC/NITRILE RUBBER BLENDS) อ.ที่ปรึกษา :
รศ.ดร.ภัทรพรรณ ประจักษ์สารกิจ; ผศ.ดร.นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล, 130 หน้า.
ISBN 974-581-356-7

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของโพลีเมอร์ผสมระหว่างพลาสติกโพลีไวนิลคลอไรด์ (พีวีซี) และ ยางไนไตรล์ (เอ็นบีอาร์) โดยศึกษาผลของยางที่ไม่มีการวัลคาไนซ์และมีการวัลคาไนซ์ และผลของสารตัวเติมได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต เขม่าดำ และ ซิลิกา ที่มีต่อสมบัติของโพลีเมอร์ผสม ต่อ สารตัวเติมเท่ากับ 100:45 โดยจะทำการผสมองค์ประกอบต่างๆ ในเครื่องผสมระบบปิด บราเบนเกอร์-พลาสติกคอร์คเตอร์

จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณพีวีซีสามารถเพิ่มสมบัติทางด้านความแข็ง โมดูลัสที่ 100 และ 300 เปอร์เซ็นต์ของการยืด ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดและค่าความทนทานต่อน้ำมัน สำหรับ ยางวัลคาไนซ์สามารถเพิ่มค่าความทนทานต่อแรงดึง จนกระทั่งถึงอัตราส่วนผสมระหว่างพีวีซีต่อเอ็นบีอาร์ เท่ากับ 40:60 สำหรับสมบัติความทนทานก่อนน้ำมันและความทนทานต่อการขีดข่วนของพีวีซีกับยางวัลคาไนซ์ จะให้สมบัติที่ดีกว่าของพีวีซีกับยางไม่วัลคาไนซ์ สำหรับโพลีเมอร์ผสมที่มีสารตัวเติมเขม่าดำจะให้ค่าความ แข็ง โมดูลัสที่ 100 และ 300 เปอร์เซ็นต์ของการยืด ค่าความทนทานต่อแรงดึง ค่าความทนทานต่อ การฉีกขาดสูงกว่าโพลีเมอร์ผสมที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกาเป็นสารตัวเติม แต่เปอร์เซ็นต์การ ยืดตัว ณ จุดขาดของโพลีเมอร์ผสมที่มีสารตัวเติมเขม่าดำจะมีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับโพลีเมอร์ผสมที่มี สารตัวเติมแคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกา สำหรับโพลีเมอร์ผสมที่มีสารตัวเติมซิลิกาพบว่า มีความทนทานต่อน้ำมันดีที่สุด.

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา...สหสาขาวิชาโพลีเมอร์-โพลีเมอร์.....
สาขาวิชา...เทคโนโลยีโพลีเมอร์.....
ปีการศึกษาคือ...2534.....

ลายมือชื่อผู้คิด.....ไญุลย์ เทพานวยสุข.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาช่วย.....

C285055 : MAJOR POLYMER TECHNOLOGY

KEY WORD : POLYMER BLENDS/PVC/NITRILE RUBBER BLENDS

PAIBOON TEPUMNOYSUK : PHYSICAL PROPERTIES OF PVC/NITRILE RUBBER BLENDS. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF.PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D; ASSIST. PROF.NIPON WONGVISETSIRIKUL, Ph.D. , 130 PP. ISBN 974-581-356-7

In this research, the physical properties of Poly(vinyl chloride) (PVC)/nitrile rubber(NBR) blends were studied. The effects of vulcanized and unvulcanized rubbers and effects of fillers, calcium carbonate, carbon black and silica on properties of PVC/NBR blends were also investigated. The polymer and filler ratio was at 100:45. Each composition was mixed in a Brabender Plasticorder.

The results show that hardness, modulus at 100 % and 300 % elongation, tear resistance, oil resistance increase due to PVC content. The tensile strength of PVC/NBR blends increased with increasing vulcanized rubber content up to a PVC/NBR ratio of 40:60. Oil resistant property and abrasion resistance of PVC/vulcanized NBR blends are better than those of PVC/unvulcanized NBR blends. The hardness, modulus at 100 % and 300 % elongation, tensile and tear strength of carbon black filled compounds are higher than those of calcium carbonate and silica filled compounds but the elongation at break of carbon black filled compounds is lower. Silica filled compounds have the highest oil resistance.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา...สหสาขาวิชาโพลีเมอร์-โพลีเมอร์.....
สาขาวิชา...เทคโนโลยีโพลีเมอร์.....
ปีการศึกษา...2534.....

ลายมือชื่อนิติต *Paiboon Tepumnoysuk*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา *Pattapan Prasassarakich*
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม *Nipon Wongvisetsirikul*



ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Dr.Pattarapan Prasassarakich, and my co-advisor, Asst. Prof. Dr.Nipon Wongvisetsirikul, for providing helpful advice criticism and encourage throughout this study and reveiwing this thesis.

I am very grateful to Laboratory of Siam Tyre Co., Ltd.; Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang; Department of Material Science, Catalysis Research Laboratory of Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, for the use of equipment and the facillities. Thanks are also for raw materials from Thai Plastic & Chemical Co. Ltd., Pornpat Chemicals Co., Ltd., Thai Carbon Black Co., Ltd., Surint Omya Chemicals (Thailand) Co., Ltd.

The financial support for this research from Petroleum and Petrochemical College and Graduate School, Chulalongkorn University is gratefully acknowledged. Finally, I wish to thank Assoc. Prof. Dr.Suda Kiatkamjornwong and Assoc. Prof. Dr.Kroekchai Sukanjanatee for serving on committee as chairperson and member. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and support to this thesis.



CONTENTS

	page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER	
1. INTRODUCTION.....	1
2. THEORETICAL CONSIDERATION AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Poly(vinyl chloride)	
2.1.1 Production.....	4
2.1.2 Physical and chemical properties.....	7
2.1.3 Applications.....	8
2.2 Acrylonitrile-butadiene rubber	
2.2.1 Production.....	8
2.2.2 Physical and chemical properties.....	10
2.2.3 Compounding & vulcanization.....	12
2.2.4 Applications.....	17
2.3 Processing	
2.3.1 Dry-blending of PVC compounds.....	17
2.3.2 Mixing in Brabender Plasticorder.....	21
2.4 Theory of polymer blends and composites.	
2.4.1 Thermoplastic elastomers.....	23
2.4.2 Processing and economics of TPE.....	25
2.4.3 Elastomeric alloy thermoplastic vulcanizates.....	29

	page
2.4.4 Dynamic vulcanization.....	29
2.4.5 PVC/nitrile rubber blends.....	32
2.4.6 Reinforcement in elastomer.....	33
2.4.7 Fillers and reinforcements in thermoplastic.....	50
2.5 Literature review.....	52
3. APPARATUS AND EXPERIMENTAL METHOD	
3.1 Reagent and materials.....	55
3.2 Apparatus.....	58
3.3 Sample preparation.....	59
3.3.1 Dry blending of PVC compounds.....	59
3.3.2 Two-rolls mill process.....	61
3.3.3 The mixing in a Brabender Plasticorder...	62
3.3.4 Hot compression.....	65
3.4 Hardness test.....	65
3.5 Mechanical tests.....	65
3.5.1 Tensile test.....	65
3.5.3 Tear test.....	68
3.6 Oil resistance test.....	70
3.7 Abrasion resistance test.....	70
3.8 Specific gravity measurements.....	71
3.9 Oscillating disk rheometer test.....	72
3.10 Transmission electron microscopy.....	72
3.11 Scanning electron microscopy.....	73
3.12 Polarized microscopy.....	73
3.13 Differential scanning calorimetry.....	73

	page
4. RESULTS & DISCUSSION	
4.1 Scorch appearance.....	74
4.2 ODR measurements.....	74
4.3 Hardness measurements.....	77
4.4 Tensile measurements.....	80
4.4.1 Modulus.....	80
4.4.2 Tensile strength and elongation at break.	83
4.5 Tear measurements.....	87
4.6 Liquid resistance measurements.....	89
4.7 Abrasion resistance measurements.....	91
4.8 Electron microscopic study.....	93
4.9 Polarized microscopic study.....	93
4.10 Diffential scanning calorimetry measurements..	94
5. CONCLUSION.....	106
REFERENCES.....	109
APPENDIX.....	111
A THEORETICAL CURVES OF ELONGATION AT BREAK AND TENSILE STRENGTH OF FILLED POLYMERS.....	112
B FORCE AND EXTENSION CURVES OF FILLED COMPOUNDS...	113
C AVERAGE VALUES AND STANDARD DEVIATIONS OF PVC/NBR BLENDS.....	114
VITA.....	130

LIST OF TABLES

Table	page
2.1 The effect of acrylonitrile content on properties of nitrile rubbers.....	12
2.2 Ease of fusion of PVC with different plasticizers.....	20
2.3 Key properties of thermoplastic elastomers.....	27
2.4 Cost estimates for injection molding of vacuum connector automotive parts.....	27
2.5 Forms of carbon and characteristics.....	38
2.6 The classification of carbon black filler.....	39
2.7 Silica surface areas.....	40
2.8 General scorchiness of sulfur-cured stocks containing various types of carbon black.....	49
4.1 The scorch time and cure time of compounded rubbers.....	77
C.1 Average of hardness values and standard deviation(SD.) of unfilled compounds.....	114
C.2 Average of hardness values and standard deviation(SD.) of filled compounds.....	115
C.3 Average of modulus values (MPa) at 100 % elongation and standard deviation(SD.) of unfilled compounds.....	116
C.4 Average of modulus values (MPa) at 100 % elongation and standard deviation(SD.) of filled compounds.....	117
C.5 Average of modulus values (MPa) at 300 % elongation and standard deviation(SD.) of unfilled compounds.....	118
C.6 Average of modulus values (MPa) at 300 % elongation and standard deviation(SD.) of filled compounds.....	119

LIST OF TABLES(continued)

Table	page
C.7 Average of tensile strength values (MPa) and standard deviation(SD.) of unfilled compounds.....	120
C.8 Average of tensile strength values (MPa) and standard deviation(SD.) of filled compounds.....	121
C.9 Average of elongation at break values (%) and standard deviation(SD.) of unfilled compounds.....	122
C.10 Average of elongation at break values (%) and standard deviation(SD.) of filled compounds.....	123
C.11 Average of tear strength values (N/mm) and standard deviation(SD.) of unfilled compounds.....	124
C.12 Average of tear strength values (N/mm) and standard deviation(SD.) of filled compounds.....	125
C.13 Average of oil swell values (%) and standard deviation(SD.) of unfilled compounds.....	126
C.14 Average of oil swell values (%) and standard deviation(SD.) of filled compounds.....	127
C.15 Average of volume loss values (mm^3) and standard deviation(SD.) of unfilled compounds.....	128
C.16 Average of volume loss values (mm^3) and standard deviation(SD.) of filled compounds.....	129

LIST OF FIGURES

Figure	page
2.1 Structural features of vulcanizate network.....	13
2.2(a) Mooney viscometer.....	14
2.2(b) The effect of scorch on Mooney viscosity.....	14
2.3(a) Oscillating disk type curemeter.....	15
2.3(b) Torque curve measured by curemeter.....	15
2.4 Prodex-Henschel high-intensity mixer, opened with the rotors showing at the bottom of the mix bowl.....	18
2.5(a) Brabender Plasticorder.....	22
2.5(b) Assembly of Brabender Plasticorder.....	22
2.6 Cost/performance of TPE and thermoset rubbers.....	26
2.7 Hardness ranges of elastomeric alloys.....	26
2.8 Repeated recycling of two-phase elastomeric alloy results in no significant loss of properties.....	28
2.9 Morphology of thermoplastic vulcanizate.....	28
2.10 Effect of crosslink density on tensile strength and tensile set of elastomeric alloy - TPV.....	34
2.11 Electron micrograph of ultrathin section of a PVC/PB blend(100/15), rubber particles(dark areas) dispersed in the PVC matrix.....	34
2.12 Electron micrograph of ultrathin section of a PVC/NBR blends (20 % acrylonitrile content).....	35
2.13 Electron micrograph of ultrathin section of a PVC/NBR blends (40% acrylonitrile content).....	35

LIST OF FIGURES(continued)

Figure	page
2.14 Tensile stress-strain curves for four natural rubber compounds of different hardnesses: 73 IRHD contains 50 parts of a reinforcing black.....	37
2.15 Crystallographic arrangement of carbon atoms in: a) diamond b) graphite c) carbon black.....	37
2.16 Filler particle size in relation to crosslink density...	43
2.17 High-resolution electron micrograph of a furnace black particle which received no heat treatment.....	43
2.18 High-resolution electron micrograph after extensive heat treatment(2700°C), the graphitized furnace black shows improved layer alignment.....	44
2.19 HAF carbon black exhibits a high degree of aggregation as seen by electron microscopy.....	44
2.20 Three dimensional model of the particle shown in Figure 19, model constructed by Medalia and Sambrook(1970).....	46
2.21 Electron micrograph of ALS-HAF in butyl vulcanizate.....	46
2.22 Silica filled silicone rubber at (a) 2.4 vol%; (b) 7.5 vol %; (c) 15.5 vol %. Magnification 100 x.....	48
3.1 Hot compression model LP20.....	60
3.2 Abrasion tester.....	60
3.3 Torque curve of nitrile rubber compounding mixed in Brabender Plasticorder.....	66
3.4 Torque curve of PVC/nitrile rubber blends mixed in Brabender Plasticorder.....	67
3.5 Tensile specimen Die C.....	69

LIST OF FIGURES(continued)

Figure	page
3.6 Tear specimen Die C.....	69
4.1 (a) The scorch of PVC/vulcanized nitrile rubber blend at 20:80 ratio which has carbon black filler.	
(b) No scorch of PVC/vulcanized nitrile rubber blend at 60:40 ratio which has carbon clack filler.....	75
4.2 Rheograph of unfilled compounded rubbers and filled compounded rubbers for different types of fillers.....	76
4.3 Hardness of unfilled compounds.....	79
4.4 Hardness of filled compounds.....	79
4.5 Modulus at 100 % elongation of unfilled compounds.....	81
4.6 Modulus at 100 % elongation of filled compounds.....	81
4.7 Modulus at 300 % elongation of unfilled compounds.....	82
4.8 Modulus at 300 % elongation of filled compounds.....	82
4.9 Tensile strength of unfilled compounds.....	84
4.10 Tensile strength of filled compounds.....	84
4.11 Elongation at break of unfilled compounds.....	85
4.12 Elongation at break of filled compounds.....	85
4.13 Tear strength of unfilled compounds.....	88
4.14 Tear strength of filled compounds.....	88
4.15 Oil resistance of unfilled compounds.....	90
4.16 Oil resistance of filled compounds.....	90
4.17 Abrasion resistance of unfilled compounds.....	92
4.18 Abrasion resistance of filled compounds.....	92

LIST OF FIGURES(continued)

Figure	page
4.19 Transmission electron micrograph of an ultrathin section of PVC/unvulcanized nitrile rubber blends at 60:40 ratio (x 30,000).....	95
4.20 Transmission electron micrograph of an ultrathin section of PVC/vulcanized nitrile rubber blends at 60:40 ratio. (x 10,950).....	95
4.21(a) Transmission electron micrograph of CaCO ₃ filler. (x 150,000).....	96
4.21(b) Transmission electron micrograph of CaCO ₃ filler. (x 9,000).....	96
4.22(a) Transmission electron micrograph of carbon black filler. (x 150,000).....	97
4.22(b) Transmission electron micrograph of carbon black filler. (x 55,500).....	97
4.23(a) Transmission electron micrograph of silica filler. (x 150,000).....	98
4.23(b) Transmission electron micrograph of silica filler. (x 45,000).....	98
4.24 Scanning electron micrograph of fracture surface in tear test of CaCO ₃ filled compound at 80:20 ratio of PVC/NBR blends.....	99
4.25 Scanning electron micrograph of fracture surface in tear test of CaCO ₃ filled compound at 40:60 ratio of PVC/NBR blends.....	99

LIST OF FIGURES(continued)

Figure	page
4.26 Scanning electron micrograph of fracture surface in tear test of carbon black filled compound at 80:20 ratio of PVC/NBR blends.....	100
4.27 Scanning electron micrograph of fracture surface in tear test of carbon black filled compound at 40:60 ratio of PVC/NBR blends.....	100
4.28 Scanning electron micrograph of fracture surface in tear test of silica filled compound at 80:20 ratio of PVC/NBR blends.....	101
4.29 Scanning electron micrograph of fracture surface in tear test of silica filled compound at 40:60 ratio of PVC/NBR blends.....	101
4.30 Polarized micrograph of thin layer of CaCO ₃ filled PVC/vulcanized NBR blends at 80:20 ratio. (Magnification x 100, at the 10th degree of analyzer)...	102
4.31 Polarized micrograph of thin layer of CaCO ₃ filled PVC/vulcanized NBR blends at 20:80 ratio. (Magnification x 100, at the 10th degree of analyzer)...	102
4.32 Polarized micrograph of thin layer of silica filled PVC/vulcanized NBR blends at 80:20 ratio. (Magnification x 100, at the 10th degree of analyzer)...	103
4.33 Polarized micrograph of thin layer of silica filled PVC/vulcanized NBR blends at 20:80 ratio. (Magnification x 100, at the 10th degree of analyzer)...	103
4.34 DSC curve of PVC/NBR blends at 80:20 ratio.....	104

LIST OF FIGURES(continued)

Figure	page
4.35 DSC curve of PVC/NBR blends at 20:80 ratio.....	105
A.1 Theoretical curves for the elongation at break for the case of perfect adhesion and no adhesion between the filler and polymer phases.(Nielsen, 1966.).....	112
A.2 Theoretical curves for the tensile strength of filled polymers.(Nielsen, 1966.).....	112
B.1 Force & extension curve of filled compounds at 80:20 ratio (PVC/NBR).....	113
B.2 Force & extension curve of filled compounds at 40:60 ratio (PVC/NBR).....	113



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย