

ไดนามิกวัลคาไนเซชันและสมบัติของพอลิโพรพิลีน/ยางรถยนต์รีเคลมเบลนด์

นางสาวนิลบล หรสิทธิ์

**วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

**DYNAMIC VULCANIZATION AND PROPERTIES OF POLYPROPYLENE/RECLAIMED
TIRE RUBBER BLENDS**


Miss Nilubon Horasith

**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 2006
Copyright of Chulalongkorn University**

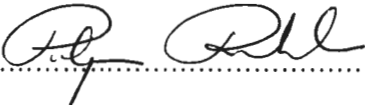
490457


Thesis Title Dynamic Vulcanization and properties of Polypropylene/Reclaimed
Tire Rubber blends
By Miss Nilubon Horasith
Field of study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.
Thesis Co-advisor Pasaree Laokijcharoen, Ph.D.

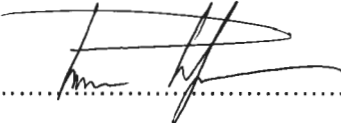
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree

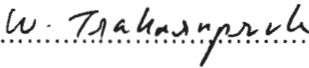
 Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D)

THESIS COMMITTEE

 Chairman
(Professor Pattarapan Prassarakich, Ph.D)

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

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

 Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D)

 Member
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D)

นิลบล หรสิทธิ์ : ไดนามิกวัลคาไนเซชันและสมบัติของพอลิโพรพิลีน/ยางรถยนต์รีเคลมเบลนด์(DYNAMIC VULCANIZATION AND PROPERTIES OF POLYPROPYLENE/RECLAIMED TIRE RUBBER BLENDS)อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร.ภาสรี เล้ากิจเจริญ, 86 หน้า.

งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการผสมของยางรถยนต์รีเคลมกับพอลิโพรพิลีน โดยใช้ซิลเฟอร์ไดนามิกวัลคาไนเซชัน ได้ทำการทดสอบความหนาแน่นของการเชื่อมขวางของยางรีเคลมโดยวิธีการบวมตัวในสารละลายรวมถึงการหาค่าประกอบของยางรถยนต์รีเคลมโดยการวัดน้ำหนักที่หายไปด้วยการสลายตัวด้วยความร้อนและชนิดขององค์ประกอบในยางรถยนต์รีเคลมด้วยเทอร์โมเกรวิเมตริก และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ตามลำดับ ทุกสัดส่วนของของผสมเตรียมด้วยเครื่องผสมระบบปิดและขึ้นรูปด้วยเครื่องอัด จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล การศึกษาโครงสร้างและการกระจายตัวของทั้งสองเฟสโดยสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครกราฟ การศึกษาพฤติกรรมการไหลเพื่อพิจารณาถึงผลกระทบจากอัตราเงื่อนไขส่งผลต่อสมบัติการไหลและความยืดหยุ่นของวัสดุ รวมถึงการศึกษาผลกระทบจากปริมาณยางรถยนต์รีเคลมที่เพิ่มขึ้น พบว่าที่สัดส่วน 30 ส่วนของยางรถยนต์รีเคลมกับ 70 ส่วนของพอลิโพรพิลีนมีสมบัติที่เหมาะสม การเติมสารคอมแพทิบิไลเซอร์, ขางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็ม ศึกษาสมบัติการไหลและสมบัติเชิงกลพบว่า การเติมสารคอมแพทิบิไลเซอร์ไม่ได้ช่วยให้สมบัติเชิงกลของของผสมดีขึ้น ค่าการทนแรงกระแทกมากที่สุดเป็นสัดส่วนที่มีอีพดีเอ็ม 30 ส่วน แต่สูตรที่ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดก่อนขาดมากที่สุดคือผสมยางธรรมชาติ 30 ส่วน นอกจากนี้ของผสมของยางรถยนต์รีเคลมกับพอลิโพรพิลีนและเติมยางธรรมชาติมีความสามารถในการขึ้นรูปซ้ำได้ 3 รอบ จากสมบัติของของผสมพบว่ามี ความยืดหยุ่นคล้ายยางและสามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการหลอมเหลวได้เหมือนเทอร์โมพลาสติก

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต..... ชูวงศ์ นวรัตน์

ปีการศึกษา 2549

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... อ.ศุภวรรณ ตันตยานนท์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... อ.ภาสรี เล้ากิจเจริญ

4773423623 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: RECLAIMED TIRE RUBBER / POLYPROPYLENE / MORPHOLOGY/ RHEOLOGY / REPROCESSIBILITY

NILUBONH HORASITH: DYNAMIC VULCANIZATION AND PROPERTIES OF POLYPROPYLENE/RECLAIMED TIRE RUBBER BLENDS. THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D. THESIS COADVISOR: PASAREE LAOKIJCHAROEN, Ph.D., 86 pp.

The current research involved the blending of reclaimed tire rubber (RTR) and polypropylene (PP). Dynamic vulcanization of blend was performed by using sulphur system. The crosslink density of RTR was determined by solvent swelling test. Additionally, RTR weight loss on heating and RTR rubber components were determined by means of thermogravimetric analysis (TGA) and nuclear magnetic resonance (NMR), respectively. All blends were prepared in an internal mixer and were compression-molded. Their mechanical properties were then determined. The phase structures of the two components in the blend at various ratios were investigated using scanning electron microscope (SEM). Rheological behavior of blends was also studied to understand the effect of shear rate on the flow behavior and the elasticity of the materials. The effects of a RTR content, type of compatibilizers, and the addition of virgin natural rubber and ethylene propylene diene (EPDM) on mechanical and rheological properties of RTR/PP blends were investigated. RTR/PP blend with a ratio of 30:70 was found to show the optimum properties. An addition of compatibilizer did not significantly improve the mechanical properties of the blends. The highest impact strength was observed when EPDM of 30 phr was introduced to the blend, while a maximum elongation was found for the blend with NR of 30 phr. Furthermore, it was shown that the studied RTR/PP blends could be reprocessed. The resulting blends seemed to possess slightly rubber-like properties while they could be melt-processed like thermoplastic polymers.

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

Academic year 2006

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

My warmest thanks to the following people who have provided me with their unfaltering support during this research:

My advisor, Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, for her interest and guidance throughout this work and I would like to thank Dr. Pasaree Laokijcharoen, my co-advisor from the National Metal and Materials Technology Center (MTEC), for her helpful advice, suggestions and constant encouragement. This work would have not been completed without either of them.

I also would like to express my gratitude to Professor Dr. Pattarapan Prassarakich, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk, and Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol for accepting a role as chairperson and members of the thesis committee, respectively.

Finally, and most importantly, I would like to thank my friends and staffs of the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for their helpfulness, and encouragement along the way. I am also greatly indebted to my family for their financial support, love, and understanding during my studies, thesis work and all other times.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF SCHEMES.....	xiv
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Objective.....	1
1.3 Scope of the Research.....	2
CHAPTER II THEORETICAL BACKGROUND.....	3
2.1 Material Background.....	3
2.1.1 Rubber weight by tire component.....	3
2.1.2 Reclaimed tire rubber.....	3
2.1.3 Types of devulcanization technologies.....	4
2.1.3.1 Pre-processing of feedstock (Step 1).....	5
2.1.3.2 Devulcanization processes (Step 2).....	7
2.1.3.2.1 Chemical.....	7
2.1.3.2.2 Ultrasonic.....	8

	Page
2.1.4 Polypropylene (PP).....	10
2.1.4.1 General features.....	10
2.1.4.2 PP properties.....	12
2.1.5 Additives.....	13
2.1.5.1 Propylene octene copolymer (POE).....	13
2.1.5.2 Maleic anhydride grafted polypropylene (MA-g-PP).....	16
2.2 Compound Processing Characteristics and Testing.....	17
2.2.1 Manufacturing process.....	17
2.2.1.1 Two roll mill.....	17
2.2.1.2 Internal mixers.....	18
2.3 Polymer Blend.....	19
2.3.1 Compatibility in polymer blends.....	19
2.3.2 Strategies for blend compatibilization.....	20
2.3.2.1 Addition of block and graft copolymers.....	20
2.3.2.2 Utilization of non-bonding specific interactions.....	21
2.3.2.3 Reactive compatibilization.....	21
2.4 Dynamic Vulcanization.....	22
2.5 Polymer Rheological Properties.....	23
2.5.1 Viscosity.....	23
2.5.2 Rotational viscometers.....	24
2.5.3 Capillary rheometer.....	25
2.5.4 Oscillating rheometers.....	26
2.5.5 Compression plastimeters.....	29
2.5.6 Rotational rheometer.....	29
2.5.7 Shear thinning behavior.....	31
2.5.7.1 By Capillary rheometer.....	32
2.5.7.2 By Oscillating rheometer.....	33
2.6 Literature Reviews.....	35

	Page
CHAPTER III EXPERIMENTAL PROCEDURE	41
3.1 Materials.....	41
3.1.1 Reclaimed tire rubber (RTR).....	41
3.1.2 Polypropylene (PP).....	41
3.1.3 Crosslinking agents and compatibilizer.....	41
3.2 Instruments.....	42
3.3 Experimental Procedure.....	42
3.3.1 Blend preparation.....	42
3.3.2 Measuring Notch-Izod Impact Strength.....	44
3.3.3 Measuring Tensile Strength.....	44
3.3.4 Determination solvent swelling.....	44
3.3.5 Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	45
3.3.6 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	45
3.3.7 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	45
3.3.8 Rheological studies.....	45
3.3.9 Measuring Melt Flow Index (MFI).....	46
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION	47
4.1 Characterization of Reclaimed Tire Rubber.....	47
4.1.1 Composition of reclaimed tire rubber.....	47
4.1.2 Solvent swelling.....	50
4.2 Effect of RTR content on RTR/PP Blends.....	51
4.2.1 Mechanical properties of the blends.....	51
4.2.2 Rheological properties of the blends.....	53
4.3 RTR / PP Blends with additives on mechanical properties.....	56

	Page
4.4 RTR/PP Blends with Natural Rubber.....	58
4.4.1 Effect of NR on Mechanical Properties of Blends.....	58
4.4.2 Effect of NR on Rheological Properties of Blends.....	59
4.4.3 Phase Morphology of RTR/PP and RTR/PP/NR.....	61
4.5 Comparison of NR and EPDM on Mechanical Properties of RTR/PP Blends.....	63
4.6 Reprocessing of the Blends.....	64
4.6.1 RTR/PP/NR Blends.....	64
4.6.2 RTR/PP Blends.....	65
CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTIONS.....	67
5.1 Conclusion.....	67
5.2 Suggestion for Further Work.....	68
REFERENCES.....	71
APPENDICES.....	73
APPENDIX A.....	74
APPENDIX B.....	80
APPENDIX C.....	83
VITAE.....	86

LIST OF TABLES

TABLE		Page
2.1	Percentage by weight of rubber in a new radial passenger tire.....	3
3.1	Source of crosslinking agents and compatibilizer.....	41
3.2	Formulation of PP/RTR blends.....	43
3.3	Formulation of PP/RTR blends with additives.....	43
3.4	Formulation of PP/RTR blends with virgin rubber.....	44
4.1	Composition of reclaimed tire rubber.....	48
4.2	¹³ C NMR spectra data of RTR, NR and BR.....	50
4.3	Swelling test results of unvulcanized and vulcanized RTR.....	50

LIST OF FIGURES

FIGURE	Page
2.1 Schematic diagram of a chemical devulcanization system.....	7
2.2 Schematic diagram of an ultrasonic devulcanization system showing a mid-extruder location for the ultrasonic subsystem.....	9
2.3 Schematic diagram of an ultrasonic devulcanization system showing the ultrasonic subsystem located at the discharge end of the extruder.....	9
2.4 Schematic illustration of chains organization in PP spherulites.....	11
2.5 Impact modification of polypropylene at 25°C.....	14
2.6 Ultimate tensile strength of EPDM rubber blends.....	15
2.7 Ultimate elongation of EPDM rubber blends.....	15
2.8 Tangential vs. intermeshing rotors for internal mixers.....	18
2.9 Schematic representation of morphology change during dynamic vulcanization.....	22
2.10 Mooney viscosity curve of raw rubber.....	24
2.11 Capillary rheometer.....	25
2.12 RPA 2000 [®] rubber process analyzer.....	26
2.13 Applied sinusoidal strain and resulting stress response.....	27
2.14 The Advanced Rheometer Expansion System.....	30
2.15 Comparison of two compounds with different shear thinning profiles from capillary rheometer viscosity measurements with increasing applied shear rates.....	32
2.16 The log-log plot for a capillary rheometer.....	33
2.17 Log-log plot of RPA dynamic complex viscosity η^* vs. shear rate rad/s (frequency sweep).....	34
2.18 Comparison of power law slopes for shear thinning as measured with a capillary rheometer vs. an oscillating rheometer (RPA).....	34

FIGURE	Page
4.1 TGA thermogram of reclaimed tire rubber.....	48
4.2 Solid state ¹³ C NMR spectrum of reclaimed tire rubber and natural rubber..	49
4.3 Effect of RTR content on mechanical properties of blends tensile strength, elongation at break, Young's modulus and impact strength.....	52
4.4 Effect of RTR content on melt flow index.....	53
4.5 Effect of RTR content on rheological properties of blends complex viscosity, storage modulus, and loss modulus.....	54
4.6 Effect of additives on mechanical and rheological properties of 30/70 RTR/PP blends, tensile strength, elongation at break, Young's modulus and impact strength.....	57
4.7 Effect of NR on mechanical properties of blends, tensile strength, elongation at break, Young's modulus and impact strength.....	59
4.8 Effect of virgin rubber content on properties of blends, complex viscosity, storage modulus, and loss modulus.....	60
4.9 SEM micrographs of 30/70 RTR/PP blends (a) X 500, (b) X2000 and 30/70/30 RTR/PP/NR blends (c) X 500,(d) X2000.....	62
4.10 Effect of virgin rubber on mechanical properties of blends, tensile strength, elongation at break, Young's modulus and impact strength.....	63
4.11 Mechanical properties of reprocessed RTR/PP/NR blends, tensile strength, elongation at break and Young's modulus.....	65
4.12 Mechanical properties of reprocessed RTR/PP blends, tensile strength, elongation at break and Young's modulus.....	66

LIST OF SCHEMES

SCHEME	Page
2.1 Polymerization of polypropylene.....	10
2.2 Mechanism of chain scission as proposed by Minoura for polypropylene-g-maleic anhydride.....	16

LIST OF ABBREVIATIONS

PP	Polypropylene
EPDM	Ethylene-propylene-diene monomer
RTR	Reclaimed tire rubber
GTR	Ground tire rubber
MA	Maleic anhydride
TMTD	Tetramethylthiuramdisulphide
MBT	3-Mercaptobenzothiazole
ZnO	Zinc oxide
Phr	part(s) per hundred parts rubber
SEM	Scanning Electron Microscopy