



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษากลไกการเสริมแรงในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง  
ยางธรรมชาติกับคลอริเนเตดพอลิเอธิลีน

โดย นาย ชาคริต สิริสิงห

กรกฎาคม 2551

สัญญาเลขที่ RMU4880037

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษากลไกการเสริมแรงในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง  
ยางธรรมชาติกับคลอริเนเตดพอลิเอธิลีน

นาย ชาคritt สิริสิงห  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา  
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณสำหรับโครงการวิจัยเรื่อง การศึกษากลไกการเสริมแรงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับคลอรีนเตทพอลิเอธิลีน ตั้งแต่ปี 2548-2551

ขอขอบคุณ ดร. พงษ์ แซ่ฮุย นักวิจัย สังกัดศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ สำหรับข้อแนะนำต่างๆที่เป็นประโยชน์ และขอขอบคุณนางสาวนิโลบล ผิวทองอินทร์ นางสาวปัญจพร วงศ์วิทยากุล นางสาวปริญญ์ ประสพเนตร นางสาวจิตติพร หงษ์ทอง และนายภาคภูมิ ผิวผ่อง นักศึกษาปริญญาโท สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล รวมถึงเจ้าหน้าที่เทคนิคของห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ หน่วยเทคโนโลยียาง ในสังกัดมหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินการให้งานวิจัยนี้

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RMU4880037

ชื่อโครงการ: การศึกษากลไกการเสริมแรงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับคลอรีนเตทพอลิเอธิลีน

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน: นาย ชาศริต สิริสิงห์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

E-mail Address : [sccsr@mahidol.ac.th](mailto:sccsr@mahidol.ac.th); [cs018072742@yahoo.com](mailto:cs018072742@yahoo.com)

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

---

พอลิเมอร์ผสมระหว่างคลอรีนเตทพอลิเอธิลีนกับยางธรรมชาติในอัตราส่วน 80 ต่อ 20 ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้ซิลิกาและดินขาวเป็นสารตัวเติมในปริมาณต่างๆ การศึกษากลไกการเสริมแรงของซิลิกาในพอลิเมอร์ผสมทำโดยอาศัยหลักการของรีโอโลยี ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าสมบัติหยุ่นหนืดของพอลิเมอร์ผสมขึ้นกับปริมาณของซิลิกาเป็นอย่างชัดเจน พฤติกรรมการสูกตัวของพอลิเมอร์ผสมได้รับการส่งเสริมจากการเติมซิลิกาตั้งกล่าว อันเป็นผลจากการเกิดอันตรกิริยาที่สูงระหว่างซิลิกากับคลอรีนเตทพอลิเอธิลีน และ/หรือ การลดลงของการดูดซับยาสูบบนผิวของซิลิกา การเกิดปรากฏการณ์เพนสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาสูง ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดพันธะข้ามเทียมผ่านทางอันตรกิริยาทางกายภาพที่สามารถถูกทำลายได้ภายใต้ความเครียดที่สูง กลไกการเสริมแรงดังกล่าวนี้สามารถยืนยันได้จากการทดลองลดความว่องไวของหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของซิลิกาด้วยสารคู่ควบไฮเลน โดยสารคู่ควบไฮเลนชนิด Si-69 สามารถลดการเกิดพันธะข้ามเทียมได้มีประสิทธิภาพมากกว่าสารคู่ควบไฮเลนชนิด Si-264 นอกจากนี้ยังพบการกระจายตัวที่ไม่เท่ากันของซิลิกาในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมซิลิกาในปริมาณที่สูง ซึ่งเกิดจากการอันตรกิริยาที่สูงระหว่างซิลิกากับคลอรีนเตทพอลิเอธิลีน ดินขาวชนิดเกาลินสามารถส่งเสริมการสูกตัวของยางได้ในขณะที่ไม่ให้การเสริมแรงพอลิเมอร์ผสมอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลและพื้นที่ผิวนุภาคน้อยเมื่อเทียบกับซิลิกา ในกรณีของดินขาวขนาดอนุภาคนาโนพบว่า แนวโน้มของพฤติกรรมการสูกตัวและการไหลของพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกา ปริมาณการเสริมแรงของนาโนคอมโพสิตขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์ที่ใช้ในการปรับสภาพดินขาวขนาดอนุภาคนาโนดังกล่าว อันตรกิริยาเชิงกายภาพและเชิงเคมีต่างเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อการเสริมแรงของดินขาวดังกล่าว

---

คำหลัก: สมบัติหยุ่นหนืด; รีโอโลยี; คลอรีนเตทพอลิเอธิลีน; ยางธรรมชาติ; การเสริมแรง



## Abstract

**Project Code:** RMU4880037

**Project Title:** A study of filler reinforcement mechanism in blends of natural rubber and chlorinated polyethylene

**Investigator:** Chakrit Sirisinha, Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University

**E-mail Address:** [sccsr@mahidol.ac.th](mailto:sccsr@mahidol.ac.th); [cs018072742@yahoo.com](mailto:cs018072742@yahoo.com)

**Project Period:** 3 years

---

Blends of elastomeric chlorinated polyethylene (CPE) and natural rubber (NR) at blend composition ratio of 80/20 CPE/NR with various loadings of precipitated silica and kaolin clay were prepared. By the use of rheological approaches, a mechanism of silica reinforcement was proposed. Results obtained reveal that the viscoelastic behaviour of blends is influenced remarkably by loadings of silica. A cure promotion phenomenon is found as silica is loaded due probably to the strong silica-CPE interaction and/or a reduction in curative absorption on silica surfaces. A strong Payne effect is observed which is increased by a rise in silica loading, implying a formation of pseudo-crosslink via a physical interaction which could be disrupted at high strain of deformation. The proposed mechanism of silica reinforcement based on a formation of pseudo-crosslink is validated by the deactivation of silanol groups on silica surfaces using silane coupling agents. The Si-69 silane is found to be more effective in suppressing the pseudo-crosslink than Si-264. Also, there is an uneven silica distribution at high silica loading caused mainly by the strong silica-CPE interaction which could be suppressed by addition of silane coupling agents. As expected, Kaolin clay exhibits a slight cure promotion phenomenon with no significant reinforcement due to its low content of silanol groups with small surface area. In the case of organoclay filled blend nanocomposites, similar cure and rheological result trends to those of silica filled blends have been observed. Reinforcement magnitude of blend nanocomposites depends strongly on organic modification of nanoclays. Both chemical and physical interactions are responsible for the reinforcement.

---

**Keywords:** Viscoelastic properties; Rheology; Chlorinated polyethylene; Natural rubber; Reinforcement

## 1. บทนำ

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าพอลิเมอร์แต่ละชนิดมีคุณสมบัติเด่นเฉพาะตัวที่แตกต่างกันออกไป ตัวอย่างที่เห็นได้ชัดได้แก่ ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ซึ่งเป็นยางที่มีความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical properties) สูง มีราคาถูก แต่มีความคงทนต่อน้ำมัน (Oil resistance) ต่ำ ในขณะที่คลอรีเนเททพอลิเอทิลีน (Chlorinated polyethylene, CPE) มีความเป็นขั้ว (Polarity) สูง จึงมีความคงทนต่อน้ำมันที่ดี ทนต่อความร้อน ตลอดจนต้านทานการติดไฟได้ดี แต่มีราคาแพงโดยเฉพาะเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ด้วยเหตุนี้วิธีหนึ่งที่สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติที่ดีทั้งในด้านความคงทนต่อน้ำมัน ทนต่อความร้อน และราคาถูก คือการนำยางธรรมชาติมาผสมกับคลอรีเนเททพอลิเอทิลีน

งานวิจัยที่นำเสนอนี้เป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากงานวิจัยที่กำลังดำเนินการศึกษาอยู่ซึ่งได้รับทุนพัฒนานักวิจัย จาก สกว. โดยงานวิจัยดังกล่าวเป็นการศึกษาที่มุ่งเน้นถึงการนำยางธรรมชาติมาใช้ให้ได้สูงสุดเพื่อลดปริมาณการใช้คลอรีเนเททพอลิเอทิลีน โดยยังคงสมบัติความทนน้ำมัน และทนความร้อนของคลอรีเนเททพอลิเอทิลีนไว้ รวมถึงศึกษาถึงความสามารถในการนำพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับคลอรีเนเททพอลิเอทิลีนที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ (Recyclability) ซึ่งผลจากการทดลองในงานวิจัยดังกล่าวพบว่า การใช้ระบบ Sulphur vulcanisation เพื่อทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงในเฟสของยางธรรมชาติสามารถผสมยางธรรมชาติลงไปได้สูงสุด 20 % โดยน้ำหนัก โดยยังสามารถคงสมบัติความทนน้ำมัน และความร้อนของคลอรีเนเททพอลิเอทิลีนไว้ได้ นอกจากนี้พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมขึ้นได้ดังกล่าวยังสามารถนำมาทำการ Recycle เพื่อใช้ประโยชน์ใหม่ได้อีก ซึ่งเป็นการลดปัญหาด้านมลภาวะลงได้ นอกจากนี้จุดที่น่าสนใจในงานวิจัยดังกล่าวอยู่ที่การเสริมแรงของพอลิเมอร์ผสมด้วยซิลิกา กล่าวคือสมบัติเชิงกลตลอดจนสมบัติความทนน้ำมันมีค่าสูงขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเติมซิลิกาลงในพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว นั้นหมายถึงความเป็นไปได้ในการลดต้นทุนการผลิตของผลิตภัณฑ์ลงได้อีกระดับหนึ่งโดยการใช้สารตัวเติม โดยผลิตภัณฑ์ดังกล่าวยังคงมีสมบัติเชิงกลที่ดี และสามารถนำไปทำการ Recycle ได้อยู่

ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะสานต่องานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าว โดยต้องการศึกษาเพื่อให้เกิดความเข้าใจถึงกลไกในการเสริมแรงของสารตัวเติม (Fillers) ชนิดต่างๆในพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับคลอรีเนเททพอลิเอทิลีน เพื่อที่จะนำข้อมูลที่ได้ไปพัฒนาเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติเชิงกล รวมถึงความทนน้ำมันและความร้อนที่ดีมากยิ่งขึ้น ตลอดจนสามารถลดต้นทุนการผลิตของผลิตภัณฑ์ลงได้อีกทางหนึ่ง สำหรับตัวแปรหลักที่ผู้วิจัยสนใจได้แก่

- ชนิดและปริมาณของสารตัวเติมและสารคู่ควบ (Coupling agent)
- การกระจายตัวของสารตัวเติมในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสม (Filler distribution in each phase of blends)

- สัดส่วนของพอลิเมอร์ผสม (Blend composition)
- สภาวะของการผสม (Blending conditions)
- ชนิดและปริมาณของสารช่วยการผสม (Processing aids)
- โครงสร้างอณูของพอลิเมอร์ผสม (Phase morphology)

ในส่วนของคุณสมบัติหลักของพอลิเมอร์ผสมที่ผู้วิจัยสนใจได้แก่

- สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)
- ความทนน้ำมัน และความร้อน (Oil and thermal ageing resistance)
- สมบัติด้านการไหล (Rheological properties)
- ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ (Recyclability)

## 2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- เพื่อศึกษาถึงกลไกการเสริมแรงของสารตัวเติมต่างชนิดในระบบพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับคลอรีนเททราฟลูออไรด์ รวมถึงการควบคุมการกระจายตัวของสารตัวเติมในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว
- เพื่อศึกษาถึงผลของชนิดและปริมาณของสารตัวเติมและสารคู่ควบ ชนิดและปริมาณของสารช่วยการผสม ตลอดจนโครงสร้างอณูของพอลิเมอร์ผสม ที่มีต่อสมบัติด้านการไหล สมบัติความทนน้ำมันและทนความร้อน
- เพื่อศึกษาความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของพอลิเมอร์ผสม รวมถึงการนำองค์ความรู้ที่ได้จากการงานวิจัยนี้ไปประยุกต์ใช้กับยางธรรมชาติเกรดอื่นที่มีราคาถูก

## 3. วิธีการทดลอง

### 3.1 วัตถุดิบ สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้

สารเคมีที่และเครื่องมือใช้ในงานวิจัยนี้แสดงไว้ในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้

Materials	Chemical name	Grade/Supplier
Polymer	Chlorinated Polyethylene (CPE)	Tyrin 702P (36%Chlorine content)/DuPont Dow Elastomer Co., Ltd., USA.
	Natural rubber (NR)	STR5/Thailand
Activator and	Magnesium Oxide (MgO)	Starmag # 150/Konoshima Chemical Co., Ltd., Japan

Acid acceptor		
Activator	Stearic acid	Commercial grade/Petch Thai Chemical Co., Ltd., Thailand
Vulcanising agent	Sulphur (S <sub>8</sub> )	Commercial grade/Chemmin Co. Ltd., Thailand
Accelerator	N-t-butyl-2-benzothiazole sulfonamide (TBBS)	Santocure TBBS/Bayer Co., Ltd., USA.
Antioxidant	N- isopropyl- N'- phenyl- p-phenylenediamine (IPPD)	Santoflex IPPD/Flexsys Co., Ltd., Belgium
Prevulcanisation Inhibitor (PVI)	N-(cyclohexylthio)phthalimide (CTP)	Santogard CTP/Flexsys Co., Ltd, USA.
Hydraulic oil	-	Tellus 100/Shell Co., Ltd., Thailand
Staining agent	Osmium tetroxide (OsO <sub>4</sub> )	E.M. (2% in aqueous)/BecThai Co., Ltd., Thailand
Filler	Precipitated silica	HiSil 233/PPG-Siam Silica Co., Ltd., Thailand
	Carbon black	N330/Thai carbon product Co., Ltd., Thailand
	China clay	Kij Paiboon Chemical Ltd., Thailand
	Organoclays	(i) Bentone34/Elementis, Belgium; (ii) Bentone38/Elementis, Belgium; (iii) ARQUAD 2HT-75/ Akzo Nobel, Singapore; (iv) ARQUAD T-50 HFP, Akzo Nobelbel, Sweden
Processing aids	Chlorinated paraffin oil	(i) Cereclor45; (ii) Cereclor52/ Ineos Asiatic Chemical Co., Ltd.
Silane coupling agent	Bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69, TESPT)	JJDegussa (Thailand) Co., Ltd., Thailand
	3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264, TCPTS)	

ตารางที่ 2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยนี้

Instruments	Supplier/Trade Mark
Two-roll mill	Labtech model LRM 150
Mooney viscometer	Tech pro model Visc-tech+
Hydraulic hot press	Wabash Genesis Serie model G30H
Rubber processing analyser	Alpha Technology model RPA 2000
Tensile tester	Instron model 5569
Ageing oven	Wallace model 213024
Parallel plate rheometer	Physica model MCR 500
Dynamic mechanical thermal analyser	Gabo Qualimeter model Eplexor 25N
Instruments	Supplier/Trade Mark
Microtome	Leitz model 1400
Scanning electron microscope	JEOL model JSM-6301 F

### 3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

การเตรียมพอลิเมอร์ผสมกระทำในเครื่องผสมแบบลูกกลิ้งคู่ (LabTech model LRM 150) อุณหภูมิเริ่มต้นที่ใช้ในผสมจะประมาณ 140 และ 135 °C สำหรับลูกกลิ้งหน้าและหลัง สัดส่วนระหว่าง CPE กับ NR ที่ใช้ในงานนี้อยู่คงที่ที่ค่า 80 ต่อ 20 โดยอ้างอิงถึงงานวิจัยที่ผ่านมาแล้ว ซึ่งในสัดส่วนผสมนี้จะได้อย่างผสมที่มีสมบัติด้านต่างๆใกล้เคียงกับ CPE เดียว การผสมเริ่มจากการหลอมเหลว CPE บนลูกกลิ้งเป็นเวลา 1 นาที ตามด้วยการเติม NR หลังจากนั้นอีก 1 นาที จะเป็นการเติมสารตัวเติมที่ทำการศึกษาและผสมต่อไปอีก 5 นาที สุดท้ายเติมสารกลุ่มยาสุก (Curatives) แล้วทำการผสมต่ออีก 5 นาที จากนั้นนำยางผสมที่ได้ออกจากเครื่องและรีดเป็นแผ่นเพื่อเป็นการลดอุณหภูมิของยางผสมลง

การขึ้นรูปยางผสมทำได้โดยนำเอาพอลิเมอร์ผสมที่รีดเป็นแผ่นแล้วไปทำการขึ้นรูปโดยอัดเป็นแผ่นให้มีขนาดและความหนาตามต้องการ (Shaping) ตามด้วยการทำให้ยาง NR สุก (Vulcanisation) ด้วยแท่นอัดร้อน (Wabash Genesis Series model G30H) ที่อุณหภูมิความร้อน 155 °C ภายใต้แรงดัน 15 MPa จากนั้นทำการหล่อเย็นเพื่อให้ CPE แข็งตัว ส่วนเวลาที่เหมาะสมในการอบยางให้สุกสามารถหาได้จากเครื่อง Rubber processing analyser (Alpha Technology model RPA 2000) จากนั้นนำแผ่นยางที่ขึ้นรูปได้ไปวัดสมบัติด้านต่างๆของพอลิเมอร์ผสมต่อไป

### 3.3 การวัดพฤติกรรมการสุกตัวของยาง

การศึกษาพฤติกรรมการสุกตัวของยาง จะเป็นการศึกษาเพื่อให้ทราบถึงเวลาที่ยางสามารถไหลได้ในแม่พิมพ์ก่อนการเริ่มเกิดการเชื่อมโยง (Scorch time) เวลาที่ยางเกิดการสุกตัวสมบูรณ์ 99 % (Cure time) หรือความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) การทดสอบดังกล่าวใช้เครื่อง Rubber Processing Analyser (RPA 2000) โดยทดสอบภายใต้อุณหภูมิ 155 °C ความถี่ 1 Hz ปริมาณ Shear strain 15%.

### 3.4 การวัดการกระจายตัวของสารตัวเติมในยางแต่ละเฟส

การวัดการกระจายตัวของสารตัวเติมในยางแต่ละเฟสในงานวิจัยนี้อาศัยการวัดการเปลี่ยนแปลงของค่า Damping peak ของพอลิเมอร์แต่ละเฟสในพอลิเมอร์ผสม โดยพิจารณาถึงปริมาณการลดลงของค่า Damping peak ของยางแต่ละเฟสหลังการเติมสารตัวเติม (R) ดังแสดงในสมการที่ 1 โดยอักษรห้อย g และ f หมายถึงยางที่ไม่เติมและเติมสารตัวเติม ตามลำดับ ส่วนตัวเลขห้อย 1 และ 2 แทนค่าของระบบพอลิเมอร์เดี่ยวแต่ละตัวในพอลิเมอร์ผสม ในขณะที่สัญลักษณ์ “ ’ ” (prime) ” บ่งบอกระบบพอลิเมอร์ผสม ดังนั้นถ้าให้ w เป็น Weight fraction ของสารตัวเติม เราจะได้สมการที่ 2 ดังแสดงด้านล่าง นอกจากนี้เราสามารถเขียนอัตราส่วนของ weight fraction ของสารตัวเติมในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสม ( $w'_1 / w'_2$ ) ใหม่ได้ ดังแสดงในสมการที่ 3 และสมการ 1 ถึง 3 สามารถจัดรูปรวมได้เป็นสมการที่ 4 และเมื่อคูณค่า  $w'_1$  and  $w'_2$  ด้วย 100 ก็จะได้เปอร์เซ็นต์ของสารตัวเติมในพอลิเมอร์แต่ละเฟส งานวิจัยนี้ ใช้เครื่อง Dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) ภายใต้อุณหภูมิจาก -100 to 50 °C ด้วย Heating rate 2 °C/min. ความถี่ 10 Hz

$$R = \frac{(\tan \delta_{g \max}) - (\tan \delta_{f \max})}{(\tan \delta_{g \max})} \quad (1)$$

$$w = w'_1 + w'_2 \quad (2)$$

$$\frac{w'_1}{w'_2} = \frac{R_1' R_2}{R_2' R_1} \quad (3)$$

$$w'_1 = \frac{R_1' R_2 w}{R_1' R_2 + R_2' R_1} \quad (4)$$

### 3.5 การศึกษาทางสัณฐานวิทยา

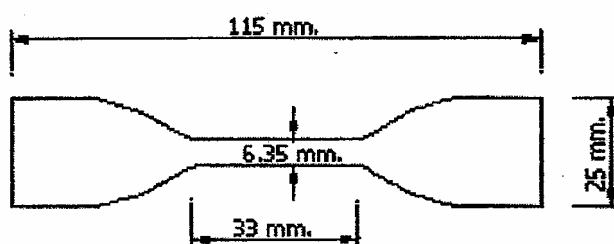
ข้อมูลทางสัณฐานวิทยาที่บ่งบอกถึงขนาดของอนุพล NR ที่กระจายตัวใน CPE วัดได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning electron microscope) โดยมีการใช้  $\text{OsO}_4$  เพื่อเพิ่มความแตกต่างระหว่างเฟส (Phase contrast) ให้ดีขึ้น

### 3.6 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือ 2 ชนิดในการศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ อันได้แก่ เครื่อง RPA2000 และ Parallel plate rheometer (Physica MCR500) ภายใต้อุณหภูมิ  $170^\circ\text{C}$  โดยสมบัติการไหลที่ทำการวัดได้แก่ค่า Elastic modulus ( $G'$ ) ค่า Loss modulus ( $G''$ ) ค่า Complex viscosity ( $\eta^*$ ) และค่า Damping factor ( $\tan\delta$ )

### 3.7 การศึกษาสมบัติเชิงกล

การศึกษาสมบัติแรงดึง (Tensile properties) ทำโดยอาศัยเครื่อง Instron universal tensile tester ที่ความเร็วการดึง 500 มม/นาที โดยใช้ Load cell ขนาด 1 kN ขนาดของชิ้นงานตัดจาก die C ที่มีขนาดดังแสดงในรูปที่ 1 รายละเอียดการวัดเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D412-92



รูปที่ 1 ขนาดของชิ้นงานที่ใช้ทดสอบสมบัติแรงดึง

### 3.8 สมบัติทนต่อน้ำมันและความร้อน

การวัดความทนน้ำมันใช้วิธีทดลองตามมาตรฐาน ASTM D471 โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงของค่าสมบัติเชิงกลภายหลังการแช่ในน้ำมัน

การทนความร้อนของพอลิเมอร์ผสมใช้วิธีทดลองตามมาตรฐาน ASTM D573-99 โดยพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงของค่าสมบัติเชิงกลภายหลังการอบชิ้นงานในตู้อบ (Ageing oven) ที่อุณหภูมิ  $100 \pm 1^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ค่าของ Relative properties จะเป็นค่าที่บ่งบอกถึงสมบัติการทนน้ำและทนความร้อนของพอลิเมอร์ผสม โดยคำนวณจากอัตราส่วนระหว่างสมบัติของยางผลิตภัณฑ์หลังต่อสมบัติก่อนทำการแช่น้ำมันหรืออบในตู้อบ

#### 4. ผลการทดลองและบทวิจารณ์

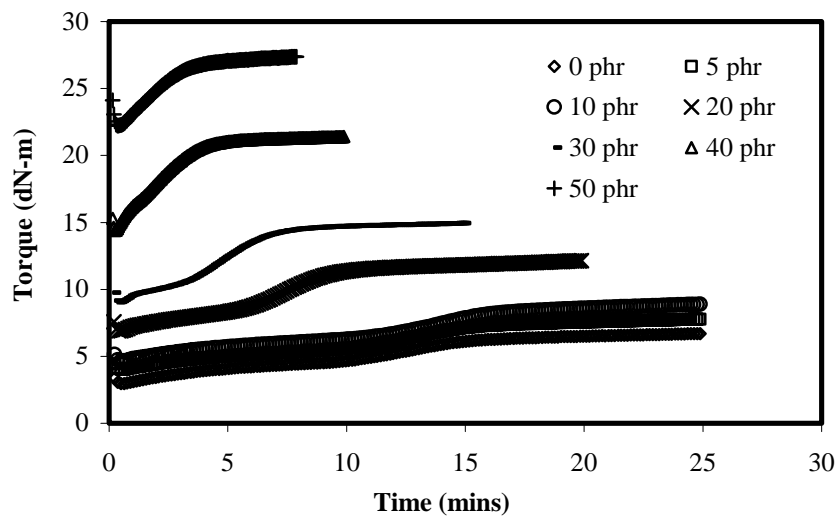
##### 4.1 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมในพอลิเมอร์ผสมที่มีต่อสมบัติด้านการสึกตัวของยาง

##### 4.1.1 ซิลิกา

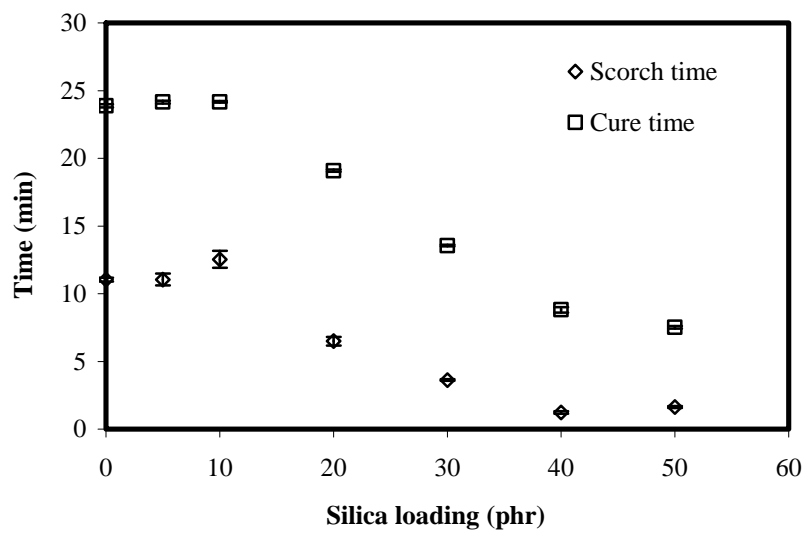
จากงานวิจัยเบื้องต้นที่ผ่านมา (RSA/20/2545) พบว่าการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมสามารถเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกับคลอรีนเตทพอลิเอธิลีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาในรายละเอียดถึงกลไกในการเสริมแรงดังกล่าว

รูปที่ 2 แสดงถึงผลของปริมาณซิลิกาต่อพฤติกรรมการสึกตัวของยาง (Cure behaviour) และเมื่อทำการวิเคราะห์ผลการทดลองดังกล่าวในรูปของ Scorch time และ Cure time ตลอดจนความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ดังแสดงในรูปที่ 3 และ 4 พบว่าการเติมซิลิกาลงไปในพอลิเมอร์ผสมจะเป็นการเสริมประสิทธิภาพการสึกของยางได้ กล่าวคือ ทั้งค่าของ Scorch time และ Cure time มีค่าที่สั้นลงอย่างชัดเจน และพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่นสูงขึ้น ซึ่งผลของการสึกตัวดังกล่าวเชื่อว่าเกิดจากอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างหมู่ซิลานอล (Silanol) บนผิวซิลิกากับอะตอมของคลอรีนบนโมลกุลของคลอรีนเตทพอลิเอธิลีน และ/หรือ จากการที่ยาสุก (Curatives) ที่เติมเกิดอันตรกิริยากับหมู่ซิลานอลถูกปลดปล่อยเข้าสู่ระบบได้มากขึ้น ส่วนการที่พันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นมีความหนาแน่นลดลงที่ปริมาณซิลิกาสูงถึง 50 phr คาดว่าเกิดจากการดูดซับของยาสุกบนผิวของซิลิกา (Curative absorption)

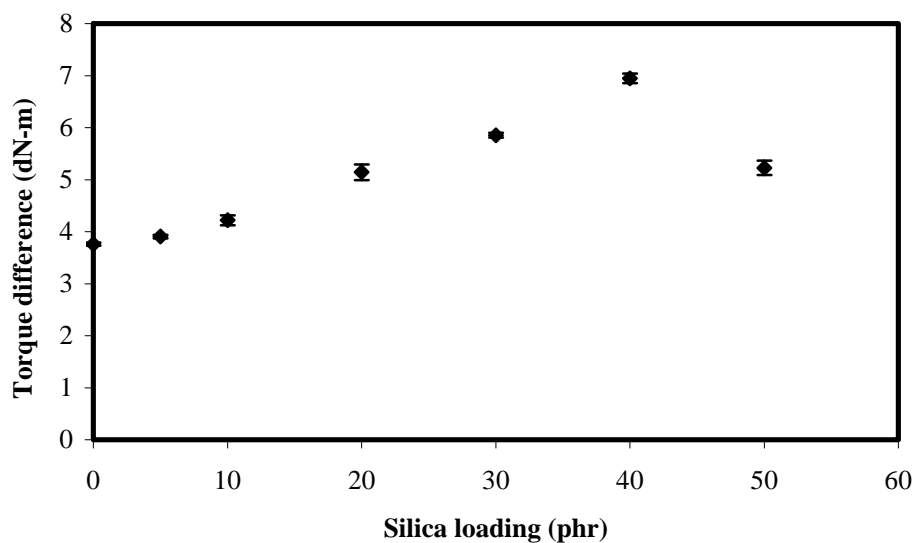




รูปที่ 2 ผลของปริมาณซิลิกาต่อพฤติกรรมการสุกตัว (Cure behaviour) ของพอลิเมอร์ผสม



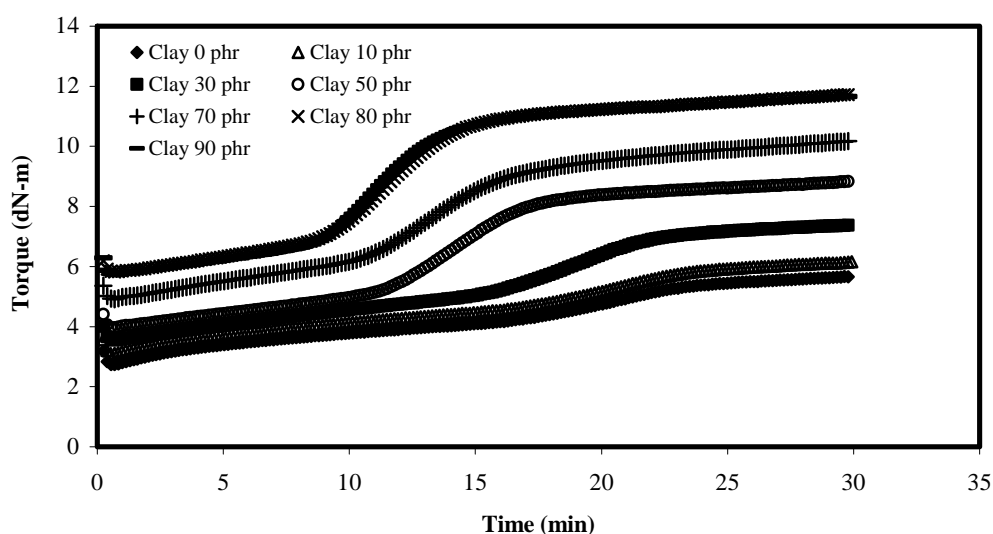
รูปที่ 3 ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่า Scorch time และ Cure time ของพอลิเมอร์ผสม



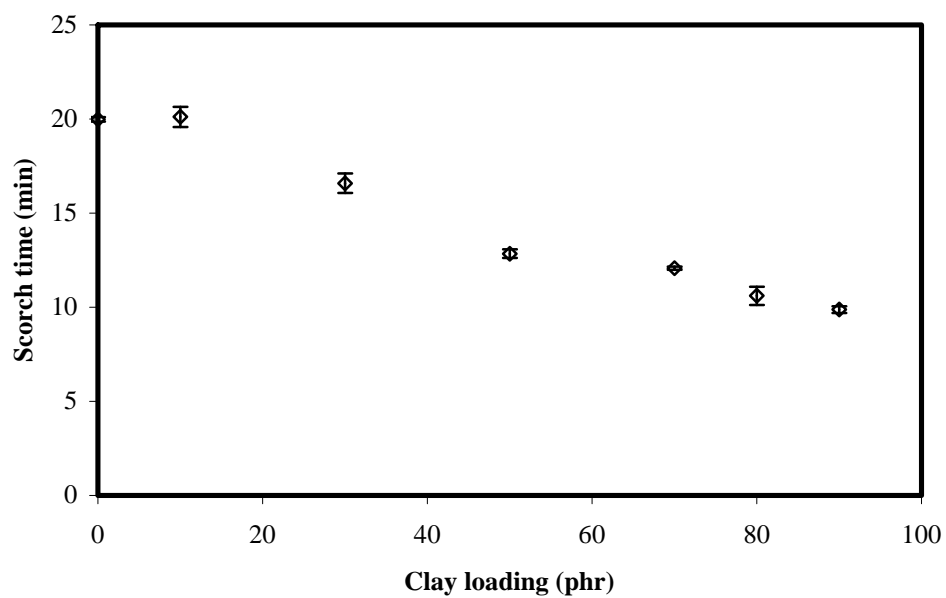
รูปที่ 4 ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ของพอลิเมอร์ผสม

#### 4.1.2 ดินขาวชนิดเกลิน

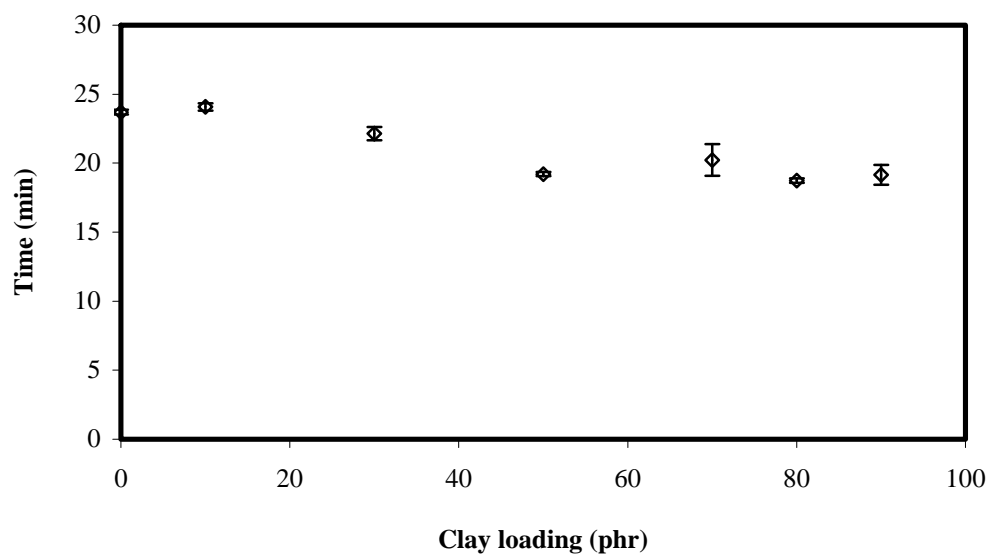
ในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวในปริมาณต่างกัน พบว่าสมบัติการสุกตัวมีแนวโน้มเช่นเดียวกับกรณีของซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 5 ถึง 8 ซึ่งสามารถอธิบายได้จากลักษณะพื้นผิวของดินขาวมีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นส่วนประกอบอยู่เช่นเดียวกับซิลิกา จึงส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างยางคลอริเนเตดพอลิเอธิลีนในลักษณะเดียวกันกับซิลิกา อย่างไรก็ตาม เนื่องจากดินขาวมีพื้นที่ผิวและปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่ำกว่าซิลิกา ดังนั้นระดับการเปลี่ยนแปลงสมบัติการสุกตัวของพอลิเมอร์ต่อปริมาณดินขาวจึงมีความชัดเจนน้อยกว่าในกรณีของซิลิกาที่แสดงให้เห็นก่อนหน้านี้



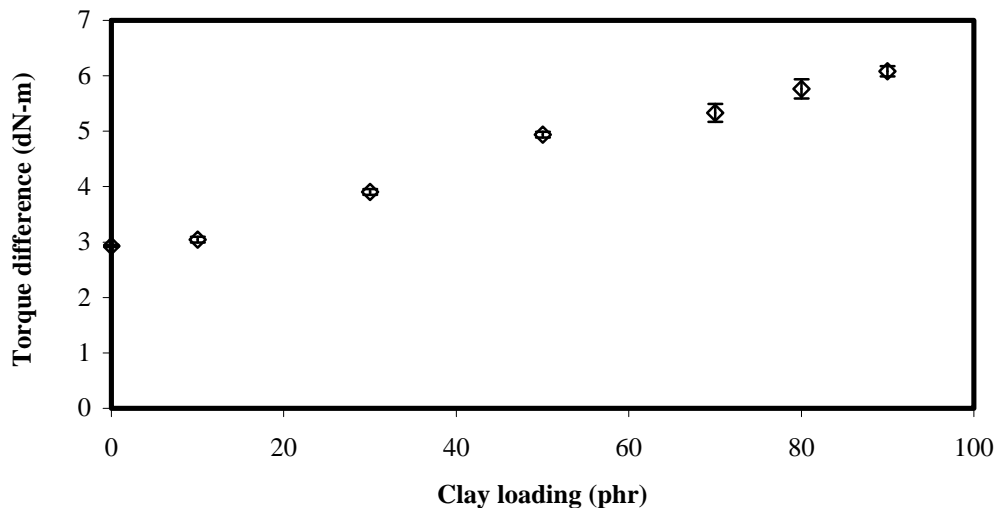
รูปที่ 5 ผลของปริมาณดินขาวต่อพฤติกรรมการณ์การสุกตัว (Cure behaviour) ของพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 6 ผลของปริมาณดินขาวต่อค่า Scorch time ของพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 7 ผลของปริมาณดินขาวต่อค่าเวลาอบสุก (Cure time) ของพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 8 ผลของปริมาณซิลิกาต่อค่าความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) ของพอลิเมอร์ผสม

## 4.2. การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมต่อสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม

### 4.2.1 ซิลิกา

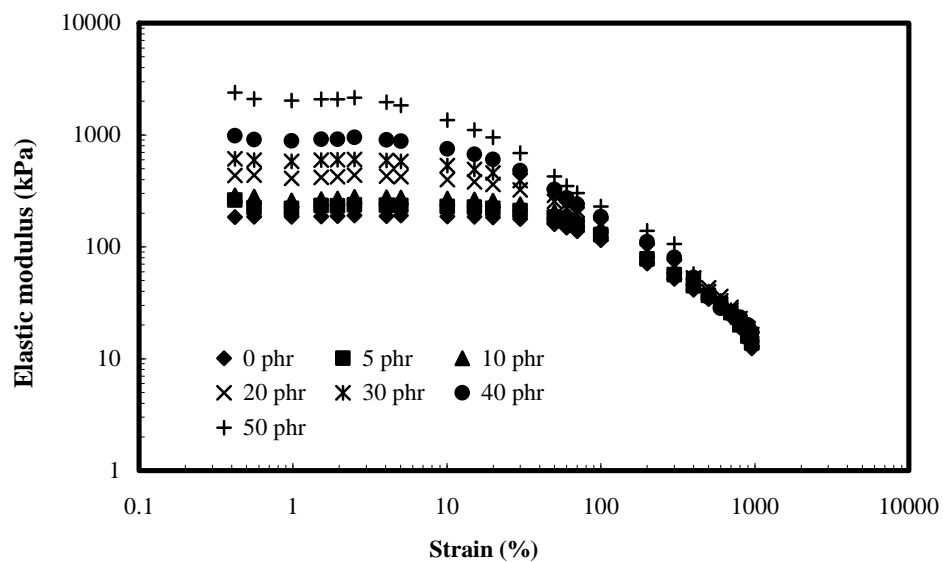
#### 4.2.1.1 พอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยง (Cured blends)

จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคโมดูลัส (Elastic modulus,  $G'$ ) ต่อค่าความเครียดเฉือน (Payne effect) ดังแสดงในรูปที่ 9 พบว่าค่าของโมดูลัสที่ความเครียดต่ำ ( $G'$  at low strain) มีค่าสูงขึ้นตามปริมาณของซิลิกาที่เติมลงไปในพอลิเมอร์ผสม โดยเฉพาะเมื่อปริมาณซิลิกามากกว่า 10 phr ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการเกิด Tri-dimensional transient network ของซิลิกา ผ่านทางพันธะไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลและ/หรือ อันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับคลอรีนบนโมเลกุลของ CPE

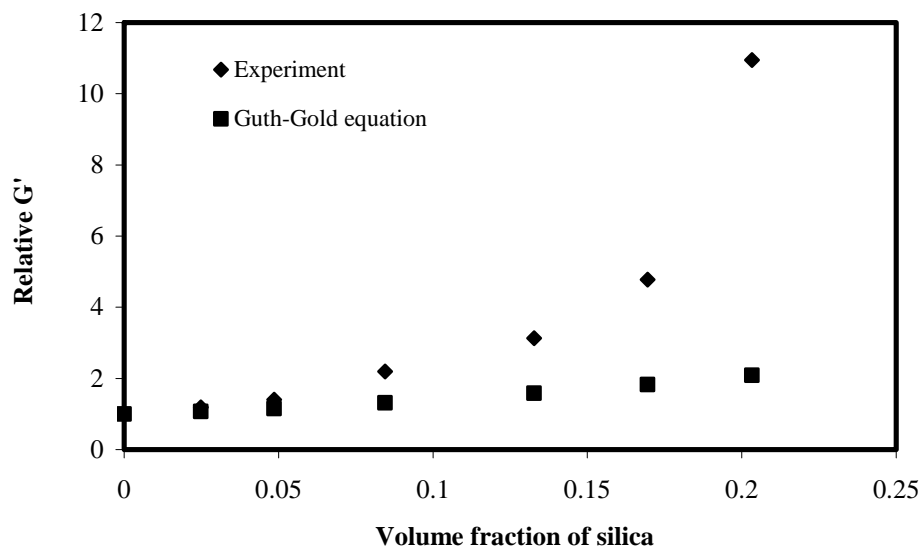
โดยหลักการแล้วเมื่อทำการคำนวณค่าของอัตราส่วนโมดูลัสของยางที่ใส่และไม่ใส่ซิลิกา (Relative modulus) ที่ปริมาณสัดส่วนปริมาตร (Volume fraction) ของซิลิกาจากสมการ Guth and Gold (สมการที่ 1) พบว่าค่า Relative modulus ที่คำนวณได้นั้นจะไม่รวมถึงผลของ Tri-dimensional transient network ที่เกิดขึ้นระหว่างอนุภาคซิลิกา [1-3] ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบผลของ Relative modulus ที่ได้จากการทดลองเทียบกับที่ได้จากการคำนวณ (รูปที่ 10) จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้จากการทดลองมีค่าสูงกว่าค่าจากการคำนวณมาก โดยเฉพาะที่ปริมาณซิลิกาดั้งแต่ 10 phr เป็นต้นไป ซึ่งผลการทดลองที่ได้สนับสนุนคำอธิบายเกี่ยวกับเสริมแรงพอลิเมอร์ผสมโดยการเติมซิลิกาผ่านทาง Tri-dimensional transient network ดังกล่าว

$$\frac{G'_f}{G'_u} = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 \quad (1)$$

โดย  $G'_f$  และ  $G'_u$  เป็นค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ที่มีและไม่มีสารตัวเติม ตามลำดับ ส่วนค่า  $\phi$  เป็นค่าสัดส่วนของสารตัวเติมโดยปริมาตร (Filler volume fraction)

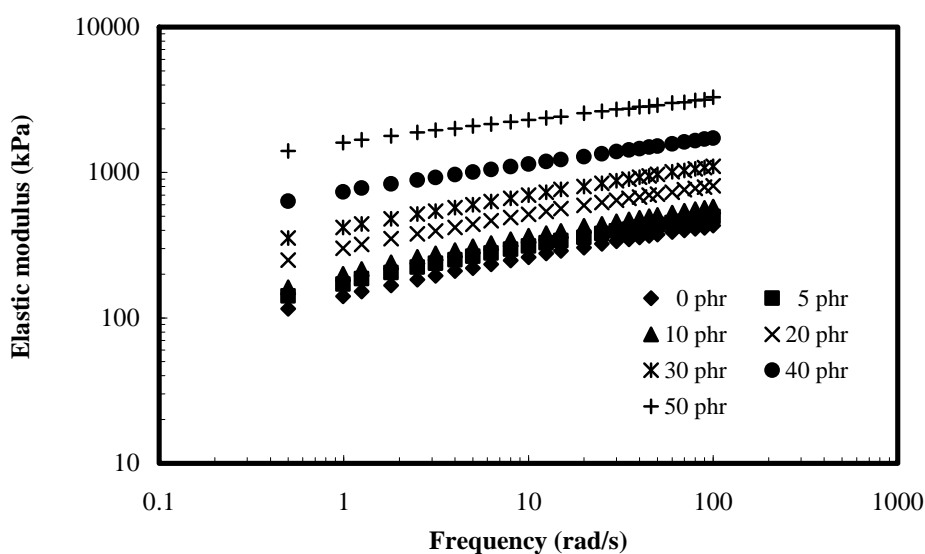


รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคมอดูลัสต่อค่าความเครียดเฉือน (Payne effect) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณซิลิกาต่างกัน

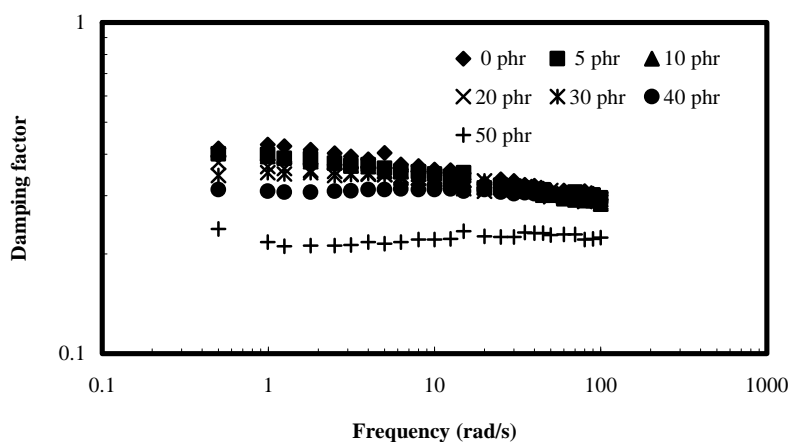


รูปที่ 10 ผลของปริมาณซิลิกาที่มีต่อค่าอัตราส่วนมอดูลัสที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลอง

รูปที่ 11 แสดงค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อการเปลี่ยนแปลงความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาต่างกัน สามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่าแนวโน้มของค่าของอีลาสติคโมดูลัสมีความคล้ายคลึงกับผลในรูปที่ 9 นอกจากนี้ผลของ Damping factor ที่แสดงในรูปที่ 12 แสดงถึงค่า Damping factor ที่ต่ำลงและความไวต่อความถี่ที่น้อยลงเมื่อปริมาณซิลิกาสูงขึ้น โดยผลการทดลองดังกล่าวสนับสนุนคำอธิบายที่เสนอว่าการเสริมแรงพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางคลอริเนเตดพอลิเอธิลีนกับยางธรรมชาติเกิดจากการ Tri-dimensional transient network ของซิลิกา ร่วมกับการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ผสมกับซิลิกา ส่งผลให้มีพฤติกรรมคล้ายกับการมีพันธะเชื่อมโยงเทียม (Pseudo-crosslink)



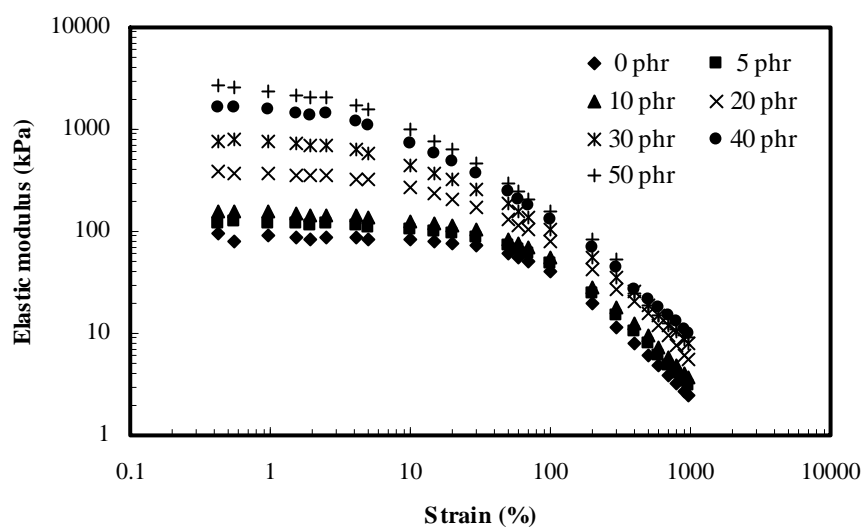
รูปที่ 11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณซิลิกาต่างกัน



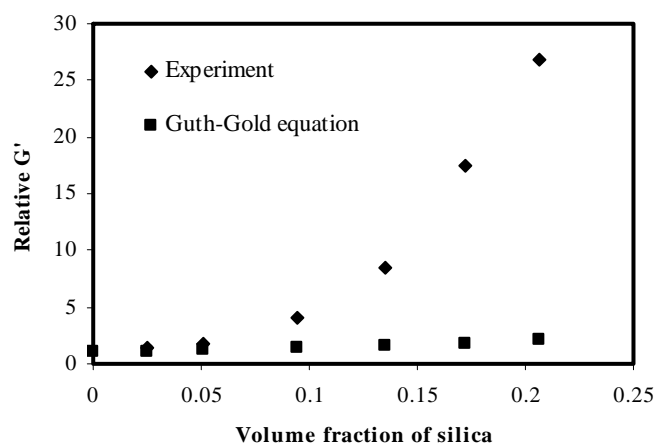
รูปที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่าง Damping factor ต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาต่างกัน

#### 4.2.1.2 ผลต่อพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยง (Uncured blends)

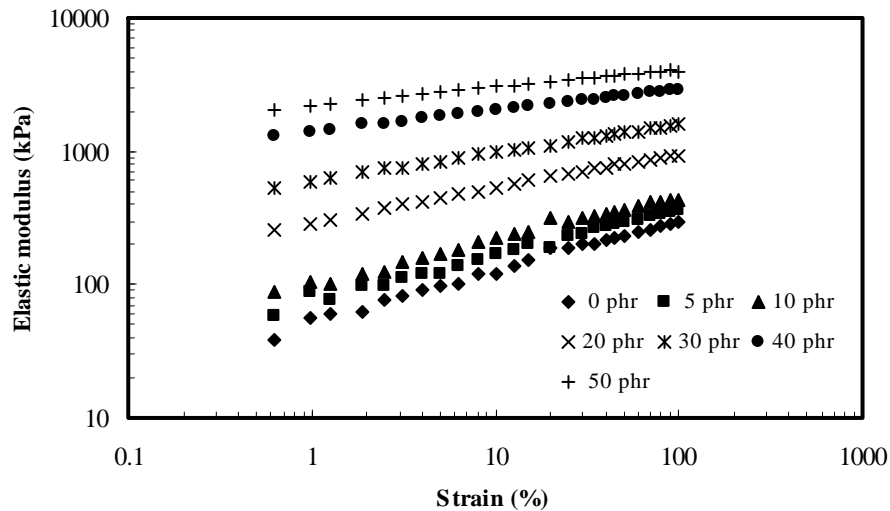
เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงดังแสดงไว้ก่อนหน้านี้ในรูปที่ 9 ถึง 12 พบว่า ผลการทดลองด้านสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยงจะให้ผลในลักษณะเดียวกัน ต่างกันเพียงระดับความชัดเจน (Magnitude) ที่มากกว่า ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ระบบมีความหนืดต่ำกว่าจึงช่วยให้ Tri-dimensional transient network ของซิลิกาที่ต้องอาศัยการเคลื่อนไหวของโมเลกุล (Molecular mobility) เกิดได้ง่ายกว่า ดังแสดงในรูปที่ 13 ถึง 15



รูปที่ 13 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อค่าความเครียดเฉือน (Payne effect) ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณซิลิกาต่างกัน



รูปที่ 14 ผลของปริมาณซิลิกาที่มีต่อค่าอัตราส่วนมอดูลัสที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลองของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยง

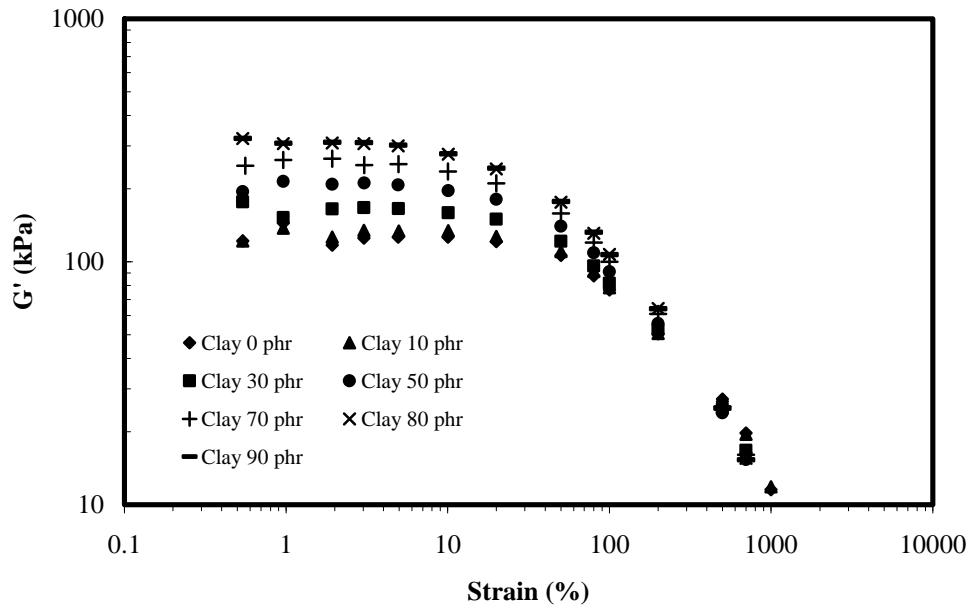


รูปที่ 15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณซิลิกาต่างกัน

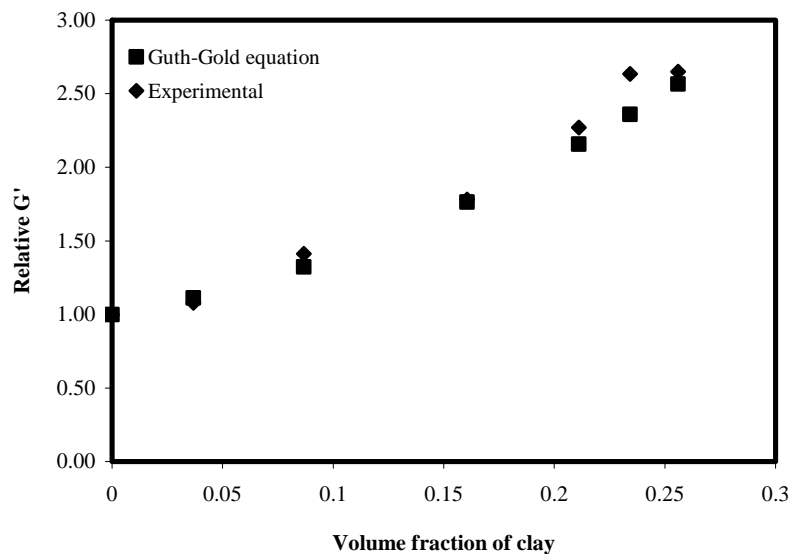
#### 4.2.2 ดินขาว

ดังที่ทราบกันดีแล้วว่าดินขาวเป็นสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ หรือมีพื้นที่ผิวน้อยมักใช้ในการลดเนื้อพอลิเมอร์เพื่อลดต้นทุนการผลิต อย่างไรก็ตาม เนื่องจากบนผิวของดินขาวมีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) ประกอบอยู่คล้ายคลึงกับซิลิกา แต่ด้วยปริมาณที่น้อยกว่า ดังนั้นผู้วิจัยจึงต้องการศึกษาผลของดินขาวเปรียบเทียบกับซิลิกาในส่วนของสมบัติการไหล ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 16 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าดินขาวมีผลต่อค่าอีลาสติคโมดูลัสน้อยกว่าเมื่อเทียบกับซิลิกา (รูปที่ 9) แม้ว่าปริมาณของดินขาวสูงถึง 90 phr ซึ่งโดยปรกติการเพิ่มขึ้นของโมดูลัสกับปริมาณสารตัวเติมเกิดได้จากผลของ Hydrodynamic effect และ/หรือ อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติม หรือระหว่างสารตัวเติมกับพอลิเมอร์ แต่ในกรณีของดินขาวนี้คาดว่า การเพิ่มขึ้นของโมดูลัสดังกล่าวน่าจะเกิดจากผลของ Hydrodynamic effect มากกว่าผลของการเกิด Tri-dimensional transient network ดังที่กล่าวไว้ในกรณีของซิลิกา โดยพิจารณาจากการที่ค่า Relative modulus มีค่าใกล้เคียงกับค่าทางทฤษฎีที่คำนวณจากสมการ Guth & Gold ดังแสดงในรูปที่ 17





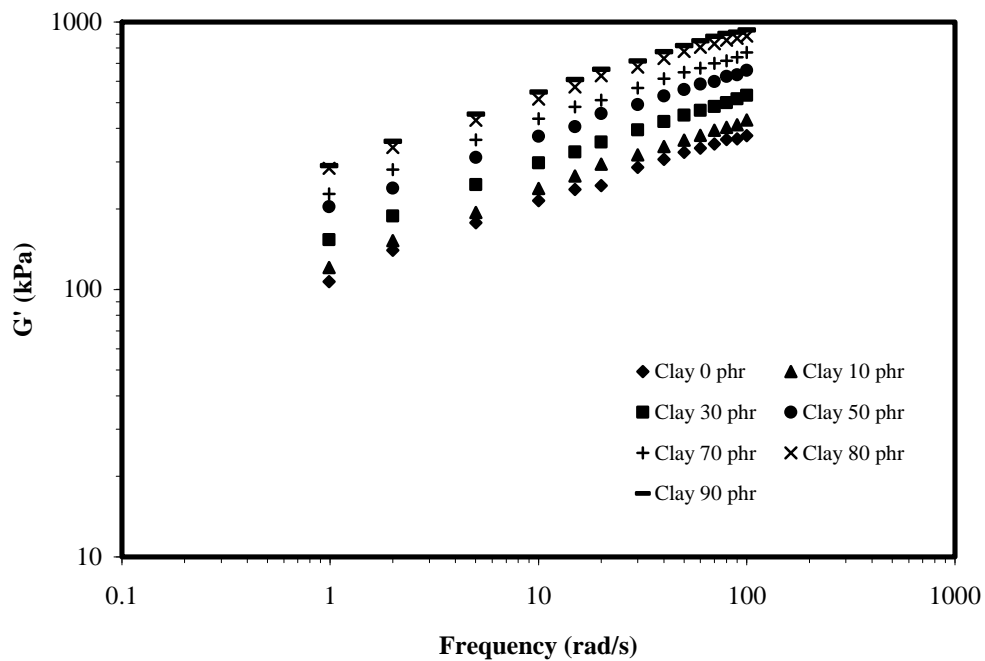
รูปที่ 16 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อค่าความเครียดเฉือนของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณดินขาวต่างกัน



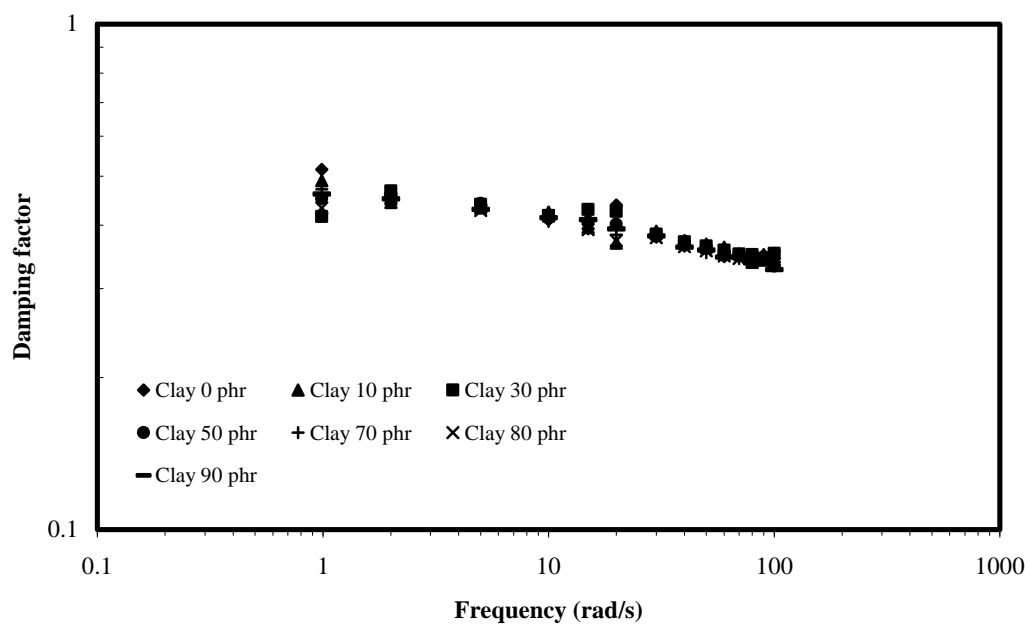
รูปที่ 17 ผลของปริมาณดินขาวที่มีต่อค่าอัตราส่วนมอดูลัสที่ได้จากการคำนวณและจากการทดลอง (Relative modulus) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยง

นอกจากนี้ผลการทดลองของมอดูลัสต่อการเปลี่ยนแปลงความถี่ในกรณีของดินขาวดังแสดงในรูปที่ 18 มีแนวโน้มที่ต่างจากกรณีของซิลิกาเป็นอย่างมาก กล่าวคือ ค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณดินขาวสูงถึง 90 phr ยังคงต่ำกว่าในกรณีซิลิกาเพียง 50 phr เป็นอย่างมาก ซึ่งยืนยันถึงความสามารถในการเสริมแรงที่น้อยกว่าอันเนื่องมาจากการที่ไม่เกิด Tri-dimensional transient network ดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ ในกรณีของค่า Damping factor ของพอลิเมอร์ผสมที่มีดินขาว

ในปริมาณต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 19 พบว่าค่า Damping factor ที่ได้ไม่มีความแตกต่าง และมีค่าลดลงอย่างชัดเจนเมื่อความถี่สูงขึ้น จึงเป็นหลักฐานที่ยืนยันการที่ไม่มีการเกิด Tri-dimensional transient network ของพอลิเมอร์ที่มีดินขาว



รูปที่ 18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณดินขาวต่างกัน



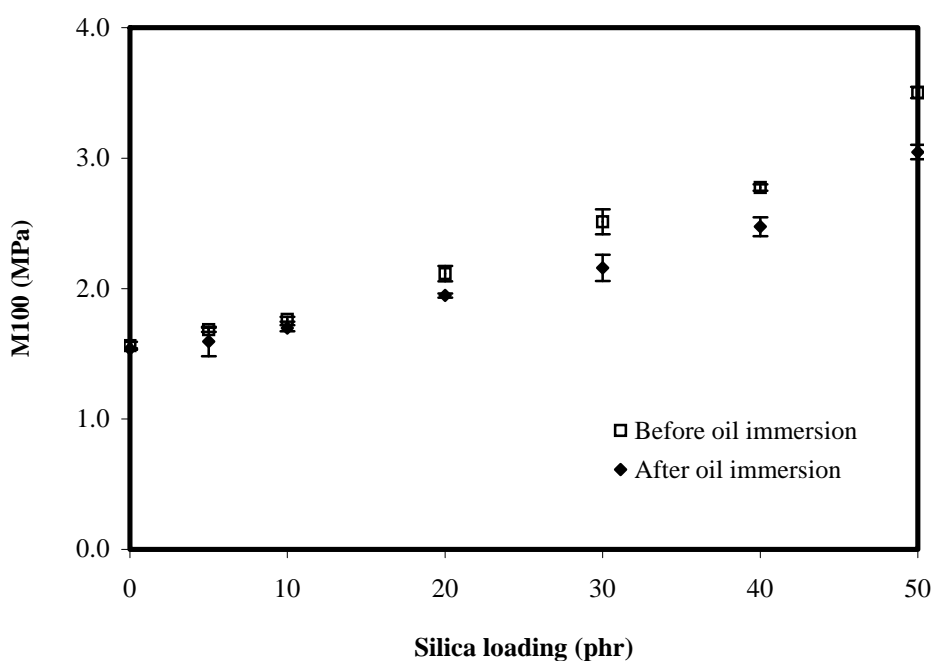
รูปที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่าง Damping factor ต่อความถี่ของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีปริมาณดินขาวต่างกัน

### 4.3 การศึกษาผลของปริมาณสารตัวเติมต่อสมบัติการทนน้ำมันและความร้อน

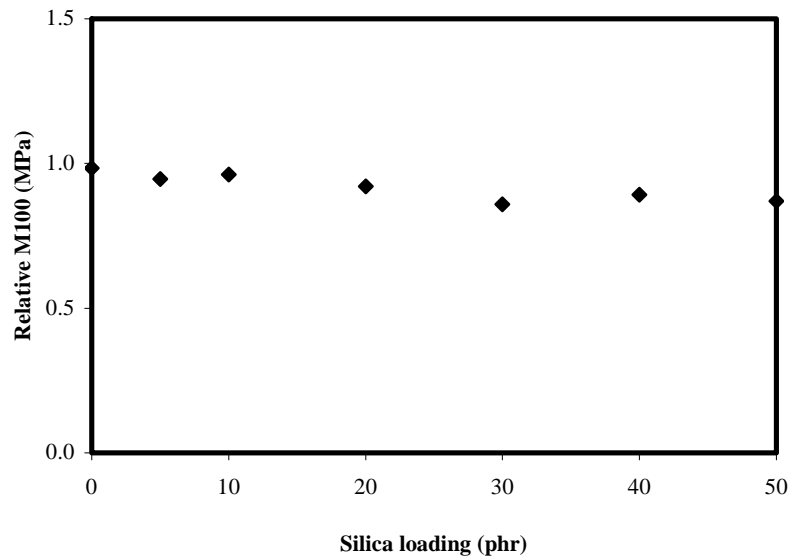
#### 4.3.1 ซิลิกา

##### 4.3.1.1 สมบัติการทนน้ำมัน

การวัดสมบัติทนน้ำมันในงานวิจัยนี้จะวัดจากสมบัติเชิงกลภายหลังการแช่น้ำมันเทียบกับก่อนการแช่น้ำมัน (Relative mechanical properties) โดยวิธีดังกล่าวเป็นวิธีที่ใช้มาในงานวิจัยก่อนหน้านี้ (ทุนพัฒนานักวิจัย RSA/20/2545) ซึ่งให้ผลการทดลองเป็นที่น่าพอใจ โดยค่าวัดได้จะสะท้อนถึงการใช้งานของผลิตภัณฑ์ในแง่ของการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลภายหลังการแช่น้ำมัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแม้ว่าการเติมซิลิกาลงในพอลิเมอร์ผสมจะเสริมแรงพอลิเมอร์ได้อย่างชัดเจน แต่ไม่ส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติทนน้ำมันเท่าใดนัก ดังแสดงในรูปที่ 20 และ 21 การลดลงเล็กน้อยของสมบัติทนน้ำมันที่ปริมาณซิลิกาสูงคาดว่าเกิดจากการลดลงของความเป็นขั้วของระบบผ่านทางปฏิกิริยาการขจัดก๊าซ HCl (Dehydrochlorination) ของเฟส CPE นอกจากนี้ การเกิดการเสื่อมสภาพของเฟส NR เนื่องมาจากความร้อนขณะเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงก็น่าที่จะเป็นสาเหตุของการลดลงดังกล่าวด้วยเช่นกัน



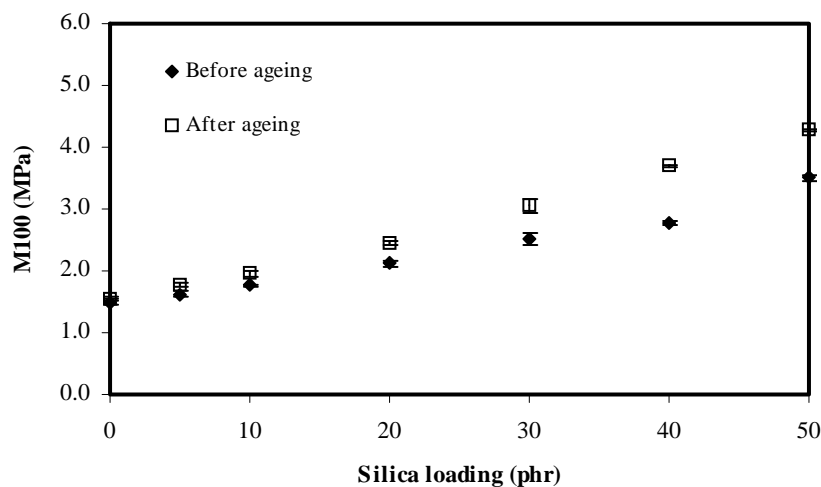
รูปที่ 20 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ก่อนและหลังการแช่น้ำมันของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน



รูปที่ 21 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ภายหลังการแช่น้ำมันเทียบกับก่อนการแช่น้ำมัน (relative modulus) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน

#### 4.3.1.2 สมบัติการทนความร้อน

ในกรณีของสมบัติทนความร้อน พบว่าการเติมซิลิกาจะช่วยให้ค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมภายหลังการอบภายใต้ความร้อน (Thermal ageing) สูงขึ้นอย่างชัดเจนโดยเฉพาะในระบบที่มีปริมาณซิลิกาสูงดังแสดงในรูปที่ 22 โดยผลดังกล่าวเกิดจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างคลอรีนเตทพอลิเอธิลีนกับซิลิกาขณะทำการอบภายใต้ความร้อน ดังที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้ การเพิ่มปริมาณซิลิกาจึงเป็นการเพิ่มจำนวนตำแหน่งของการเกิดอันตรกิริยา (Active sites) ดังกล่าวให้มากขึ้น

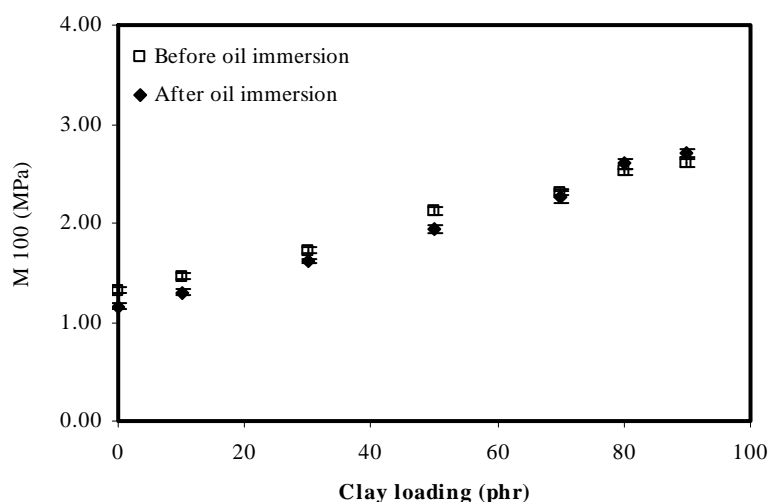


รูปที่ 22 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ก่อนและหลังการอบภายใต้ความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน

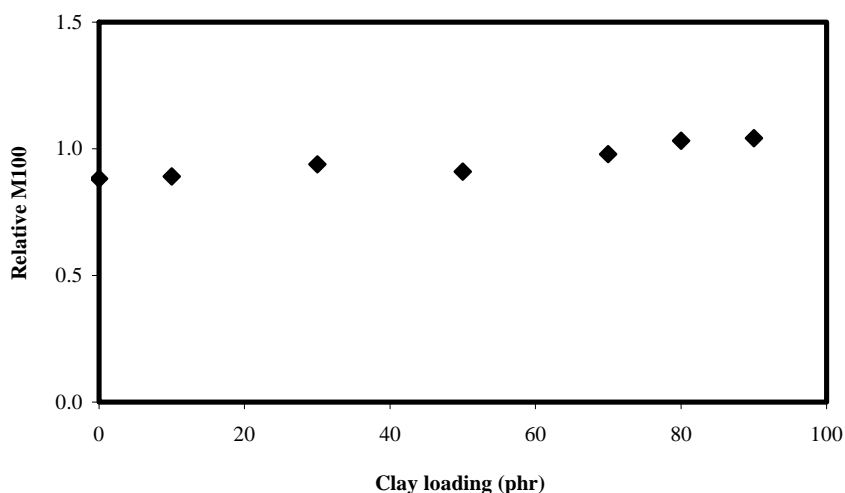
## 4.3.2 ดินขาว

### 4.3.2.1 สมบัติการทนน้ำมัน

ผลการทดลองในแง่ของสมบัติการทนน้ำมันของดินขาวที่ได้มีความคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกาที่กล่าวมาแล้ว กล่าวคือปริมาณของดินขาว ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงมอดูลัสภายหลังการแช่ในน้ำมันอย่างมีนัยสำคัญ (รูปที่ 23 และ 24) ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าสมบัติการทนน้ำมันของพอลิเมอร์ผสมนี้ไม่ขึ้นกับปริมาณดินขาวอย่างมีนัยสำคัญ



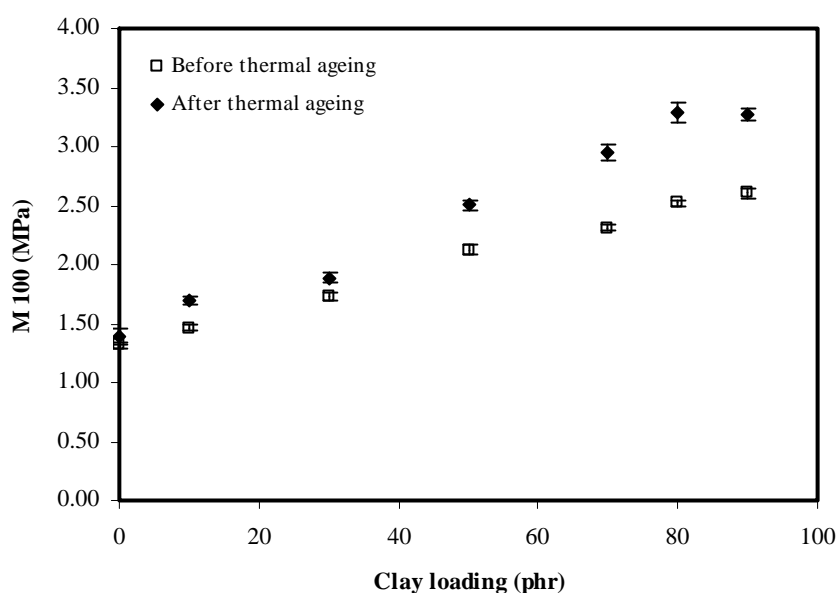
รูปที่ 23 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ก่อนและหลังการแช่ในน้ำมันของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณดินขาวต่างกัน



รูปที่ 24 ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ภายหลังการแช่ในน้ำมันเทียบกับก่อนการแช่ในน้ำมัน (relative modulus) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณดินขาวต่างกัน

#### 4.3.2.2 สมบัติการทนความร้อน

รูปที่ 25 แสดงสมบัติการทนความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณดินขาวต่างกัน จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าการเติมดินขาวลงไปในพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีค่ามอดูลัสที่สูงขึ้น ภายหลังจากการอบภายใต้ความร้อน โดยปริมาณมอดูลัสที่สูงขึ้นดังกล่าวจะน้อยกว่าในกรณีของซิลิกา (ดูรูปที่ 22) ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่ปริมาณไฮดรอกซิล และพื้นที่ผิวของดินขาวมีค่าน้อยกว่าของซิลิกา หรืออาจกล่าวได้ว่าในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่เติมดินขาว ปริมาณอันตรกิริยาระหว่างดินขาวกับคลอรีเนเตทพอลิเอธิลีนมีค่าน้อยกว่าอันตรกิริยากับซิลิกานั้นเอง

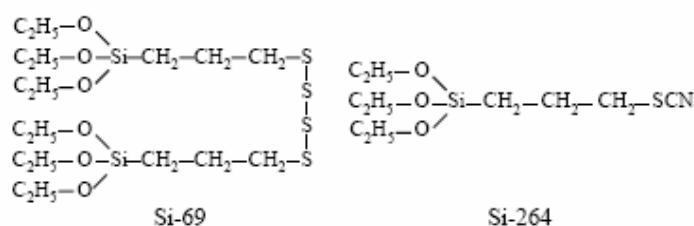


รูปที่ 25 ค่ามอดูลัสที่ระบะยัด 100% (M100) ก่อนและหลังการอบภายใต้ความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณดินขาวต่างกัน

#### 4.4. การศึกษากลไกการเสริมแรงของสารตัวเติม

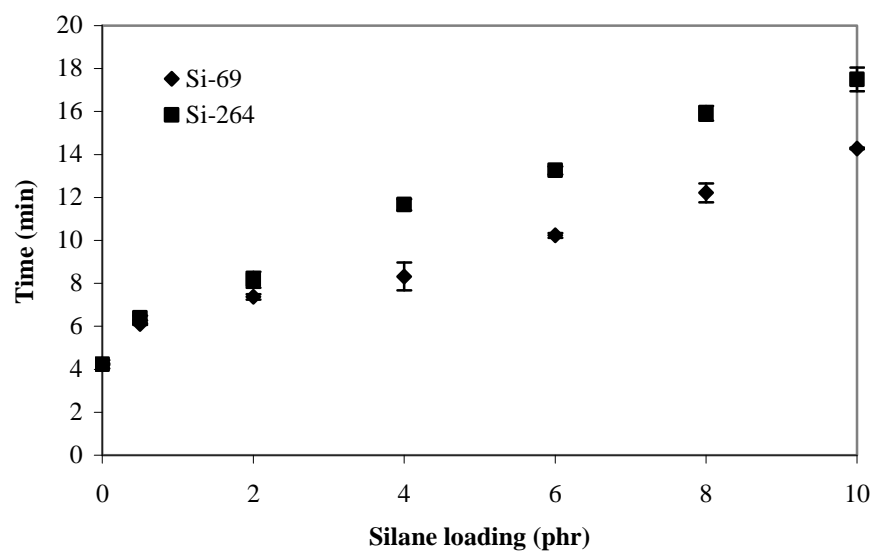
ในการศึกษาส่วนนี้ เป็นการทดลองเพื่อพิสูจน์สมมุติฐานที่ว่า การเสริมแรงที่เกิดขึ้นของพอลิเมอร์ผสมที่เติมสารตัวเติมเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกา กับคลอรีนของคลอรีเนเตทพอลิเอธิลีนที่เป็นเฟสต่อเนื่อง (Matrix) ในพอลิเมอร์ผสมนี้ ซึ่งการพิสูจน์ดังกล่าวกระทำโดยการเติมสารคู่ควบไซเลน (Silane coupling agent) ลงไป เพื่อให้หมู่อัลคอกซี (Alkoxy group) ของสารคู่ควบไซเลนทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกา ทำให้ความสามารถในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกา กับคลอรีนของคลอรีเนเตทพอลิเอธิลีนลดลง โดยสารคู่ควบไซเลนที่ใช้ในงานนี้มี 2 ชนิด ที่มีความแตกต่างในด้านของขนาดโมเลกุลและจำนวนกำมะถันในโครงสร้าง

อันได้แก่ bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69) และ 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 26

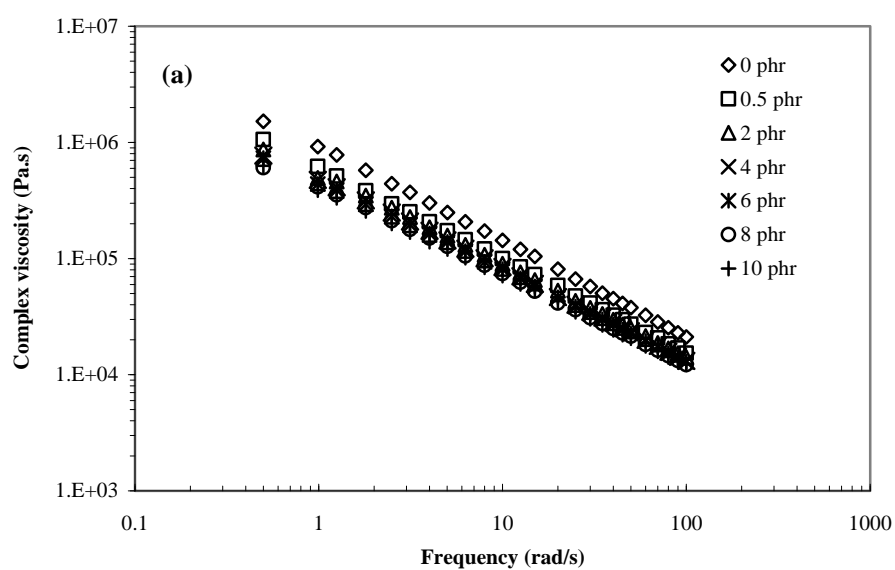


รูปที่ 26 โครงสร้างทางเคมีของสารคู่ควบไซเลนที่ใช้ในการทดลอง

รูปที่ 27 แสดง Optimum cure time ( $t_{c90}$ ) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมสารคู่ควบไซเลนในปริมาณที่ต่างกัน พบว่าการเติมไซเลนส่งผลให้ค่า  $t_{c90}$  ยาวขึ้นอย่างต่อเนื่องกับปริมาณไซเลน โดยปกติแล้ว การเติมไซเลนมักจะส่งผลในเชิงเพิ่มอัตราการเกิดการเชื่อมโยงพันธะข้าม อันเนื่องมาจากการลดลงของการดูดซับสารตัวเร่งบนผิวซิลิกา แต่ในกรณีนี้การลดลงของอัตราการเชื่อมโยงพันธะข้ามดังกล่าว คาดว่าเกิดจากผลของ Plasticising effect กล่าวคือ สารคู่ควบไซเลนส่งผลให้เกิดการลดลงของความหนืดของยางคอมพาวด์ (ดังแสดงในรูปที่ 28) ซึ่งหมายถึงการลดลงของ Thermal history ในยางคอมพาวด์ดังกล่าว ในส่วนของความหนาแน่นพันธะข้าม (Crosslink density) ดังแสดงในรูปที่ 29 เมื่อพิจารณาจากค่าความแตกต่างของแรงบิดใน Cure curves พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ Si-69 ความหนาแน่นพันธะข้ามมีปริมาณลดลงและเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อปริมาณ Si-69 ตั้งแต่ 4 phr เป็นต้นไป ในกรณีของ Si-264 พบว่าการเติม Si-264 ในปริมาณ 0.5 phr ส่งผลให้ความหนาแน่นพันธะข้ามมีปริมาณลดลงเล็กน้อย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Si-264 ปริมาณความหนาแน่นพันธะข้ามกลับเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และเมื่อพิจารณาในแง่ของการเสริมแรงที่เปลี่ยนไปตามปริมาณและชนิดของสารคู่ควบไซเลน ดังแสดงในรูปที่ 30 พบว่า ในกรณีที่ใช้ Si-69 เป็นสารคู่ควบ ปริมาณการเกิด Payne effect มีค่าต่ำกว่าในกรณีของ Si-264 ที่ปริมาณสารคู่ควบไซเลนหนึ่งๆ ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ Si-69 มีจำนวน Alkoxy groups ที่จะเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไซลานอลมากกว่า Si-264 ทำให้สามารถลดอันตรกิริยาระหว่างคลอรีนกับหมู่ไซลานอลได้มีประสิทธิภาพมากกว่า ดังนั้นค่ามอดูลัสจึงลดลงมากกว่า จากข้อมูลทั้งหมดนี้ เป็นการพิสูจน์ได้ว่าการเสริมแรงที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ผสมระหว่างคลอรีนเตทพอลิเอธิลีนกับยางธรรมชาติที่เติมซิลิกานั้นเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างคลอรีนกับหมู่ไซลานอลเป็นสำคัญ นอกเหนือไปจากผลของ Hydrodynamic effect ที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้

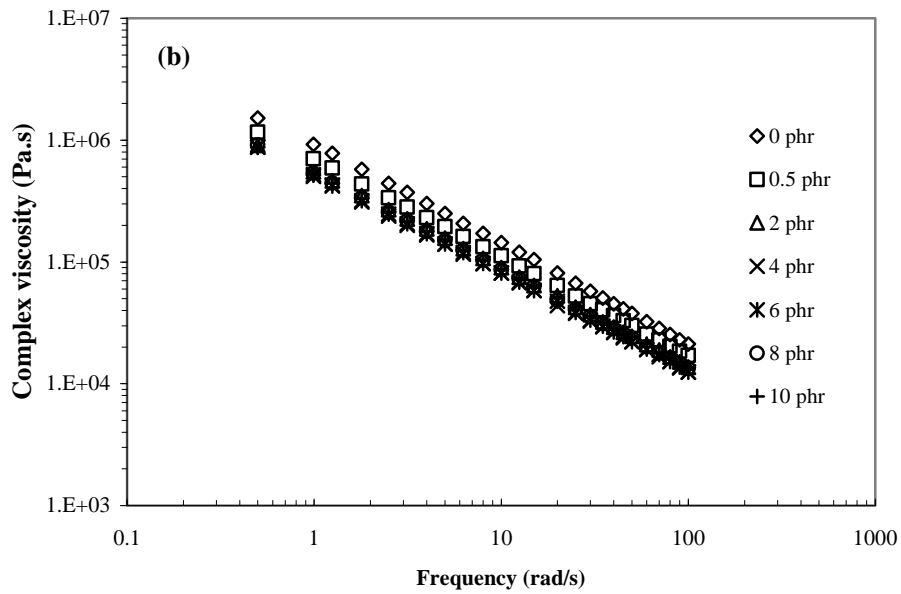


รูปที่ 27 Optimum cure time ( $t_{c90}$ ) ของพอลิเมอร์ผสมที่ชนิดและปริมาณสารควบไซเลนต่างกัน

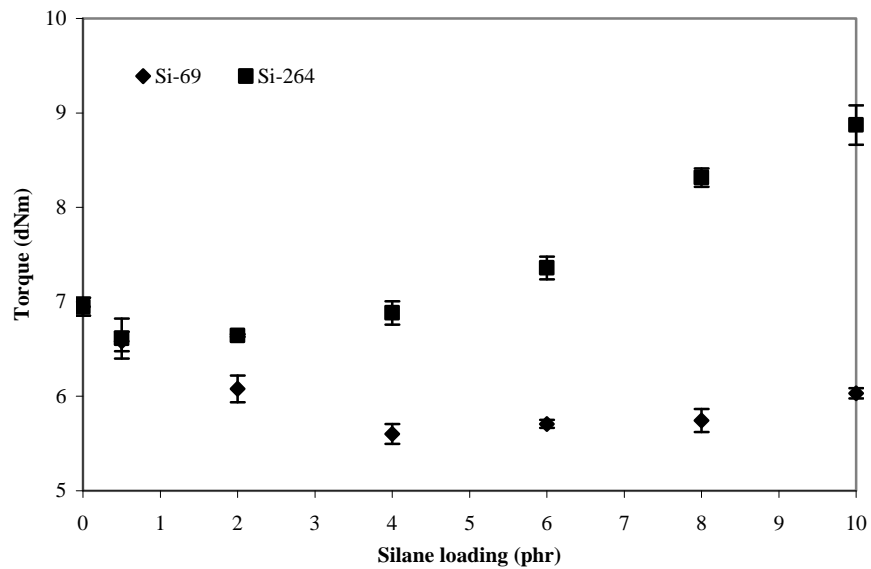


รูปที่ 28 Complex viscosity ของพอลิเมอร์ผสมที่ชนิดและปริมาณสารควบไซเลนต่างกัน (Si-69 (รูป a) และ Si-264 (รูป b))

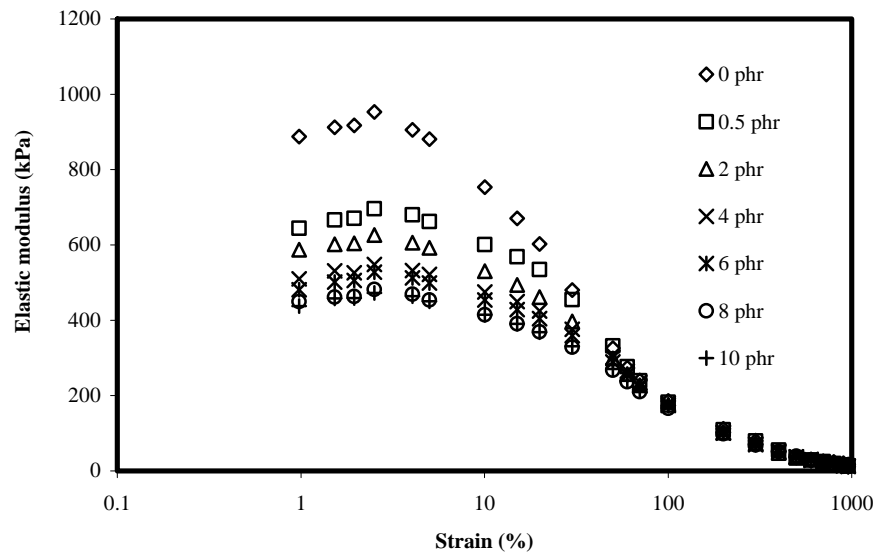




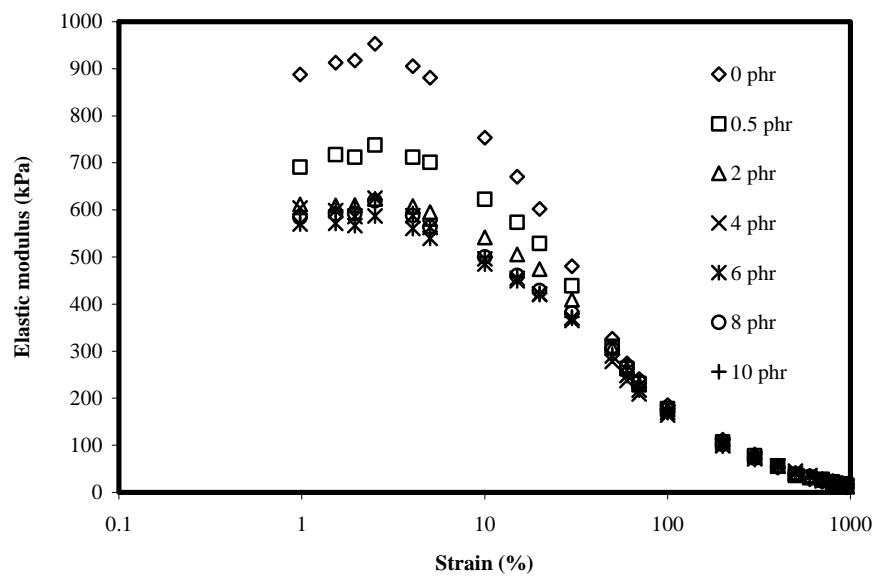
รูปที่ 28(ต่อ) Complex viscosity ของพอลิเมอร์ผสมที่ชนิดและปริมาณสารควบไซเลนต่างกัน (Si-69 (รูป a) และ Si-264 (รูป b))



รูปที่ 29 Torque difference ของพอลิเมอร์ผสมที่ชนิดและปริมาณสารควบไซเลนต่างกัน



(a) Si-69



(b) Si-264

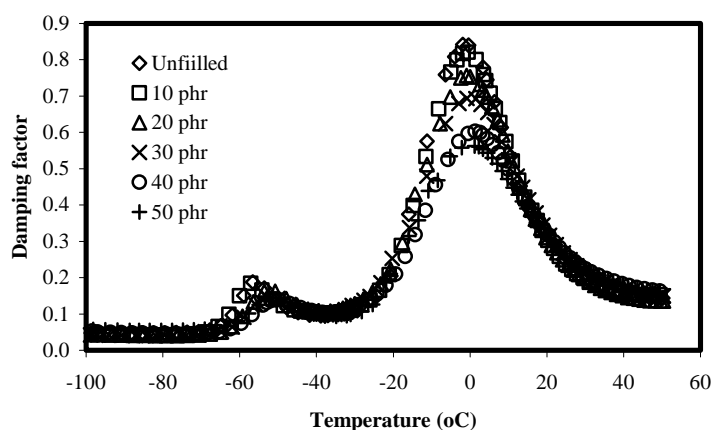
รูปที่ 30

ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงค่าอีลาสติคโมดูลัสต่อค่าความเครียดเฉือนของพอลิเมอร์ผสมที่มีพันธะเชื่อมโยงโดยมีชนิดและปริมาณสารตัวควบไซเลนต่างกัน; Si-69 (รูป a); Si-264 (รูป b)

#### 4.5. การกระจายตัวของสารตัวเติมในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสม

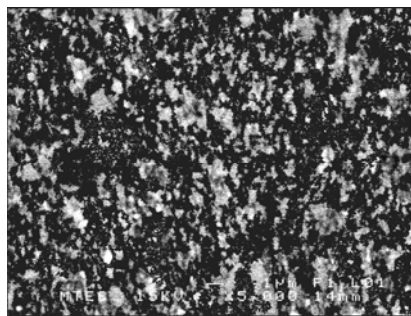
##### 4.5.1 ผลของปริมาณซิลิกา

รูปที่ 31 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติมซิลิกาเข้าไปในพอลิเมอร์ผสม ค่าของ damping factor จะมีค่าลดลง อันเนื่องมาจากการลดลงของปริมาณเฟสที่มีสมบัติหยุ่นหนืด (Viscoelastic phase) โดยปริมาณการลดลงของค่า damping factor (%R) สามารถใช้บ่งบอกปริมาณของซิลิกาที่เข้าไปกระจายตัวในเฟสนั้นๆได้ โดยอาศัยสมการที่ 1 ถึง 4 (ในส่วนของวิธีทดลอง) โดยค่า  $w'_1$  and  $w'_2$  แทนสัดส่วนโดยน้ำหนัก (Weight fraction) ของสารตัวเติมต่อพอลิเมอร์ผสมในเฟสที่ 1 และ 2 ตามลำดับ [4-5]

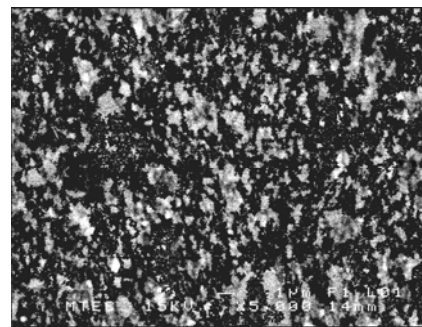


รูปที่ 31 Damping factor ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน

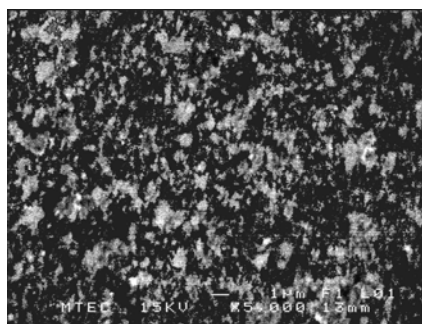
ผลที่ได้จากการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่าในช่วงแรกซิลิกาได้เข้าไปอยู่ในเฟสของ NR ในปริมาณใกล้เคียงกับในเฟสของ CPE แม้ว่าเฟส NR จะมีความเป็นขั้วน้อยกว่าซิลิกา ซึ่งสามารถอธิบายได้จากความหนืดที่ต่ำของเฟสยางธรรมชาติอันเนื่องมาจาก Thermo-oxidative degradation ขณะที่การเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงดังที่ได้ทำการอธิบายผลก่อนหน้านี้ และเมื่อปริมาณซิลิกาเข้าไปในเฟสของ NR มากขึ้น ส่งผลให้ความหนืดของเฟส NR สูงขึ้นจนส่งผลให้ซิลิกาเริ่มเปลี่ยนไปเข้าไปในเฟสของ CPE มากขึ้น เนื่องจากอันตรกิริยาที่แรงระหว่างซิลิกากับ CPE นอกจากนี้แล้ว การที่ซิลิกาเข้าไปในเฟสของ CPE ที่ปริมาณซิลิกาสูง ยังส่งผลดีในแง่ของสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม (Phase morphology) ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 32 เมื่อปริมาณซิลิกาในเฟสของ CPE ที่เป็นเฟสต่อเนื่องของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้น อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นส่งผลให้ความหนืดของเฟส CPE สูงขึ้นซึ่งเอื้อประโยชน์ต่อการเกิดการแตกตัวออกของเฟส NR นั้นหมายถึงความเข้ากันได้ของระบบที่ดีขึ้นเมื่อมีการเติมซิลิกาเข้าไปในพอลิเมอร์ผสมระบบนี้



(a) SiO<sub>2</sub> 0 phr



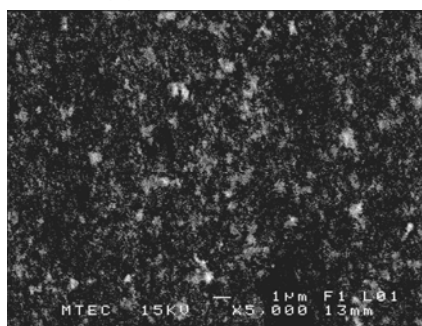
(b) SiO<sub>2</sub> 5 phr



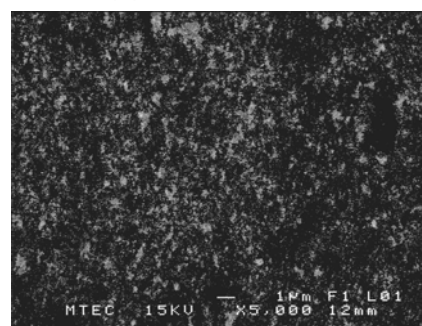
(c) SiO<sub>2</sub> 10 phr



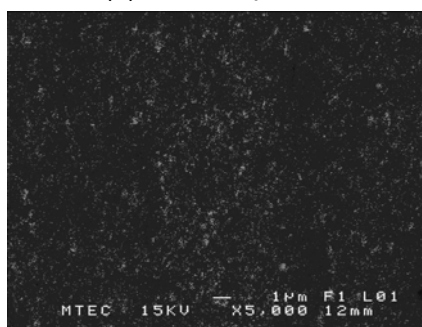
(d) SiO<sub>2</sub> 20 phr



(e) SiO<sub>2</sub> 30 phr



(f) SiO<sub>2</sub> 40 phr



(g) SiO<sub>2</sub> 50 phr

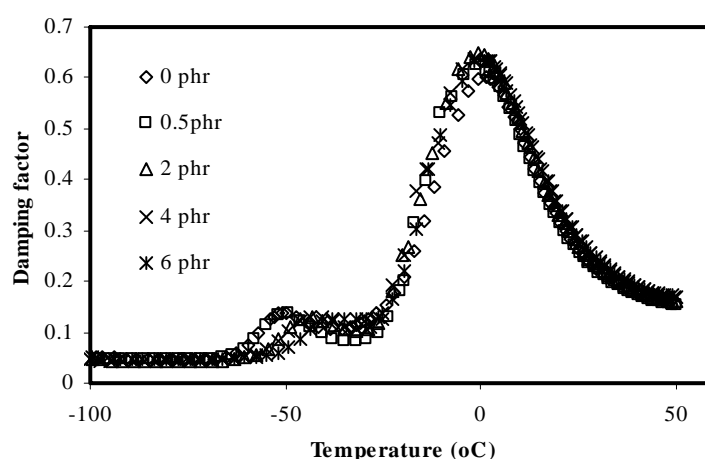
รูปที่ 32 Scanning electron micrographs (x 5000) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณซิลิกาต่างกัน

ตารางที่ 3 ปริมาณของซิลิกาในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่เติมซิลิกาในปริมาณต่างกัน

CPE/NR blends with silica loading (phr)	Percentage of silica migrate to distribution in each phase of blends (%)	
	CPE phase	NR phase
10.0	50.4624	49.5375
20.0	54.2875	45.7124
30.0	54.0500	45.9499
40.0	58.5523	41.4476
50.0	63.9546	36.0454

#### 4.5.2 ผลของชนิดและปริมาณสารควบไซเลน

รูปที่ 33 และตารางที่ 4 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลง Damping properties ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณต่างกันของสารควบไซเลนชนิด Si-69 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเกิดการเลื่อน (Shift) ของ  $T_g$  ไปที่อุณหภูมิสูงขึ้นอย่างชัดเจนในเฟสของ NR ในขณะที่เกิดการเลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำลงเล็กน้อยในเฟสของ CPE ซึ่งอธิบายได้จากการเพิ่มขึ้นและการลดลงของอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา กับ NR และระหว่างซิลิกากับ CPE ตามลำดับ โดยอันตรกิริยาดังกล่าวส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาณซิลิกาที่กระจายตัวในแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมด้วย



รูปที่ 33 Damping factor ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-69 ต่างกัน

ตารางที่ 4 ค่า Glass transition temperature ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-69 ต่างกัน

Amount of Si-69 loading (phr)	Glass transition temperature ( $T_g$ )	
	$T_g$ of NR phase ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ of CPE phase ( $^{\circ}\text{C}$ )
0.0	-50.8	1.4
0.5	-49.2	1.5
2.0	-43.2	-0.4
4.0	-40.6	-1.4
6.0	-37.7	-1.6

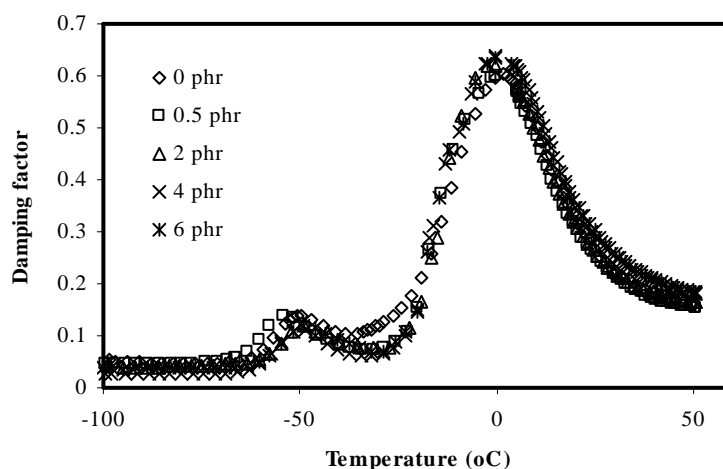
ตารางที่ 5 ปริมาณ (%) ของซิลิกาที่กระจายตัวในยางแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณสารควบไซเลนชนิด Si-69 ต่างกัน

Si-69 loading (phr)	Percentage of silica migrate to distribution in each phase of blends (%)	
	NR phase	CPE phase
0.0	41.44	58.55
0.5	41.78	58.21
2.0	43.95	56.04
4.0	44.32	55.67
6.0	44.93	55.06

เมื่อพิจารณาการกระจายตัวของซิลิกาในยางแต่ละเฟสดังแสดงในตารางที่ 5 พบว่า การเติมสารควบไซเลนชนิด Si-69 มีผลต่อการกระจายตัวของซิลิกาในยางแต่ละเฟสในระดับหนึ่ง กล่าวคือ เมื่อเพิ่มปริมาณ Si-69 ปริมาณของซิลิกาในเฟสของ CPE ลดลงพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของซิลิกาในเฟส NR ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่หมู่ Alkoxy ใน Si-69 เกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของซิลิกา ทำให้เกิดการลดลงของปริมาณของอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคซิลิกาที่ก่อให้เกิด Silica transient network และ อันตรกิริยาระหว่างอนุภาคซิลิกากับคลอรีนบน CPE (ซึ่งเรียกรวมทั้งหมดว่า Pseudo-crosslink)

ในกรณีของสารควบไซเลนชนิด Si-264 พบว่าผลการทดลองที่ได้มีแนวโน้มคล้ายคลึงกับในกรณีของ Si-69 โดยที่ Si-264 ดังแสดงในรูปที่ 34 และตารางที่ 6 พบว่าค่า  $T_g$  ของเฟส NR เกิดการเลื่อนสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย (ต่างจากในกรณีของ Si-69) และ  $T_g$  ของเฟส CPE ไม่มีการเปลี่ยนแปลง การเลื่อนของ  $T_g$  ไปเพียงเล็กน้อยนั้นคาดว่าเกิดจากการที่ Si-264 ไม่สามารถปลดปล่อยกำมะถัน

อิสระ (Free sulphur) ทำให้การเคลื่อนไหวของโมเลกุลในเฟส NR ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเทียบกับในกรณีของ Si-69 ที่ปลดปล่อยกำมะถันอิสระได้ ทำให้เกิดการเชื่อมโยงพันธะในเฟส NR ได้มาก ซึ่งส่งผลต่อการลดลงของการเคลื่อนไหวโมเลกุล (Molecular mobility) ในเฟส NR เป็นอย่างมาก



รูปที่ 34 Damping factor ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-264 ต่างกัน

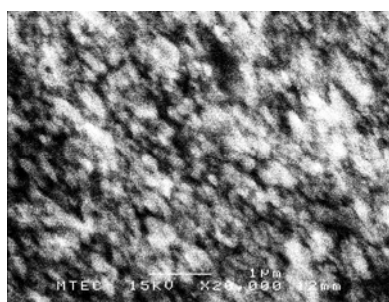
ตารางที่ 6 Glass transition temperature ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-264 ต่างกัน

Amount of Si-264 loading (phr)	Glass transition temperature ( $T_g$ )	
	$T_g$ of NR phase ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ of CPE phase ( $^{\circ}\text{C}$ )
0.0	-50.8	1.4
0.5	-54.4	1.4
2.0	-49.4	1.4
4.0	-48.9	1.4
6.0	-49.0	1.4

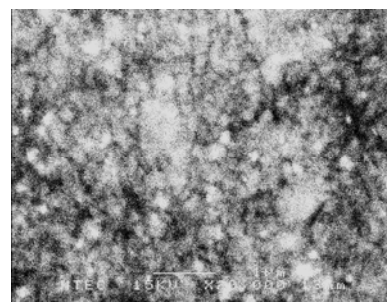
ในเรื่องของการกระจายตัวของซิลิกาในยางแต่ละเฟสของยางผสมที่เติม Si-264 ดังแสดงในตารางที่ 7 พบว่า ซิลิกาเกิดการกระจายตัวไปยังเฟส NR อย่างชัดเจนกว่ามากในกรณี Si-69 ที่ปริมาณสารคู่ควบไซเลนหนึ่งๆ คาดว่าเกิดจากการที่ Si-264 มี Wettability ที่สูงกว่า Si-69 เนื่องจากสารคู่ควบ Si-264 มีขนาดโครงสร้างที่เล็กกว่า ซึ่งหมายถึงการเกิด Deactivation บนหมู่ไซลานอลได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่า ทำให้ลดความเป็นขั้วของซิลิกาได้ดี จึงส่งผลมีการกระจายตัวเข้าไปในเฟสยาง NR ซึ่งเป็นยางชนิดไม่มีขั้วได้มากขึ้น จากสิ่งที่เกิดขึ้นดังกล่าวส่งผลให้เฟส NR มีความหนืดที่สูงทำให้ยากต่อการเกิด droplet break-up จึงทำให้มีขนาดของ Dispersed phase ที่ใหญ่ โดยถ้าพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณสารคู่ควบเท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 35 และ 36 พบว่า ระบบที่เติม Si-264 มีขนาดของ Phase size ที่ใหญ่กว่าของระบบ Si-69 ซึ่งสนับสนุนการที่ซิลิกาเข้าไปในเฟส NR ที่มากกว่าในระบบที่เติม Si-69

ตารางที่ 7 ปริมาณ (%) ของซิลิกาที่กระจายตัวในในยางแต่ละเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณสารคู่ควบไซเลนชนิด Si-264 ต่างกัน

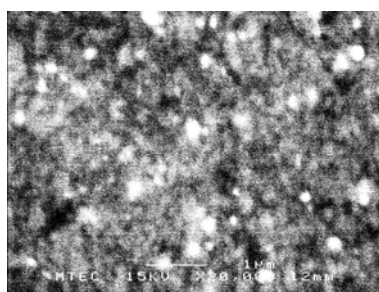
CPE/NR blends with Si-264 loading (phr)	Percentage of silica migrate to distribution in each phase of blends (%)	
	CPE phase	NR phase
0.0	58.55	41.44
0.5	58.07	41.62
2.0	49.10	50.89
4.0	42.73	57.26
6.0	46.41	53.58



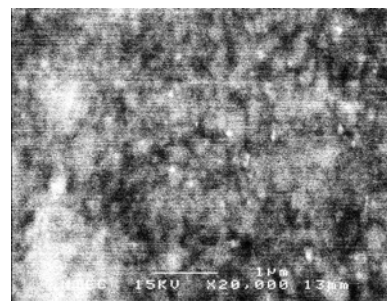
(a) Si-69 0 phr



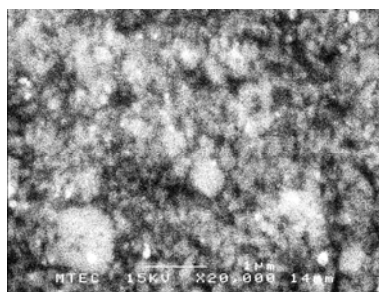
(b) Si-69 0.5 phr



(c) Si-69 2.0 phr



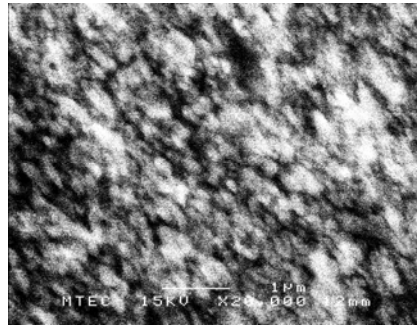
(d) Si-69 4.0 phr



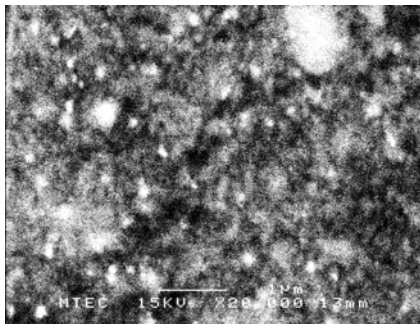
(e) Si-69 6.0 phr

รูปที่ 35 Scanning electron micrographs (x 20,000) ของพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ Si-69 ต่างกัน

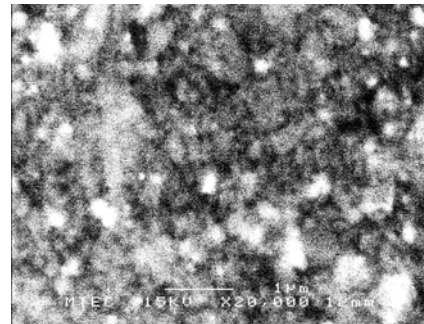




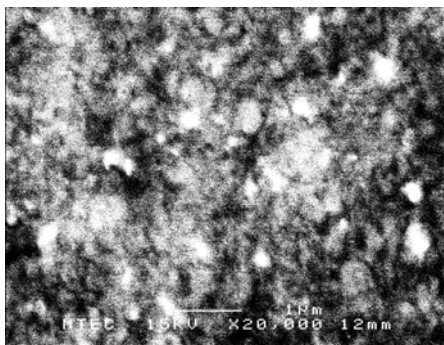
(a) Si-264 0 phr



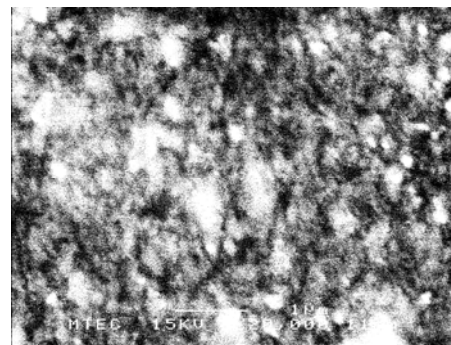
(b) Si-264 0.5 phr



(c) Si-264 2.0 phr



(d) Si-264 4.0 phr



(e) Si-264 6.0 phr

รูปที่ 36 Scanning electron micrographs (x 20,000) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Si-264 ต่างกัน

#### 4.6 การใช้ดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclay) ในพอลิเมอร์ผสม

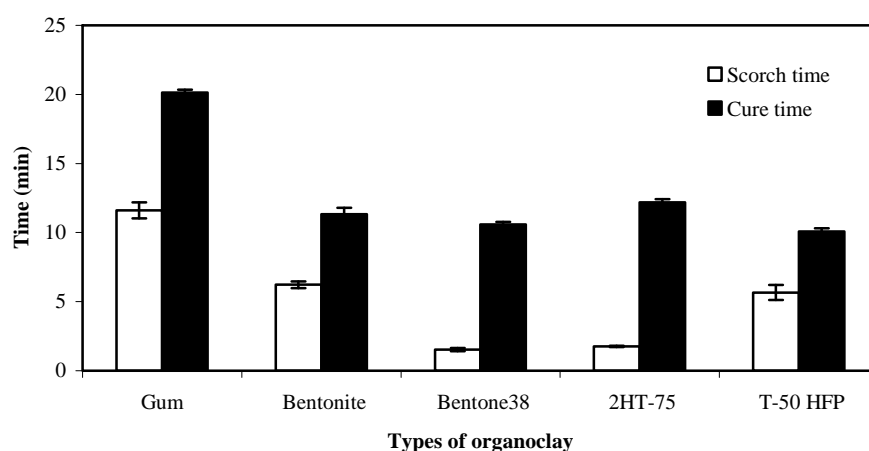
เนื่องจากเป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่า ดินขาวขนาดอนุภาคนาโนสามารถเสริมแรงพอลิเมอร์หลายชนิดได้อย่างมีประสิทธิภาพคล้ายคลึงกับกรณีของซิลิกา โดยใช้ปริมาณดินขาวดังกล่าวในปริมาณที่น้อยกว่า ทั้งนี้เนื่องจากแต่ละชั้นซิลิเกต (Silicate layer) ของดินขาวขนาดอนุภาคนาโนสามารถขยายออกให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เข้าแทรกอยู่ หรือที่เรียกว่าเกิดโครงสร้างแบบ Intercalation บางครั้งแต่ละชั้นของดินขาวดังกล่าวสามารถแตกออกจากกันได้อย่างเต็มที่เรียกว่าเกิดโครงสร้างแบบ Exfoliation ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการเสริมแรงได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นในงานวิจัยนี้ต้องการที่จะ

ศึกษาถึงประสิทธิภาพของการเสริมแรงพอลิเมอร์ผสมนี้ด้วยดินขาวอนุภาคนาโนเกรดต่างๆที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ (Organoclay) ต่างชนิดกัน โดยใช้ปริมาณดินขาวดังกล่าวคงที่ที่ 1 phr

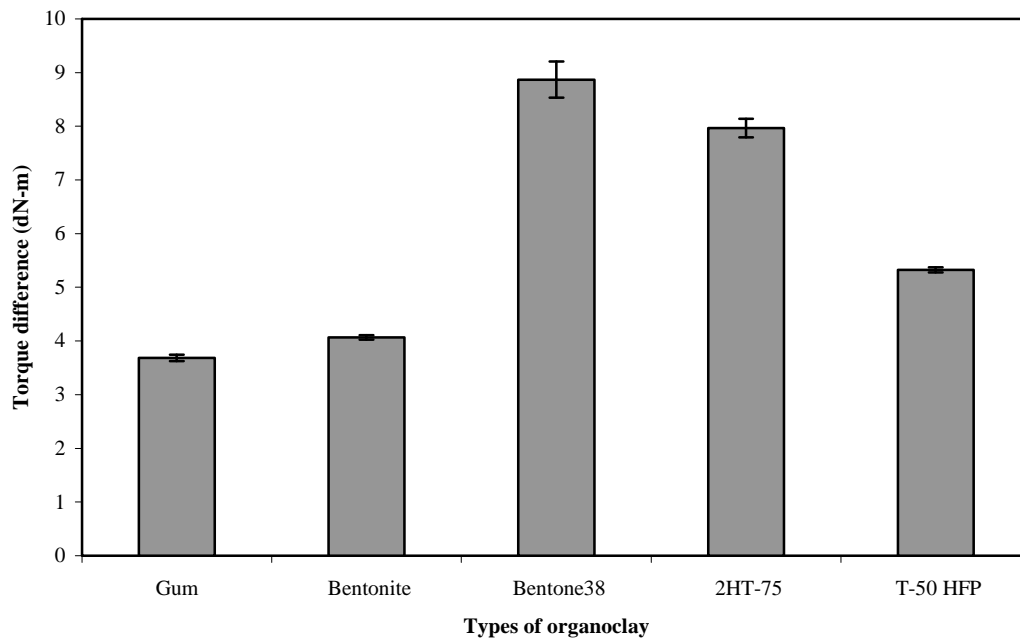
#### 4.6.1 พฤติกรรมการสุกตัว (Cure behaviour) ของพอลิเมอร์ผสม

รูปที่ 37 แสดงพฤติกรรมการสุกตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มีชนิดของ Organoclay ต่างกัน พบว่าการผสม Nanoclay ลงในพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมี Scorch time และ Optimum cure time ที่สั้นลงอย่างชัดเจน ซึ่งสามารถอธิบายได้จากความเป็นเบสของ Nanoclay (ค่า pH อยู่ระหว่าง 8-9) ที่ช่วยส่งเสริมประสิทธิภาพการเกิด Sulphur vulcanisation ผลของความเป็นเบสจะเห็นได้ชัดเจนขึ้นในกรณีของ Nanoclay ที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ (Organoclays) ซึ่งสารอินทรีย์เหล่านั้นมักอยู่ในรูปของเกลือแอมโมเนียม ซึ่งสามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยา Sulphur vulcanisation ได้เป็นอย่างดี

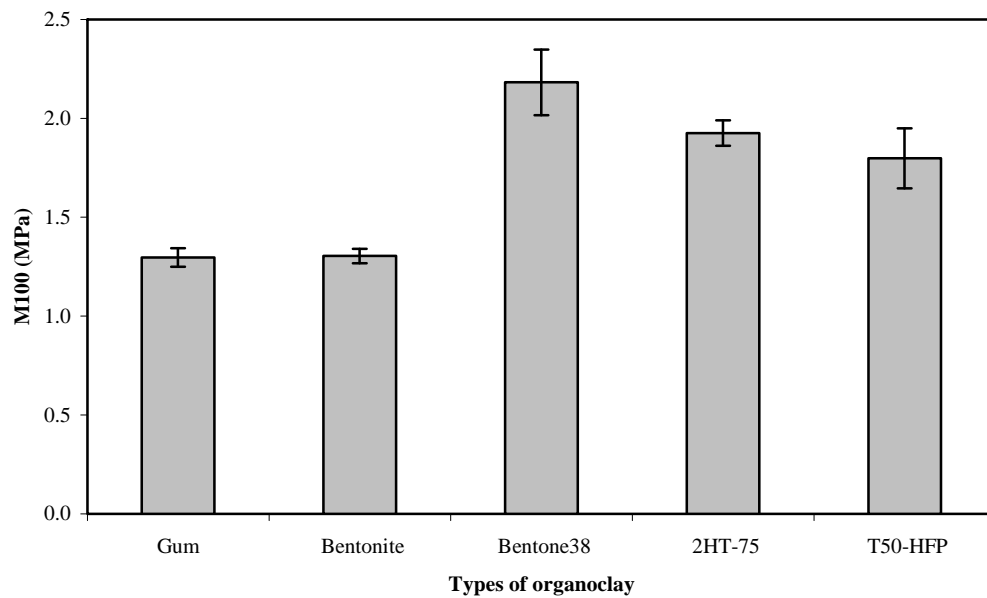
นอกจากนี้ การใช้ดินขาวขนาดอนุภาคนาโนยังส่งผลเป็นอย่างมากต่อความหนาแน่นพันธะข้าม (Crosslink density) ดังแสดงในรูปที่ 38 กล่าวคือ พอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวอนุภาคนาโนที่ไม่มีการปรับสภาพ (Bentonite) มีค่าความหนาแน่นพันธะข้ามสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติมดินขาวเพียงเล็กน้อย แต่ในกรณีของดินขาวที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ (Organoclays) พบว่าความหนาแน่นพันธะข้ามมีปริมาณสูงขึ้นอย่างชัดเจน โดยเฉพาะในกรณีของดินขาวชนิด Bentone38 ตามมาด้วยชนิด 2HT-75 และ T-50 HFP ตามลำดับ ซึ่งความแตกต่างของปริมาณพันธะข้ามนี้ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมเป็นอย่างมาก ดังแสดงในรูปที่ 39-40 กล่าวคือ พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณความหนาแน่นพันธะข้ามสูงจะมีค่ามอดูลัสและความทนต่อแรงดึงยืดขาดที่สูงด้วยเช่นกัน



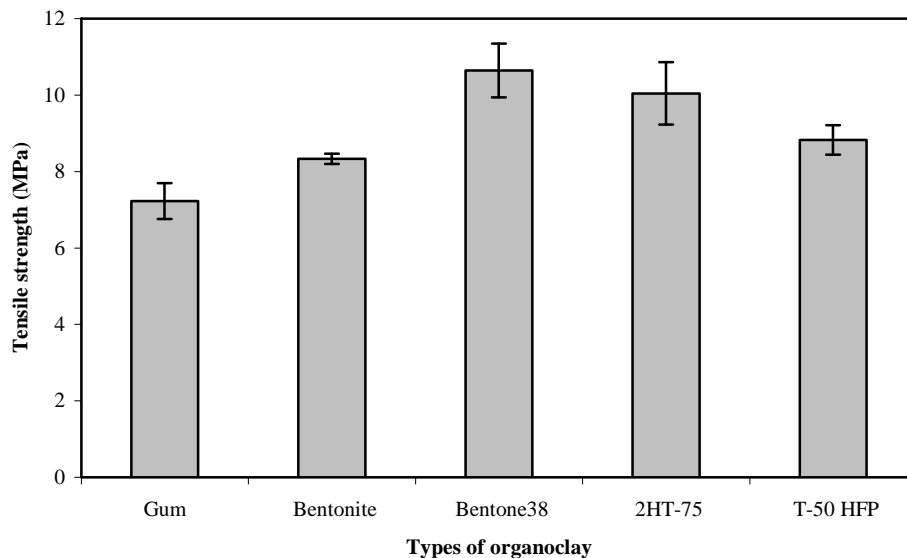
รูปที่ 37 Scorch time ( $t_{s2}$ ) และ cure time ( $t_{c90}$ ) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



รูปที่ 38 ความหนาแน่นพันธะข้าม (Crosslink density) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



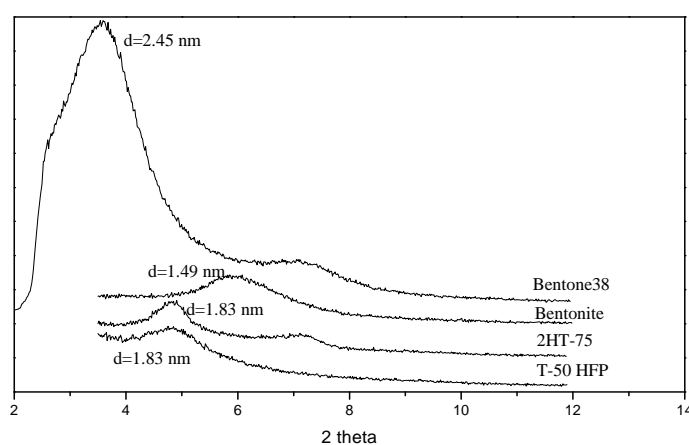
รูปที่ 39 มอดูลัสที่ระยะยืด 100% (M100) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



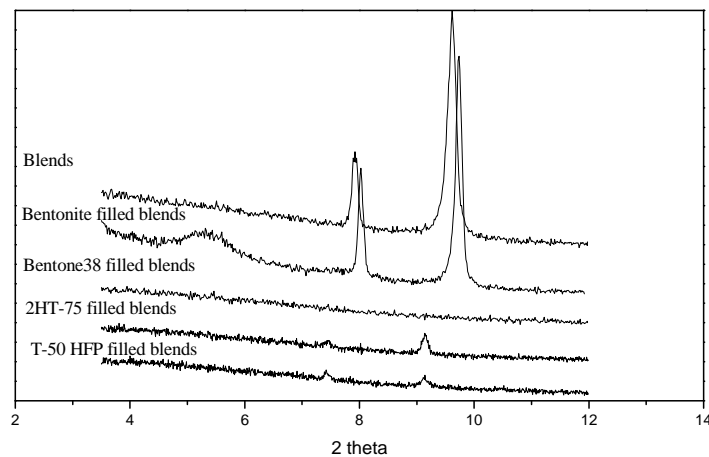
รูปที่ 40 ความทนต่อแรงดึงยืดขาด (Tensile strength) ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr

#### 4.6.2 โครงสร้างของดินขาวอนุภาคนาโน

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของ Nanoclay ภายหลังจากผสมเข้ากับพอลิเมอร์ผสม ดังแสดงในรูปที่ 41 พบว่าภายหลังจากผสมเข้ากับพอลิเมอร์ผสม ผล XRD patterns ของ Organoclay ทั้งหมดแสดงการเกิดโครงสร้างแบบ Exfoliation โดยปราศจากโครงสร้างแบบ Intercalation แต่ในกรณีของ Nanoclay ชนิด Bentonite ที่ไม่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ยังคงแสดงการเกิดโครงสร้างแบบ Interaction ซึ่งเป็นคำอธิบายส่วนหนึ่งของการที่ Nanoclay ชนิด Bentonite มีประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่ต่ำกว่า Organoclays ที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์



(a)

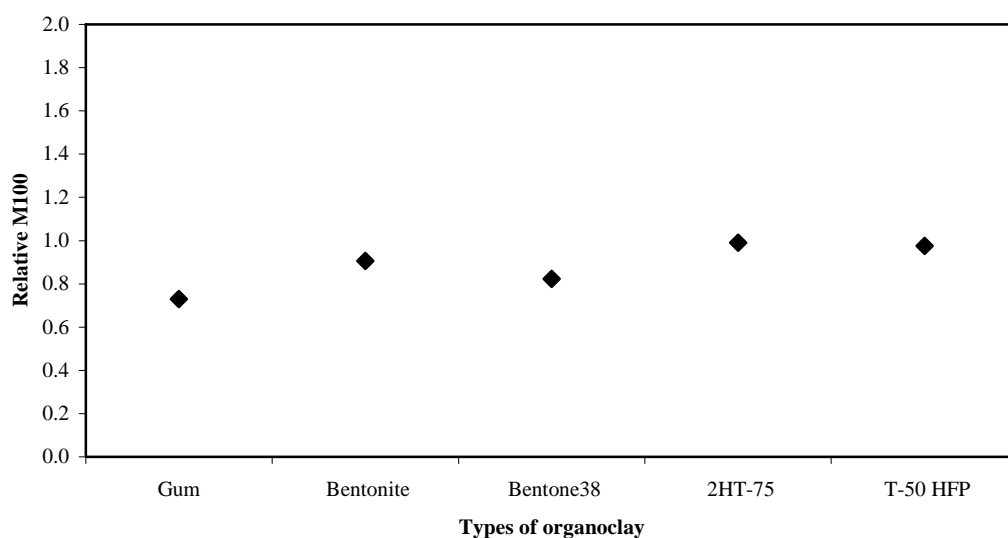


(b)

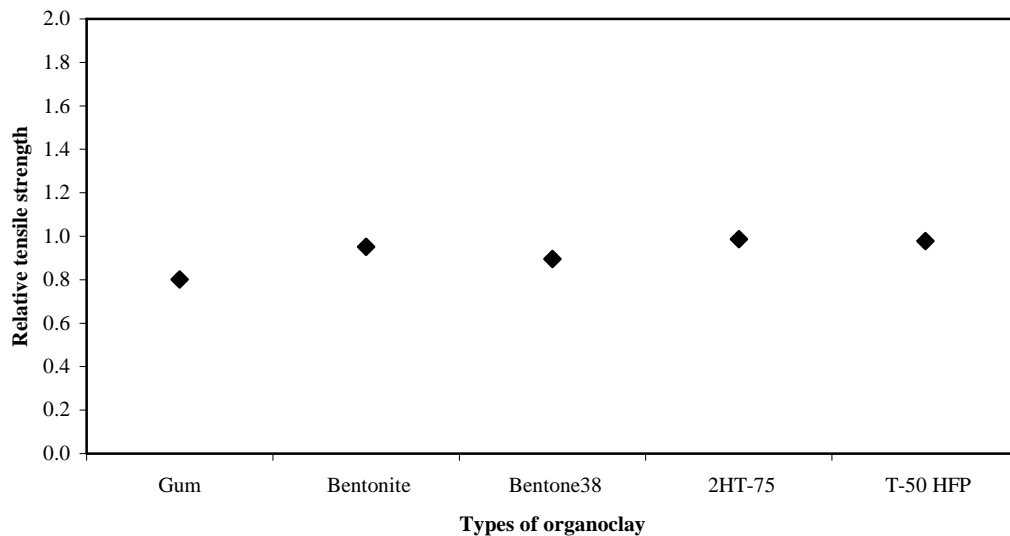
รูปที่ 41 XRD patterns of organoclay ก่อน (รูป a) และภายหลังการผสมเข้ากับ CPE/NR blends (รูป b)

#### 4.6.3 ความทนต่อน้ำมัน

รูปที่ 42 และ 43 แสดงค่า Relative M100 และ Relative tensile strength ซึ่งบ่งบอกถึงความสามารถในการทนต่อน้ำมันของพอลิเมอร์ผสม พบว่าค่าดังกล่าวทั้งคู่ไม่ขึ้นกับการปรับสภาพของ Nanoclay ด้วยสารอินทรีย์ หรือสามารถกล่าวได้ว่าความแตกต่างของโครงสร้าง Nanoclay ที่เกิดขึ้น ไม่ว่าจะเป็นแบบ Intercalation และ Exfoliation ต่างก็ให้ความทนน้ำมันของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



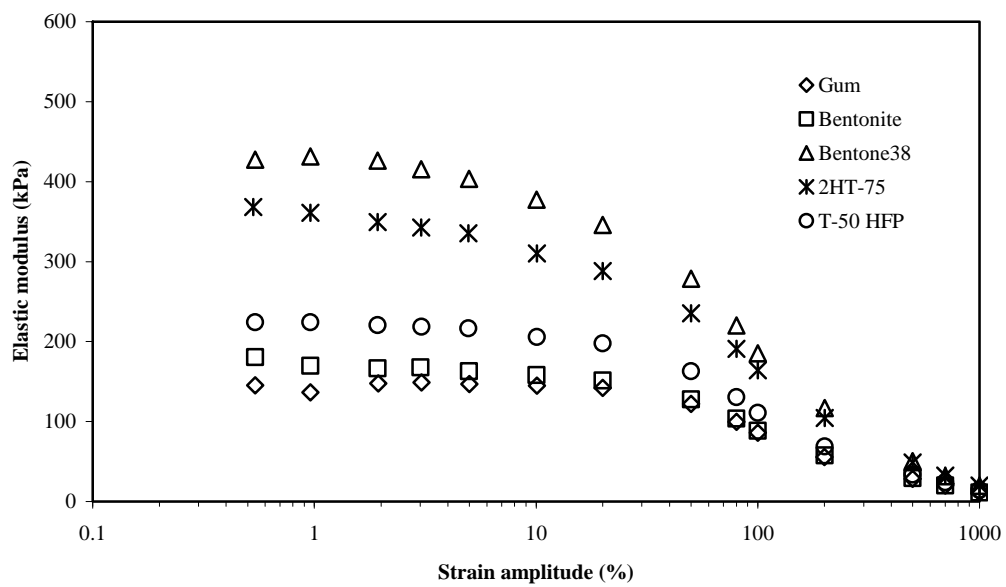
รูปที่ 42 ค่า Relative M100 ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



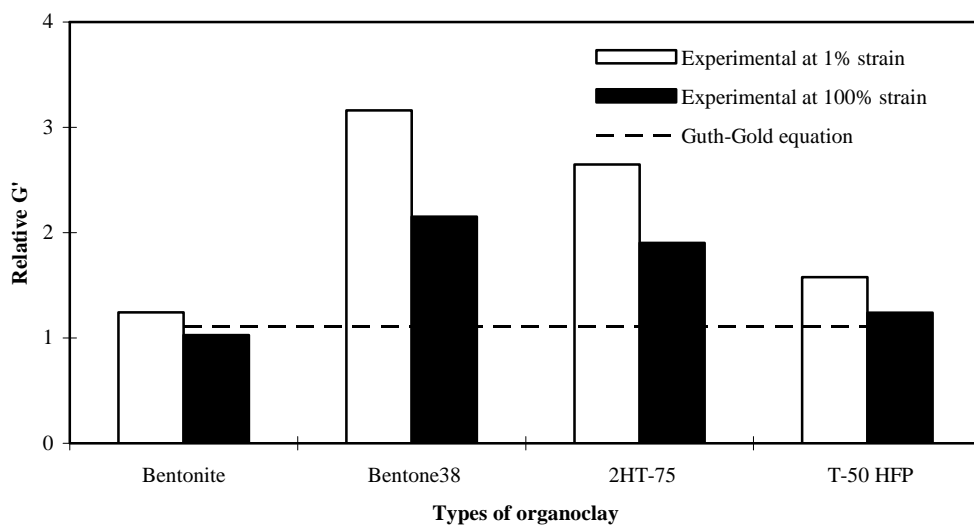
รูปที่ 43 ค่า Relative tensile strength ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr

#### 4.6.4 สมบัติหยุ่นหนืด (Viscoelastic properties)

รูปที่ 44 แสดงให้เห็นว่าค่า Elastic modulus ( $G'$ ) ที่ Strain ต่ำ ของพอลิเมอร์ผสมขึ้นกับชนิดของ Organoclays อย่างชัดเจน กล่าวคือ ในกรณีของ Organoclay ชนิด Bentone38 ให้ค่า  $G'$  สูงที่สุด ตามมาด้วย Organoclay ชนิด 2HT-75 ทั้งนี้คาดว่าเกิดจากการที่ทั้งคู่มีการโครงสร้างแบบ Exfoliation ที่สมบูรณ์ส่งผลให้มีปริมาณ Silicate layers ในปริมาณที่มากทำให้สามารถเกิดเป็น Filler network ในปริมาณที่สูง ในทางตรงกันข้าม Nanoclay ชนิด Bentonite ที่ไม่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์มีค่า  $G'$  ใกล้เคียงกับในกรณีของ Unfilled system ซึ่งอธิบายได้จากการที่เกิดมีปริมาณโครงสร้างแบบ Exfoliation ที่น้อยมากจนไม่สามารถเกิดเป็น Filler network นอกจากนี้เมื่อทำการเพิ่ม Strain จาก 1% ไปเป็น 100 % ดังแสดงในรูปที่ 45 พบว่าค่า Relative modulus ในกรณีของ Organoclays ชนิด Bentone38 และ 2HT-75 แม้ว่ามีค่าลดลงบ้าง แต่ยังคงมีค่าสูงกว่าค่าที่คำนวณได้จากสมการ Guth-Gold ซึ่งบ่งบอกว่าการเสริมแรงที่เกิดขึ้นจาก Organoclays ทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดจากทั้ง Physical และ Chemical interaction ในทางตรงกันข้าม Organoclay ชนิด T-50 HFP ภายหลังการเกิด Deformation ที่ 100% Strain พบว่ามีค่าเข้าสู่ค่าที่คำนวณได้จากสมการ Guth-Gold ซึ่งบ่งบอกถึงการเสริมแรงที่เกิดจาก Physical interaction เป็นหลัก



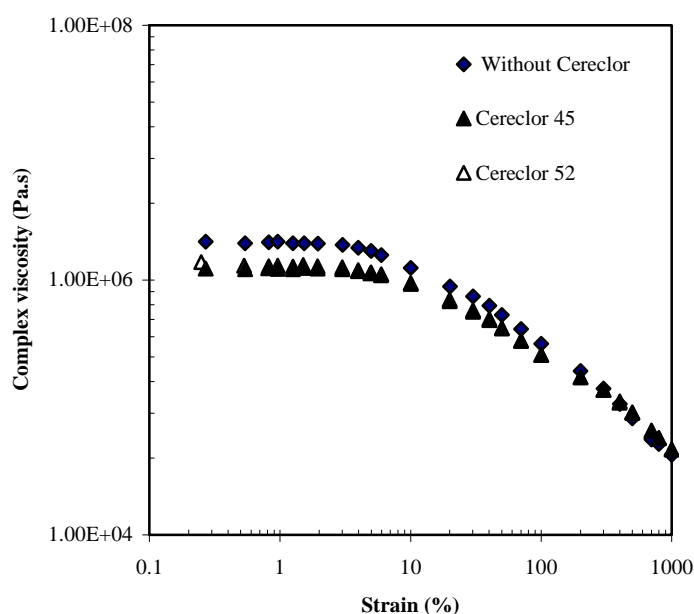
รูปที่ 44 ค่า Elastic modulus ( $G'$ ) ที่ % Strain ต่างกันของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr



รูปที่ 45 ค่า Relative elastic modulus ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclays) ชนิดต่างๆในปริมาณ 10 phr ภายใต้ 1 และ 100% Strain เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณจาก Guth-Gold equation (เส้นประ)

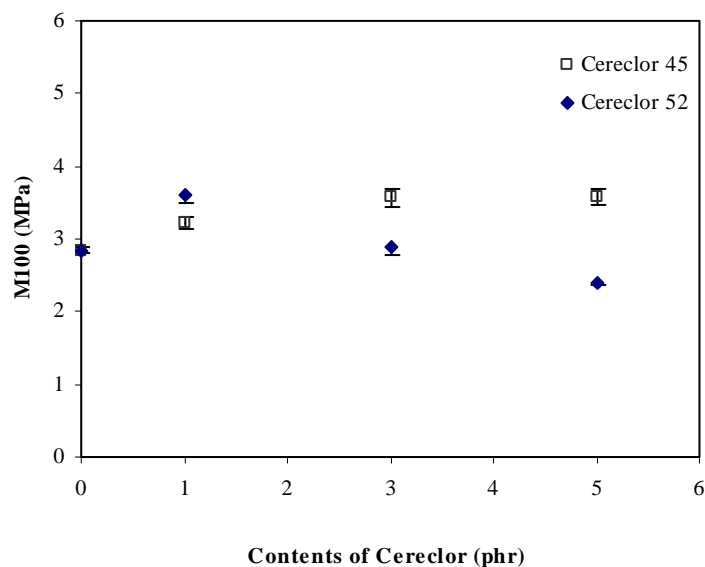
#### 4.7. ศึกษาผลของสารช่วยการผสม (Processing aids) ที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม

ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาสูงนั้น แม้ว่าจะให้สมบัติเชิงกลที่ดีแต่ก็มีผลเสียในแง่ของความหนืดที่สูงตามมา ซึ่งอาจเป็นปัญหาต่อกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์ผสมระบบนี้ โดยเฉพาะในกระบวนการผลิตแบบอัดรีดผ่านหัวตาย (Extrusion) เพราะอาจส่งผลต่อการเกิดยางตายในกระบอก (Barrel) ได้ ดังนั้นการทดลองส่วนนี้จึงเป็นการทดลองเพื่อศึกษาว่าระหว่างสารช่วยผสมสองชนิดซึ่งเป็นสารประเภท Chlorinated paraffin wax ที่มีความแตกต่างกันในเรื่องของปริมาณคลอรีนในโมเลกุล สารช่วยผสมตัวใดสามารถลดความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณซิลิกาสูงได้มีประสิทธิภาพมากกว่ากัน โดยส่งผลเสียที่ตามมาในแง่สมบัติเชิงกลที่น้อยที่สุด ซึ่งผลการทดลองที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 46 แสดงให้เห็นว่าทั้ง Cereclor 45 และ Cereclor 52 ส่งผลไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญต่อความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาผสมอยู่ในปริมาณสูง อย่างไรก็ตาม ถ้าพิจารณาในแง่ของมอดูลัสและความแข็งแรงต่อการดึงยืดพบว่า Cereclor 45 สามารถคงค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมไว้ได้แม้ในกรณีที่เติมในปริมาณที่สูงถึง 5 phr ซึ่งเหนือกว่าการใช้ Cereclor 52 ดังแสดงในรูปที่ 47 ในทางตรงกันข้าม ในแง่ของค่าความแข็งแรงต่อการดึงยืดพบว่า Cereclor 52 กลับสามารถคงค่าความแข็งแรงไว้ได้แม้ที่ปริมาณ Cereclor ที่สูง ดังแสดงในรูปที่ 48

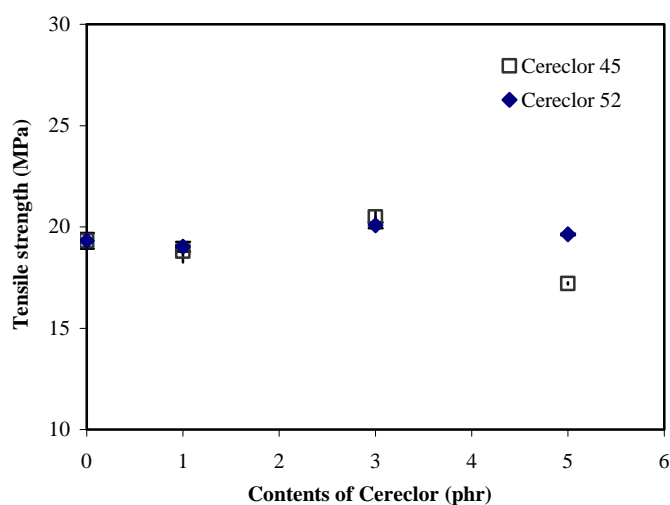


รูปที่ 46 Complex viscosity ของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบอยู่ 50 phr และใช้ Cereclor 45 และ 52 ในปริมาณ 5 phr





รูปที่ 47 Modulus at 100% elongation ของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบอยู่ในปริมาณ 50 phr และใช้ Cereclor 45 และ 52 ในปริมาณ 5 phr

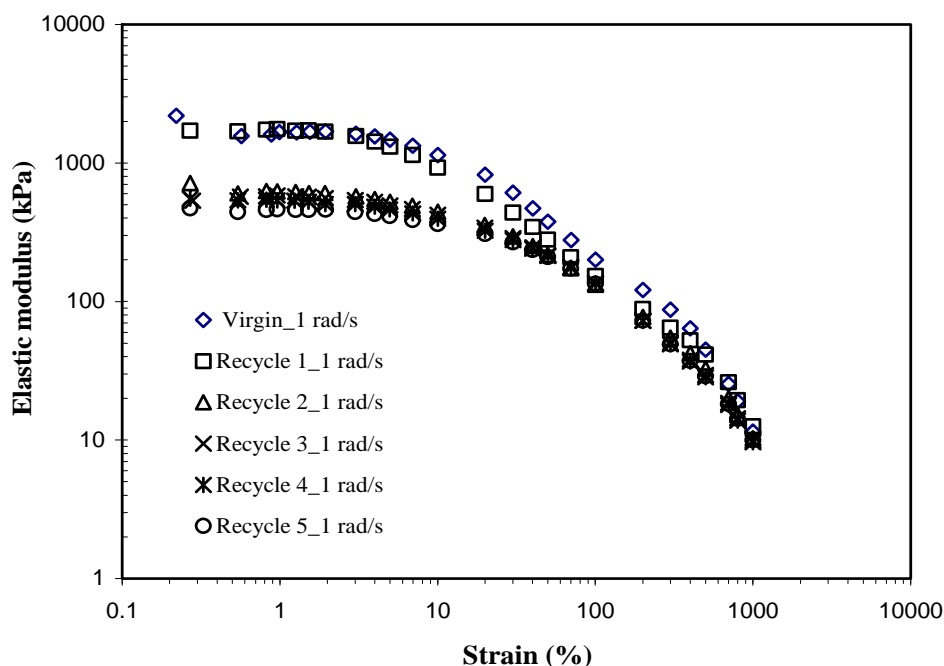


รูปที่ 48 Tensile strength ของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบอยู่ในปริมาณ 50 phr และใช้ Cereclor 45 และ 52 ในปริมาณ 5 phr

#### 4.8. การนำพอลิเมอร์ผสมกลับมาใช้ใหม่ (Recycle)

การทดลองในส่วนนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะทำการ Recycle พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมขึ้นโดยมีปริมาณของซิลิกาที่สูงถึง 50 phr เป็นส่วนประกอบ เพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิตผลิตภัณฑ์และอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม โดยพิจารณาถึงค่าอิลาสติกมอดูลัส (Elastic modulus) ที่เปลี่ยนไปหลังการทำ Recycle (เนื่องจากอิลาสติกมอดูลัสสามารถชี้บ่งถึงการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุลพอลิเมอร์ได้) ผลการทดลอง

ดังแสดงในรูปที่ 49 แสดงให้เห็นว่าในการทำ Recycle ครั้งแรก ส่งผลน้อยมากต่อค่า มอดูลัสของพอลิเมอร์ผสม แต่เมื่อทำการ Recycle เป็นครั้งที่สอง พบว่าค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมลดลงจากการทำ Recycle ครั้งแรกอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการ Recycle ต่อเป็นครั้งที่สามถึงครั้งที่ห้า พบว่าค่าของ Elastic modulus มีค่าเกาะกลุ่มกับผลของพอลิเมอร์ผสมที่ทำการ Recycle เป็นครั้งที่สอง



รูปที่ 49 Elastic modulus ของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาเป็นส่วนประกอบอยู่ 50 phr และทำการ Recycle ด้วยจำนวนครั้งที่ต่างกัน

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาที่มุ่งเน้นถึงการเข้าใจในการเสริมแรงของสารตัวเติมประเภท Non-black filler ในพอลิเมอร์ผสมของคลอรีนเตทพอลิเอธิลีนกับยางธรรมชาติในสัดส่วน 80 ต่อ 20 โดยปรับเปลี่ยนชนิดและปริมาณสารตัวเติม สารคู่ควบไซเลน นอกจากนี้ยังศึกษาเรื่องของการนำกลับมาใช้ใหม่ของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้นี้ ผลการทดลองที่ได้สามารถสรุปได้ดังนี้

1. ซิลิกาที่เติมลงในพอลิเมอร์ผสมส่งผลเป็นอย่างมากต่อพฤติกรรมการสุกตัว (Cure behaviour) โดยส่งเสริมการสุกตัวของเฟสยางธรรมชาติ (Cure promotion phenomenon) อันเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาที่สูงระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (Silanol group) บนผิวของซิลิกา กับคลอรีนบนโมเลกุลของ CPE ทำให้การดูดซับตัวเร่งบนพื้นผิวของซิลิกาลดลง ในส่วนของดินขาวพบว่าผลของดินขาวต่อพฤติกรรมการสุกตัวในลักษณะคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกา แต่ปริมาณ

(Magnitude) การเกิด Cure promotion phenomenon น้อยกว่าในกรณีของซิลิกาอย่างเห็นได้ชัด คาดว่าเกิดจากการที่ดินขาวมีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) คล้ายกับในกรณีซิลิกาทำให้เกิดการดูดซับตัวเร่งบนพื้นผิวลดลงได้

2. การเสริมแรงที่เกิดขึ้นจากการเติมในระบบพอลิเมอร์ผสมนี้ เป็นการเสริมแรงที่เกิดจากการเกิด Tridimensional transient network ระหว่างส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าออสติกมอดูลัสที่สูงมาก ในขณะที่ค่า Damping factor มีค่าต่ำ โดยเฉพาะที่ค่าความเครียดต่ำ เราจึงเรียก Network ที่เกิดขึ้นนี้ว่า Pseudo-crosslink ซึ่งกลไกการเสริมแรงดังกล่าวสามารถยืนยันได้จากการใช้สารคู่ควบไซเลนเพื่อ Deactivation หมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของซิลิกา ในส่วนของดินขาวพบว่าการเสริมแรงเกิดขึ้นน้อยมาก โดยค่ามอดูลัสที่เพิ่มขึ้นเกิดจากผลของ Hydrodynamic effect เป็นหลัก

3. เมื่อมีการเติมซิลิกาที่เติมลงในพอลิเมอร์ผสมในปริมาณเล็กน้อย ซิลิกาดังกล่าวกระจายตัวอยู่ในเฟสของ CPE และ NR ในปริมาณที่ไม่แตกต่างกันชัดเจน จากนั้นเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ปริมาณของซิลิกาในเฟสของ CPE มีค่าสูงขึ้นกว่าในเฟส NR โดยคาดว่าเกิดจากอันตรกิริยาที่สูงระหว่างหมู่ Silanol group ของซิลิกากับคลอรีนใน CPE ซึ่งการกระจายตัวของซิลิกา ดังกล่าวนี้นำไปสู่ผลต่อมอดูลัสของพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้แล้วการที่ซิลิกาเข้าไปในเฟสของ CPE ที่ปริมาณซิลิกาสูง ยังส่งผลดีในแง่การเกิดการแตกตัวของเฟส NR นั้นหมายถึงความเข้ากันได้ของระบบที่ดีขึ้นเมื่อมีการเติมซิลิกาเข้าไปในพอลิเมอร์ผสมระบบนี้ การเติมสารคู่ควบไซเลนมีผลต่อการกระจายตัวของซิลิกาในยางแต่ละเฟสในระดับหนึ่ง กล่าวคือเมื่อเพิ่มปริมาณสารคู่ควบไซเลนจะส่งผลให้ปริมาณของซิลิกาในเฟสของ CPE ลดลงพร้อมกับการเพิ่มขึ้นของซิลิกาในเฟส NR โดยสารคู่ควบไซเลนชนิด Si-264 ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวดังกล่าวชัดเจนกว่าสารคู่ควบไซเลนชนิด Si-69

4. การเติมดินขาวชนิดขนาดอนุภาคนาโน (Nanoclay) ลงในพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมี Scorch time และ Optimum cure time ที่สั้นลงอย่างชัดเจน เนื่องจากความเป็นเบสของ Nanoclay ดังกล่าว นอกจากนี้การใช้ดินขาวขนาดอนุภาคนาโนยังส่งผลเป็นอย่างมากต่อความหนาแน่นพันธะข้าม (Crosslink density) โดยพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมดินขาวอนุภาคนาโนที่ไม่มีการปรับสภาพ (Bentonite) มีค่าความหนาแน่นพันธะข้ามสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติมดินขาวเพียงเล็กน้อย แต่ในกรณีของดินขาวที่มีการปรับสภาพด้วยสารอินทรีย์ (Organoclays) พบว่าความหนาแน่นพันธะข้ามมีปริมาณสูงขึ้นอย่างชัดเจน โดยเฉพาะในกรณีของดินขาวชนิด Bentone38 ตามมาด้วยชนิด 2HT-75 และ T-50 HFP ตามลำดับ ซึ่งความแตกต่างของปริมาณพันธะข้ามนี้ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมเป็นอย่างมาก การเสริมแรงของ Nanoclays ในพอลิเมอร์ผสมขึ้นกับชนิดของ Organoclays อย่างชัดเจน โดย Organoclay ชนิด Bentone38 ให้การเสริมแรงมีประสิทธิภาพสูงที่สุดโดยเฉพาะที่ภายใต้ความเครียดต่ำ รองลงมาคือ Organoclay ชนิด 2HT-75 ซึ่งการเสริมแรงที่เกิดขึ้นจาก Organoclays ทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดจากทั้ง Physical และ Chemical interaction ในทางตรงกันข้าม Organoclay ชนิด T-50 HFP ให้การเสริมแรงที่เกิดจาก Physical interaction เป็นหลัก

5. การใช้สารช่วยกระบวนการผลิต (Processing aids) ทั้งชนิด Cereclor 45 และ Cereclor 52 ที่มีปริมาณคลอรีนต่างกัน ส่งผลไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญต่อความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่มีซิลิกาผสมอยู่ในปริมาณสูง อย่างไรก็ตาม ถ้าพิจารณาในแง่ของมอดูลัสและความแข็งแรงต่อการดึงยืดพบว่า Cereclor 45 สามารถคงค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมไว้ได้แม้ในกรณีที่เติมในปริมาณที่สูงถึง 5 phr ซึ่งเหนือกว่าการใช้ Cereclor 52 ในทางตรงกันข้าม Cereclor 52 กลับสามารถคงค่าความแข็งแรงต่อการดึงยืดไว้ได้ดีกว่าที่ปริมาณ Cereclor ที่สูง

6. การ Recycle พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมขึ้นโดยมีปริมาณของซิลิกาที่สูงถึง 50 phr สามารถทำได้ โดยที่การทำ Recycle ครั้งแรกส่งผลน้อยมากต่อค่าอีลาสติคมอดูลัส (Elastic modulus) ของพอลิเมอร์ผสม แต่เมื่อทำการ Recycle เป็นครั้งที่สอง พบว่าค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมลดลงจากการทำ Recycle ครั้งแรกอย่างมีนัยสำคัญ อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการ Recycle ต่อเป็นครั้งที่สามถึงครั้งที่ห้า พบว่าค่ามอดูลัสมีค่าเกาะกลุ่มกับผลของพอลิเมอร์ผสมที่ทำการ Recycle เป็นครั้งที่สอง

## เอกสารอ้างอิง

1. P. K. Freakley and C. Sirisinha, The Influence of State-of-Mix on the Extrudate Swell of a Carbon Black Filled Styrene-Butadiene Rubber Compound, *Journal of Applied Polymer Science*, **65**, 305-315, 1997.
2. C. Sirisinha and W. Sittichokchuchai, A Study of Relationships between State-of-mix, Rheological properties, dynamic properties and bound rubber content, *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 1542-1548, 2000.
3. N. Phewthongin, P. Sae-oui and C. Sirisinha, A study of rheological properties in sulphur vulcanised CPE/NR blends, *Polymer Testing*, **24**, 227-233, 2005.
4. C. Sirisinha, J. Thunyarittikorn and S. Yartpakdee, A study of carbon black distribution in BR/NBR blends, based on damping properties: Effect of some grades of carbon black Plastics, *Rubber and Composites Processing and Applications*, **27**, 373-375, 1998.
5. C. Sirisinha and N. Prayoonchatphan, A study of carbon black distribution and properties in BR/NBR blends: roles of commercial homogeniser and slipping agent, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **40**, 577-592, 2001.
6. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan and K. Hatthapanit, Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in the conventional vulcanization system, *Polymer Testing*, **23**, 871-879, 2004.

7. C. Sirisinha, P. Sae-oui and S. Pattanawanidchai, Rheological properties, oil and thermal resistance in sulfur-cured CPE/NR blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **93**, 1129-1135, 2004.

## Output จากโครงการวิจัย

### 1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

ผลของงานวิจัยได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ จำนวน 4 เรื่อง ดังมีรายละเอียดดังนี้

1. N. Phewthongin, P. Sae-oui and **C. Sirisinha**, Comparison of viscoelastic behaviour in silica filled cured and uncured CPE/NR blends with various mixing time, *Applied Rheology*, **16**, 182-189, 2006.
2. P. Phewphong, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, Mechanism of silica reinforcement in CPE/NR blends by the use of rheological approaches, *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, 2638-2645, 2007.
3. P. Phewphong, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, The use of dynamic mechanical thermal analysis technique for determining an uneven distribution of precipitated silica in CPE/NR blends, *Polymer Testing* (in press).
4. P. Prasopnatra, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, Rheological properties in recycled CPE/NR blends vulcanised by sulphur, *Journal of Applied Polymer Science* (accepted with minor correction)
5. P. Wongwitthayakool, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, Rheological properties of chlorinated polyethylene blended with low-cost grade natural rubber, *International Polymer Processing* (accepted with revision)

นอกจากนี้กำลังอยู่ในระหว่างจัดเตรียมข้อมูลเพื่อ Submit ในวารสาร *Polymer Composites* หรือ *Journal of Applied Polymer Science* จำนวน 1 เรื่อง

### 2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

ความรู้และความเข้าใจที่ได้รับจากงานวิจัยนี้ ได้นำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ในภาคอุตสาหกรรม กล่าวคือ ใช้เป็นข้อมูลเพื่อประยุกต์ใช้ในการผลิตลูกกลิ้งอุตสาหกรรม ของทางบริษัทอุตสาหกรรม ลูกกลิ้งไทย จำกัด

ในเชิงวิชาการ ผู้วิจัยได้นำความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยนี้ไปเป็นข้อมูลเพื่อใช้ในการเรียนการสอน และโครงการวิจัยนี้ได้ผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโทจำนวน 4 คน (มีอีก 1 คนที่กำลังจะจบในภาคต้นของปีการศึกษา 2551 นี้)

**ภาคผนวก**  
**ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ**

## เรื่องที่ 1

N. Phewthongin, P. Sae-oui and **C. Sirisinha**, Comparison of viscoelastic behaviour in silica filled cured and uncured CPE/NR blends with various mixing time, *Applied Rheology*, **16**, 182-189, 2006.

## COMPARISON OF VISCOELASTIC BEHAVIOUR IN SILICA FILLED CURED AND UNCURED CPE/NR BLENDS WITH VARIOUS MIXING TIME

NILOBON PHEWTHONGIN<sup>1</sup>, PONGDHORN SAEUI<sup>2</sup>, CHAKRIT SIRISINHA<sup>\*1,3</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Bangkok 10400, Thailand

<sup>2</sup> National Metal and Materials Technology Center, 114 Thailand Science Park Paholyothin Road, Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

<sup>3</sup> Rubber Research Unit, Faculty of Science, Mahidol University, Salaya Campus, Phutthamonthon 4 Road, Salaya, Nakhon Pathom 73170, Thailand

\* e-mail: sccsr@mahidol.ac.th

Fax: x662.441.2816 (ext 1115)

Received: 6.1.2006, Final version: 30.5.2006

### ABSTRACT:

Blends of 30-phr silica filled elastomeric chlorinated polyethylene (CPE) and natural rubber (NR) at the blend composition ratio of 80/20 CPE/NR were prepared with various mixing time from 120 to 600 s. Viscoelastic behaviours of cured and uncured blends were determined using two rheometers with different shear modes, i.e., the oscillatory rheometer (Rubber Process Analyser, RPA2000) and the rate-controlled capillary rheometer (Goettfert Rheotester 2000). Results obtained reveal that the viscoelastic behaviour of blends is influenced by the formation of silica transient network, particularly in cured blends. Mixing time affects viscoelastic properties of vulcanised blends to some extent which is due probably to the high extent of thermal degradation, but plays no significant role in viscoelastic properties of unvulcanised blends. The superimposition of oscillatory and steady shear results is possible when the elastic component is eliminated from the results.

### ZUSAMMENFASSUNG:

Blends aus mit Silika (30phr) gefülltem, elastomerem und chloriertem Polyethylen und natürlichem Gummi (NR) bei einer Blendzusammensetzung von 80/20 CPE/NR wurden bei verschiedenen Mischzeiten zwischen 120 und 600 s hergestellt. Das viskoelastische Verhalten der unvernetzten und vernetzten Blends wurde mit Hilfe von zwei Rheometern in unterschiedlichen Schermoden bestimmt, d. h. einem Oszillationsrheometer (Rubber Process Analyser RPA 2000) und einem scherraten-kontrollierten Kapillarrheometer (Goettfert Rheotester 2000). Die Resultate verdeutlichen, dass das rheologische Verhalten der Blends durch die Bildung eines transienten Silikanetzwerkes beeinflusst wird, insbesondere in den vernetzten Blends. Die Mischzeit beeinflusst bis zu einem Grad die viskoelastischen Eigenschaften der vulkanisierten Blends, der möglicherweise zu einem hohem Mass aus der thermischen Degradation resultiert. Dagegen spielt die Mischzeit keine signifikante Rolle bei den viskoelastischen Eigenschaften der nichtvulkanisierten Blends. Die Superposition der oszillatorischen und stationären Scherergebnisse ist möglich, wenn der elastische Anteil von den Ergebnissen eliminiert wird.

### RÉSUMÉ:

Des mélanges de caoutchouc naturel (NR) avec du polyéthylène chloré (CPE) renforcé par de la silice 30-phr ont été préparés pour un ratio de composition de 80/20 CPE/NR en variant le temps de mélange entre 120 et 600 s. Les comportements viscoélastiques des mélanges réticulés et non réticulés ont été déterminés en utilisant deux rhéomètres avec deux modes de cisaillement, c-à-d, le rhéomètre oscillatoire (Rubber Process Analyser, RPA2000) et le rhéomètre capillaire à vitesse contrôlée (Goettfert Rheotester 2000). Les résultats obtenus révèlent que le comportement viscoélastique des mélanges est influencé par la formation d'un réseau transitoire de silice, particulièrement dans les mélanges réticulés. Le temps de mélange affecte significativement les propriétés viscoélastiques des mélanges vulcanisés, ce qui est probablement dû au grand degré de dégradation thermique, tandis qu'il ne joue pas de rôle significatif pour les propriétés viscoélastiques des mélanges non vulcanisés. La superposition des résultats oscillatoires et de cisaillement en régime établi est possible quand la composante élastique est éliminée des résultats.

**KEY WORDS:** Viscoelastic properties, rheology, chlorinated polyethylene, natural rubber, silica

© Appl. Rheol. 16 (2006) 182–189

182

Applied Rheology  
Volume 16 · Issue 4



## 1 INTRODUCTION

Rheological behaviour of polymers is one of important factors affecting processability and properties of final products. It has been reported that flow behaviour of polymer melts depends strongly on polymer nature [1 - 7], flow geometry [8-10], and processing conditions [1 - 3, 11], such as temperature, shear rate or frequency and compounding ingredients including reinforcing filler [12 - 13].

Chlorinated polyethylene (CPE) is widely known for its high oil and weathering resistances which are attributed mainly to the saturated structure and the presence of chlorine atoms on the molecular backbone. According to the published work, CPE has been blended with various polymers including polyvinyl chloride (PVC) [14 - 17], styrene-acrylonitrile (SAN) [18, 19] and polyurethane (PU) [20, 21] in order to achieve desired properties. Compared to natural rubber (NR), CPE is more expensive and therefore blending CPE with NR is applicable for reducing a production cost of final products requiring CPE properties. Referred to our previous work [22 - 24], it has been reported that a certain amount of CPE could be substituted by NR, giving similar tensile properties to neat CPE, depending on curing systems used for vulcanising NR phase in blends. In addition, in terms of rheological properties, there are numerous published work reporting a usefulness of rheology as a tool for characterising polymer blends [12, 13, 25, 26]. It has been found that without vulcanisation of NR phase in CPE/NR blends, elastic modulus of the blends depends strongly on test frequency, due mainly to the viscous response. By contrast, after curing of NR phase in blends, the blends with NR as a matrix demonstrate dominantly the time-independent elastic modulus while those with CPE as a matrix still reveal the time-dependent elastic modulus to some extent depending on NR composition ratio [12]. Recently, a clear evidence of reinforcing effect provided by precipitated silica in CPE/NR blends has been reported which is explained by a strong interaction between chlorine atoms of CPE and silanol functional groups of silica associated with the formation of silica transient network [13, 26]. Therefore, the present work aims to extend the previous investigation [12, 13] by focusing on the rheological properties of CPE/NR blends with various mixing time. Also, the influence of curing the NR phase in blends on viscoelasticity will be discussed.

Materials	Manufacturer/Supplier	Amount (phr <sup>a</sup> )	% weight	Remarks
Chlorinated polyethylene (CPE, Tyrin702P)	DuPont Dow Elastomer Co. (USA)	80	56.34	Raw polymer
Natural rubber (NR, STR5)	Union Rubber Products Co. (Thailand)	20	14.08	Raw polymer
Precipitated silica (HiSil233)	PPG-Siam Silica Co. (Thailand)	30	21.13	Reinforcing filler
Magnesium oxide (Starmag #150)	Siam Chemicals Public Co. (Thailand)	5	3.52	Acid receptor
Santoflex 6-PPD <sup>b</sup>	Flexsys Co. (USA)	4	2.82	Antioxidant
Sulphur (Starmag #150)	Siam Chemicals Public Co. (Thailand)	2	1.41	Curatives receptor
Santocure TBBS <sup>c</sup>	Flexsys Co. (Belgium)	1	0.70	Cure accelerator

a = Part per hundred of rubber

b = N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenylenediamine

c = N-tert-butyl-benzothiazole sulfenamide

Time (min.)	Action
First stage of mixing	0 1 2 Varied
Second stage of mixing	0 2

Table 1 (above):  
Materials used in the present study.

Table 2:  
Mixing sequence used in the present study.

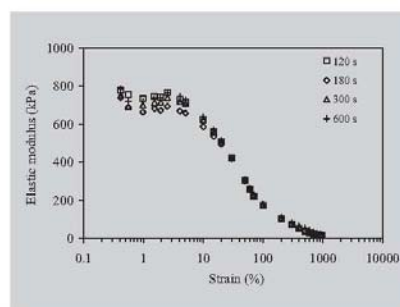
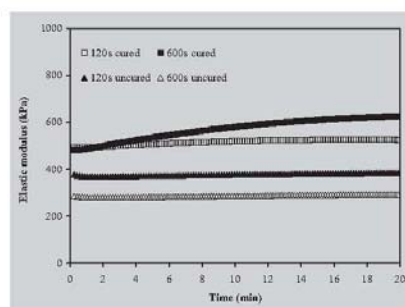
## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 MATERIALS AND MIXING PROCEDURE

Details of materials used and blend formulation are shown in Table 1. Initially, the premix of NR and antioxidant (6-PPD) was prepared using a laboratory-size internal mixer equipped with Banbury rotors (Brabender Plasticorder, Germany) at mixing temperature of 55°C. In the blending stage, a 2-stage mixing technique in the Brabender internal mixer with set temperature, rotor speed and fill factor of 140°C, 30 rpm and 0.7, respectively, was utilised in order to prevent premature vulcanisation or the so-called compound scorching. In the first stage, CPE and NR along with precipitated silica were mixed together with various mixing time of 120, 180, 300 and 600 s, and then discharged and sheeted on cooled 2-roll mill. In the second stage, the curing agents were mixed with the silica-filled compounds prepared from the first stage for 2 minutes and, finally, dumped from the mixer. Detail of mixing sequence is illustrated in Table 2.

Figure 1 (left): Elastic modulus,  $G'$ , determined from time sweep test of cured and uncured blends with 120 and 600 s mixing times.

Figure 2: Elastic modulus,  $G'$ , as a function of % deformation strain at the test frequency of 3.14 rad/s (Payne effect) in filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing times.



## 2.2 MEASUREMENT OF RHEOLOGICAL PROPERTIES

Viscoelastic properties of blends were measured using the Rubber Process Analyser (RPA2000, Alpha Technologies, USA) and a rate-controlled capillary rheometer (Goettfert Rheotester 2000, Germany) at the test temperature of 170°C. In the case of RPA2000, the linear viscoelastic (LVE) region of the blends was initially determined at the test frequencies of 1 and 100 rad/s. Thereafter, the frequency sweep test was performed using the strain within the LVE region. For the rate-controlled capillary rheometer, an apparent shear viscosity,  $\eta_{sp}$ , as a function of apparent shear rate,  $\dot{\gamma}_a$ , was determined using three dies with a similar die diameter of 2 mm, but different lengths of 10, 20, and 30 mm. In order to eliminate end effect and to compensate the flow pattern of non-Newtonian melt, the Bagley and the Rabinowitsch corrections were applied to the apparent data, yielding true shear viscosity and corrected shear rate, respectively [2].

## 3 RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 VISCOELASTIC PROPERTIES OF VULCANISED BLENDS

#### Strain sweep test

It is known that the strain sweep test gives some interesting information on strain-dependent properties including the linear viscoelasticity, and the presence of filler transient network. Notably, it is important to ensure that the strain- and frequency sweep results are not attributed mainly to thermal degradation and/or chemical reaction taking place as the tests are performed. As a result, a time-sweep test is first performed, and the results obtained are illustrated in Fig. 1. It is clear that there is no significant change in storage modulus,  $G'$ , of the blends with both short and long mixing times (i.e., 120 and 600 s) as well as the blends with 120 s mixing time. In the case of cured blends, a slight increase in  $G'$  is observed which is proba-

bly caused by thermal degradation of CPE matrix via molecular crosslinking. However, compared to results with strain- and frequency sweep tests discussed in the present work, such increase in  $G'$  is relatively small, and could be disregarded.

Thus, the strain sweep test was carried out, and the results of  $G'$  as a function of strain deformation are illustrated in Fig. 2. It can be seen that all vulcanised blends possess similar  $G'$  with the sharp drop in  $G'$  at high strain, which is usually known as the Payne effect. There are many proposed explanation of this decrease in  $G'$  at high strain such as molecular slippage and the deformation of droplet in suspension. In the case of filled elastomers, it is believed that the disruption of filler transient network is responsible for the decrease in modulus as reported previously [13, 26, 27]. In this work, the strong interaction between silanol groups on silica surfaces and chlorine atoms of CPE could additionally promote the formation of filler transient network [28]. Also, it appears, that at low deformation strain, there are only a small discrepancy in  $G'$  implying that change in mixing time does not affect significantly the formation of filler transient network in blends. It has initially been anticipated that the blends with shorter mixing time (i.e., with poorer silica dispersion) would give greater degree of silica transient network formation. Thus, the possible explanation of an insignificant dependence of  $G'$  on mixing time is that the strong interaction between CPE and silica might dominantly control the formation of silica transient network over the degree of silica dispersion.

In addition, the strain sweep test is further carried out at low (1 rad/s) and high (100 rad/s) frequency in order to determine the LVE region, which will subsequently be used in the frequency sweep test, and the results are given in Fig. 3. It can be seen that the LVE region applicable for both frequencies is observed in the strain range of 0.3 - 10 %. As a result, 5 % strain is selected to be used in the subsequent frequency sweep test.

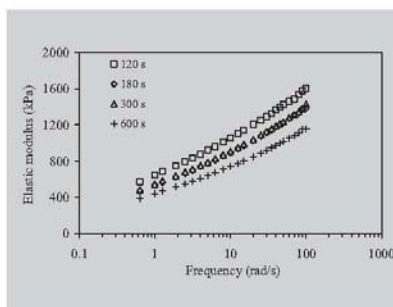
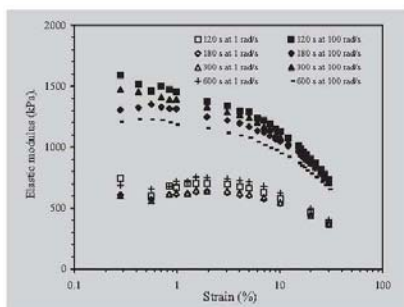


Figure 3 (left above): Elastic modulus,  $G'$ , of filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing time as a function of deformation strain at low (1 rad/s) and high (100 rad/s) frequency.

Figure 4 (right above): Elastic modulus,  $G'$ , of filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing time as a function of frequency.

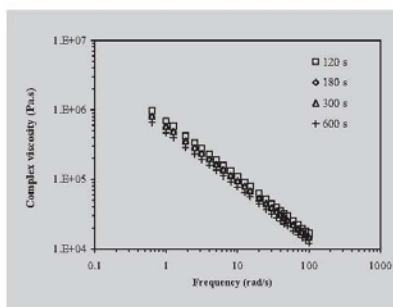
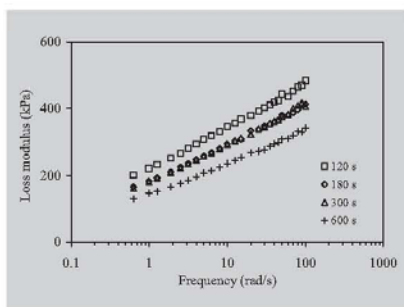


Figure 5 (left below): Loss modulus,  $G''$ , of filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing time as a function of frequency.

Figure 6 (right below): Complex viscosity,  $\eta^*$ , of filled vulcanised CPE/NR blends with various mixing time.

#### Frequency sweep test

In order to investigate the dependence of viscoelastic behaviour on frequency, the frequency sweep test was performed, and the results obtained are shown in Figs. 4 and 5. It is evident that all blends show strong frequency-dependent  $G'$  due to the response of uncured CPE matrix [12, 13]. The increase in  $G'$  with increasing frequency is attributed to the shortening in time available for molecular relaxation at high frequency. Besides, at a given frequency,  $G'$  of blends at mixing times of 120 and 600 s shows the highest and lowest values, respectively, which is believed to be the result of thermal degradation in NR phase of the blend with mixing time of 600 s. Since the viscosity of blends with 30-phr silica loading is high, the great extent of shear heating is resulted, especially in the blend with long mixing time of 600 s [24]. Hence, an occurrence of thermal degradation in NR phase would lead to a reduction in molecular weight and thus the elastic modulus. One might think that the relatively high  $G'$  found in the blends with short mixing time of 120 s might be due also to a hydrodynamic effect, i.e., the shorter the mixing time, the greater the immobilised rubber acting as parts of underformable filler [29 - 30]. This would, in theory, lead to a rise in an effective filler volume fraction, and thus an increase in  $G'$ . However, our previous work [13] reveals that the presence of high effective filler volume fraction leads to a formation

of pseudo-crosslink via the silica transient network giving the frequency-independent  $G'$ , which is not the case in this work. Consequently, the influence of effective filler volume fraction on  $G'$  of blends could be disregarded in this work.

Similar result trends are observed in the case of loss modulus,  $G''$ , as shown in Fig. 5.  $G''$  appears to increase with increasing frequency for all compounds because a large amount of energy is required for generating free volume at high frequency. Apparently,  $G''$  decreases with increasing mixing time, which could be explained by the smaller extent of molecular restriction via the thermal degradation as discussed previously. Additionally, if values of  $G'$  and  $G''$  are compared at a given frequency, it is obvious that  $G'$  is much greater than  $G''$ , implying a dominantly elastic component in all blends. The strong elastic response is undoubtedly caused by the high molecular entanglement of CPE matrix associated with the formation of silica transient network.

Complex viscosity,  $\eta^*$ , of blends is illustrated in Fig. 6. The pseudoplastic behaviour (i.e. a decrease in  $\eta^*$  with increasing frequency) is observed in all cases, which is a common response of most polymer melts. Also,  $\eta^*$  decreases slightly with increasing mixing time, which agrees very well with the results of  $G'$  and  $G''$  (see Figs. 4 and 5). In other words, the processability of these blends is controlled dominantly by the elastic rather than viscous responses.

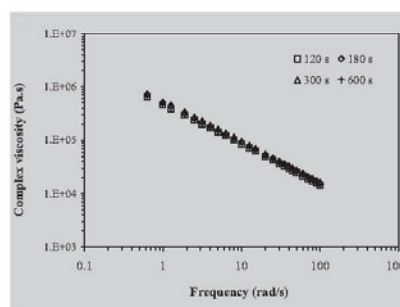
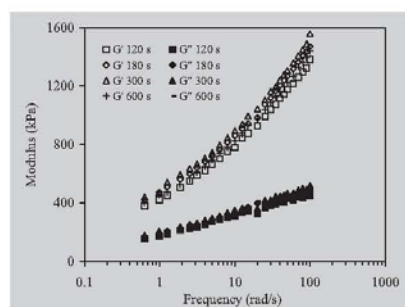
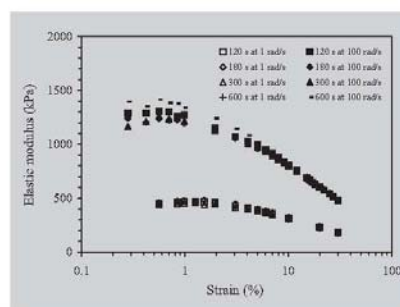
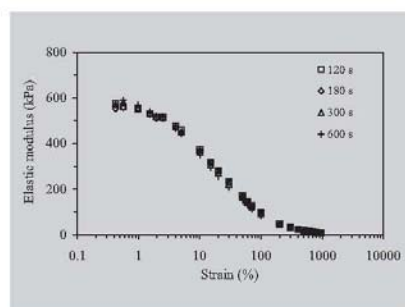


Figure 7 (left above): Elastic modulus,  $G'$ , as a function of % deformation strain at the test frequency of 3.14 rad/s (Payne effect) in filled uncured CPE/NR blends with the various mixing time.

Figure 8 (right above): Elastic modulus,  $G'$ , of filled uncured CPE/NR blends with various mixing time as a function of % deformation strain at low (1 rad/s) and high (100 rad/s) frequency.

Figure 9 (left below): Elastic modulus,  $G'$ , and loss modulus,  $G''$ , of filled uncured CPE/NR blends with various mixing time as a function of frequency.

Figure 10 (right below): Complex viscosity,  $\eta^*$ , of filled uncured CPE/NR blends with various mixing time as a function of frequency.



### 3.2 VISCOELASTIC PROPERTIES OF UNVULCANISED BLENDS

Since the results presented in the section 3.1 reveal a role of mixing time in viscoelastic properties via the formation of silica transient network, it is logical to further consider whether such role is influenced by chemical crosslink via sulphidic linkages. As a consequence, in this section, the blends without curing agents were prepared, and their viscoelastic properties were determined. By this means, the effect of chemical crosslinks on viscoelastic behaviour could be neglected.

#### Strain sweep test

The effect of strain deformation on  $G'$  of uncured CPE/NR blends is demonstrated in Fig. 7. Similar to the cured blends, at a given strain, all uncured blends show no significant difference in  $G'$  with a strong Payne effect. Alternatively, the mixing time does not play a strong role in the formation of silica transient network whereas the strong interaction between chlorine atoms and silanol groups is responsible for the Payne effect as discussed previously in the section of cured blends.

Fig. 8 reveals that the strain in LVE region for both low and high frequencies is up to 1 %, and therefore, the 1 % strain is selected for the frequency sweep test. Evidently, the LVE region of uncured blends is narrower than that of cured blends (see also Fig. 2) that means the transient

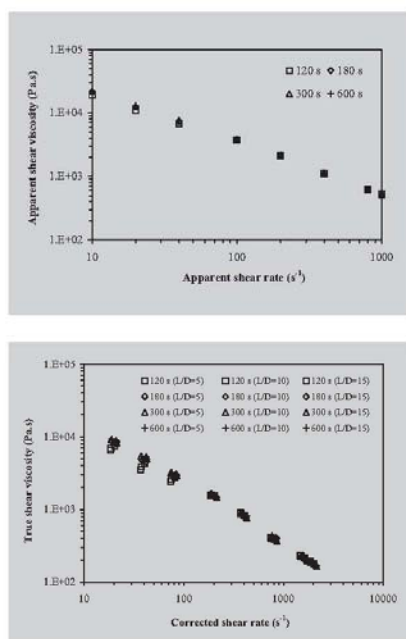
network of silica is weaker for the uncured blends.

#### Frequency sweep test

Influence of mixing time on  $G'$  as a function of frequency of uncured blends is presented in Fig. 9. Apparently,  $G'$  of all uncured blends increases with increasing frequency due to the insufficient time available for molecular relaxation. Also, at a given frequency, there are only slight discrepancies in  $G'$  of blends with various mixing time, unlike the  $G'$  results of cured blends. The proposed explanation is that there is no curing stage in uncured blends, and therefore the thermal history inducing thermal degradation is much lower than that in cured blends. Furthermore, compared to the vulcanised blends (see Fig. 4), the uncured blends yield lower  $G'$ , which is due to the larger amount of viscous component via the absence of sulphur vulcanisation of NR phase in blends, leading to the lack of the molecular network.

In the case of the loss modulus,  $G''$ , as illustrated in Fig. 9,  $G''$  of all compounds is clearly markedly higher than  $G'$  at a given frequency. A crossover point of  $G'$  and  $G''$  appears to be far lower than 1 rad/s, suggesting that the spring or elastic responses are prominent in these uncured blends, regardless the mixing time, which is due mainly to the presence of silica transient network.

Regarding the processability, the results of complex viscosity is illustrated in Fig. 10 showing



a pseudoplastic behaviour of all blends. At a given test frequency, complex viscosity,  $\eta^*$ , of blends is independent of mixing time, suggesting that the change in mixing time does not affect the processability of these uncured blends.

From the overall oscillatory results of both cured and uncured blends, it can be summarised that the mixing time affects viscoelastic properties in cured blends to some extent mainly via the formation of silica transient network, but does not significantly influence those in uncured blends. The vulcanisation of NR phase in blends appears to promote the silica transient network effect on viscoelastic behaviour of blends.

#### Steady shear properties of uncured filled blends

Apart from the oscillatory flow, the steady shear flow of uncured blends has been determined with the use of rate-controlled capillary rheometer. The logarithmic plots of apparent shear viscosity,  $\eta_a$ , as an indicator for processability against apparent shear rate,  $\dot{\gamma}_a$ , of uncured blends with various mixing time are illustrated in Fig. 11. A pseudoplastic behaviour could be observed in all blends. Additionally, the  $\eta_a$  of all uncured blends falls on the single correlation. In other words, the difference in mixing time does not give any significant difference in processability under steady shear flow.

By applying the Bagley correction to eliminate the elastic behaviour, the results are tabulated as shown in Table 3. It is evident that the

Mixing time [s]	Shear rate [s <sup>-1</sup> ]	Elastic pressure [MPa]	R <sup>2</sup>
120	10	3.60	0.9575
	20	4.45	0.9351
	40	4.61	0.9581
	100	4.65	0.9943
	200	5.76	0.9996
	400	7.66	0.9985
	800	9.22	0.9999
	1000	9.91	1.0000
	10	3.01	0.9926
	20	3.60	0.9904
180	40	3.77	0.9952
	100	4.35	0.9996
	200	5.85	0.9994
	400	7.77	0.9931
	800	9.09	0.9997
	1000	9.79	0.9999
	10	2.67	0.9936
	20	2.55	0.9925
	40	2.83	0.9956
	100	3.91	0.9989
300	200	5.57	1.0000
	400	7.27	0.9949
	800	8.64	0.9991
	1000	9.23	0.9999
	10	2.45	0.9979
	20	2.94	0.9959
	40	3.34	0.9967
	100	4.06	1.0000
	200	5.35	0.9999
	400	6.78	0.9975
600	800	8.22	0.9999
	1000	8.87	0.9999

Figure 11 (left above): Capillary flow curves of uncured CPE/NR blends with the various mixing time ( $L/D = 15$ ).

Figure 12 (left below): Capillary flow curves after corrections of filled uncured CPE/NR blends with various mixing time and die geometry.

Table 3: Results determined from the Bagley correction.

entrance or elastic pressure increases with increasing shear rate for all blends, which is due undoubtedly to the insufficient time for molecular relaxation at high shear rate. Besides, at a given shear rate, the elastic behaviour of the blends is similar, indicating the insensitivity of elastic pressure to mixing time, which is in a good agreement with the result of  $G'$ , as illustrated earlier in Fig. 9.

Fig. 12 reveals the corrected results (i.e.,  $\eta_{true}$  as a function of  $\dot{\gamma}_{cor}$ ) of uncured blends with different mixing time and die geometry. Clearly, all blends exhibit a pseudoplastic behaviour similar to those before correction. In addition, at a given shear rate, the results of  $\eta_{true}$  are slightly lower than those of  $\dot{\gamma}_{cor}$  (see also Fig. 11). The explanation is based on the elimination of elastic effect during steady shear flow. As mentioned previously, the formation of silica transient network gives a strong elastic response which could be excluded by the application of Bagley correction.

Moreover, it is known that an elongational flow is important in many applications including fibre spinning and coating [31]. In the present work, the capillary results give some information on elongational flow via the use of entrance pressure [2], as illustrated in Fig. 13. It is evident that the elongational viscosity,  $\eta_e$ , of blends decreases with increasing elongational rate,  $\dot{\epsilon}$ , indicating a tension thinning behaviour, which might probably be caused by the disruption of silica

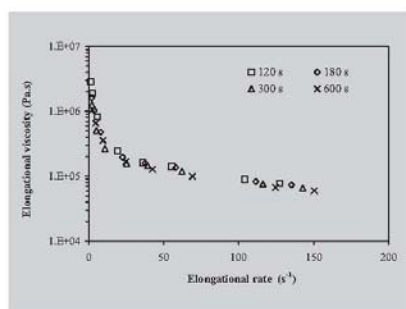


Figure 13 (left): Elongational viscosity as a function of elongational rate of uncured blends as determined from capillary results.

Figure 14 (middle): Plots of apparent shear viscosity measured by capillary rheometer (■) and complex viscosity determined from RPA 2000 (□) as a function of shear rate or frequency in filled uncured CPE/NR blends with various mixing time.

Figure 15 (right): Plots of true shear viscosity measured by capillary rheometer (■) and dynamic viscosity determined from RPA 2000 (□) as a function of shear rate or frequency in filled uncured CPE/NR blends with various mixing time.

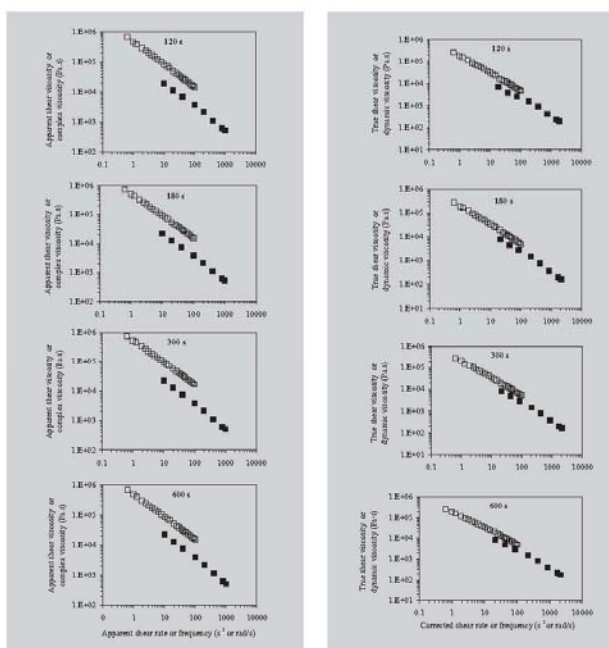
transient network. Additionally, results of all blends fall on a single correlation, implying that the time of mixing used in this study does not influence significantly the elongational behaviour.

Fig. 13 exhibits a comparison of  $\eta^*(\omega)$  and  $\eta_a(\dot{\gamma}_a)$  of the blends with different mixing time determined from oscillatory and steady shear tests, respectively. It is obvious that all blends do not obey the Cox-Merz concept, i.e.,  $\eta^*(\omega)$  is greater than  $\eta_a(\dot{\gamma}_a)$ . The explanation is based on the fact that the strain imposed to the blends in the oscillatory flow with in the LVE region is much smaller than that in the capillary flow. Consequently, the presence of silica transient network would promote elastic response and thus the  $\eta^*(\omega)$ . Similar observation has been reported in CPE/NR blends with different blend ratio and silica loading [12, 13].

To correlate the oscillatory to steady shear data more effectively, the dynamic viscosity,  $\eta'$ , and true shear viscosity,  $\eta_{true}$ , are plotted, as illustrated in Fig. 15. Apparently, the discrepancy of steady and oscillatory shear results is markedly reduced, which suggests that the Cox-Merz concept is valid to some extent in filled systems when the elastic component is eliminated. The result is in good accordance with previous work reported elsewhere [13].

#### 4 CONCLUSIONS

From all obtained rheological results of 80/20 CPE/NR blends with various mixing time, the following conclusions could be drawn: The formation of silica transient network associated with the strong interaction between silanol group on silica surfaces and chlorine atoms of CPE plays role in viscoelastic properties of blends to some



extent, especially in the case of cured blends. Mixing time significantly influences viscoelastic properties of vulcanised blends which is due probably to the high extent of thermal degradation, but does not affect significantly in uncured blends. The validity of a correlation between oscillatory and steady shear results via the Cox-Merz concept is mainly controlled by the presence of silica transient network effect rather than the mixing time effect, and the superimposition of oscillatory and steady shear results is possible when the elastic component is eliminated from the apparent results.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to express their gratitude to the Thailand Research Fund (TRF) for funding this research.

#### REFERENCES

- [1] Dealy JM, Wissbrun KF: Melt rheology and its role in plastic processing: theory and applications, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- [2] Cogswell FN: Polymer melt rheology, Woodhead Publishing, Cambridge (1994).
- [3] Brydson JA: Flow properties of polymer melts, Godwin, London (1981).
- [4] Jacovic MS, Pollock D, Porter RS: A rheological study of long branching in polyethylene by blending, J. Appl. Polym. Sci. 23 (1979) 517-527.



- [5] Huang DC, Shroff RN: Converging flow of polymer melts, *J. Rheol.* 25 (1981) 605-617.
- [6] Ajji A, Sammut P, Huneault MA: Elongational rheology of LLDPE / LDPE blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 3070-3077.
- [7] Hameed T, Hussein IA: Rheological study of the influence of Mw and comonomer type on the miscibility of m-LLDPE and LDPE blends, *Polymer* 43 (2002) 6911-6929.
- [8] Liang JZ, Huang YO, Tang GJ, Ness JN: A study of the flow behavior of rubber compound melt through extrusion dies with different entry angles, *Plast. Rubb. Comp. Proc. Appl.* 18 (1992) 311-315.
- [9] Ma CY, White JL, Weissert FC, Min K: Flow patterns in carbon black filled polyethylene at the entrance to a die, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 17 (1985) 275-287.
- [10] Ma CY, White JL, Weissert FC, Isayev AI, Nakajima N, Min K: Flow patterns in elastomers and their carbon black compounds during extrusion through dies, *Rubb. Chem. Technol.* 58 (1985) 815-829.
- [11] Ferry JD: *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley and Sons, New York (1980).
- [12] Phewthongin N, Sae-oui P, Sirisinha C: A study of rheological properties in sulfur-vulcanized CPE/NR blends, *Polym. Test.* 24 (2005) 227-233.
- [13] Phewthongin N, Sae-oui P, Sirisinha C: Rheological behavior of CPE/NR blends filled with precipitated silica, *J. Appl. Polym. Sci.* (in press).
- [14] Yang W, Wu Q, Zhou L, Wang S: Styrene-co-acrylonitrile resin modifications of PVC/CPE blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (1997) 1455-1460.
- [15] Koklas SN, Sotiropoulou DD, Kallitsis JK, Kalfoglou NK: Compatibilization of chlorinated polyethylene/poly(vinyl chloride) blends with epoxidized natural rubber, *Polymer* 32 (1991) 66-72.
- [16] Oommen Z, Groeninckx G, Thomas S: Mechanical properties and failure mode of thermoplastic elastomers from natural rubber/poly(methyl methacrylate)/natural rubber-g-poly(methyl methacrylate) blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 1245-1255.
- [17] Siegmann A, Hiltner A: Impact modification of poly(vinyl chloride) with chlorinated polyethylene I. Blend morphology, *Polym. Eng. Sci.* 24 (1984) 869-876.
- [18] Hwang IJ, Lee MH, Kim BK: Preparation and properties of SAN/EPDM/CPE ternary blends, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 671-675.
- [19] Hwang IJ, Kim BK: Effect of the type of SAN in SAN/CPE blend: Morphology, mechanical, and rheological properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 27-36.
- [20] Koscielecka A: Chlorinated polyethylene as a modifier of thermal stability of polyurethane, *Eur. Polym. J.* 29 (1993) 23-26.
- [21] Maity M, Das CK: Specialty polymer blends of polyurethane elastomers and chlorinated polyethylene rubber (peroxide cure), *Polym. Intern.* 49 (2000) 757-762.
- [22] Sirisinha C, Sae-oui P, Guaysomboon J: Mechanical properties, oil resistance, and thermal aging properties in chlorinated polyethylene/natural rubber blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 22-28.
- [23] Sirisinha C, Sae-oui P, Pattanawanidchai S: Rheological properties, oil, and thermal resistance in sulfur-cured CPE/NR blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1129-1135.
- [24] Sirisinha C, Sae-oui P, Guaysomboon J: Oil and thermal aging resistance in compatibilized and thermally stabilized chlorinated polyethylene/natural rubber blends, *Polymer* 45 (2004) 4909-4916.
- [25] Lacoste C, Choplin L, Cassagnau P, Michel A: Rheology innovation in the study of mixing conditions of polymer blends during chemical reaction, *Appl. Rheol.* 15 (2005) 314-325.
- [26] Pattanawanidchai S, Sae-oui P, Sirisinha C: Influence of precipitated silica on dynamic mechanical properties and resistance to oil and thermal aging in CPE/NR blends, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 2218-2224.
- [27] Sajjayanukul T, Sae-oui P, Sirisinha C: Experimental analysis of viscoelastic properties in carbon black-filled natural rubber compounds, *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (2005) 2197-2203.
- [28] Leblanc JL: Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 627-687.
- [29] Freakley PK, Sirisinha C: The influence of state-of-mix on the extrudate swell of a carbon black-filled styrene-butadiene rubber compound, *J. Appl. Polym. Sci.* 65 (1997) 305-315.
- [30] Sirisinha C, Sittichokchuchai W: A study of relationships between state-of-mix, rheological properties, dynamic properties, and bound rubber content, *J. Appl. Polym. Sci.* 76 (2000) 1542-1548.
- [31] Arzate A, Ascanio G, Carreau PJ, Tanguy PA: Extensional viscosity of coating colors and its relation with jet coating performance, *Appl. Rheol.* 14 (2004) 240-250.



## เรื่องที่ 2

P. Phewphong, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, Mechanism of silica reinforcement in CPE/NR blends by the use of rheological approaches, *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, 2638-2645, 2007.



# Mechanism of Silica Reinforcement in CPE/NR Blends by the Use of Rheological Approaches

Pakpum Phewphong,<sup>1</sup> Pongdhorn Saeoui,<sup>2</sup> Chakrit Sirisinha<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

<sup>2</sup>National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

<sup>3</sup>Rubber Research Unit, Faculty of Science, Mahidol University, Salaya Campus, Salaya, Nakhon Pathom 73170, Thailand

Received 18 June 2007; accepted 20 September 2007

DOI 10.1002/app.27444

Published online 13 November 2007 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

**ABSTRACT:** Blends of elastomeric chlorinated polyethylene (CPE) and natural rubber (NR) at blend composition ratio of 80/20 CPE/NR with various precipitated silica loadings were prepared. By the use of rheological approaches, a mechanism of silica reinforcement was proposed. Results obtained reveal that the viscoelastic behavior of blends is influenced remarkably by loadings of silica. A cure promotion phenomenon is found as silica is loaded due probably to the strong silica-CPE interaction and/or a reduction in curative absorption on silica surfaces. A strong Payne effect is observed, which is increased by a rise in silica loading, implying a formation of pseudocrosslink via a physical interaction, which could be disrupted

at high strain of deformation. The proposed mechanism of silica reinforcement based on the formation of pseudocrosslink is validated by the deactivation of silanol groups on silica surfaces using silane-coupling agents. The bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69) is found to be more effective in suppressing the pseudocrosslink than 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264), which is thought to be the result of its larger amount of alkoxy groups at a given silane loading. © 2007 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 107: 2638–2645, 2008

**Key words:** reinforcement; silica; rheology; elastomers; blends

## INTRODUCTION

Reinforcement of polymers by fillers is known to be one of important matter for producing rubber final products. Silica has been used as an important non-black filler for rubber to obtain highly reinforced vulcanized products. Compared with carbon black having similar specific surface area, silica contributes to a smaller magnitude of reinforcement because of its large amount of silanol groups (Si—OH) on the surfaces making silica capable of absorbing curatives on its surfaces and thus retarding cure in most rubbers. In addition, the presence of silanol group leads to strong filler–filler interaction giving rise to a high tendency for filler agglomeration in the rubber matrix and, hence, the difficulty in processing.

Chlorinated polyethylene (CPE) is widely known for its high resistances to hydrocarbon oil, heat, and weathering, which are mainly attributed to the saturated structure and the presence of chlorine atoms on the molecular backbone. CPE has generally been blended with various polymers including polyvinyl chloride (PVC),<sup>1–4</sup> styrene-acrylonitrile (SAN),<sup>5,6</sup> and

polyurethane (PU)<sup>7,8</sup> to achieve desired properties. Referred to our previous work,<sup>9–11</sup> it has been reported that a certain amount of CPE could be substituted by NR, giving similar tensile properties to neat CPE, depending on curing systems used for vulcanizing NR phase in blends. In addition, in terms of rheological properties of CPE/NR blends, it has been found that, without the vulcanization of NR phase in blends, the elastic modulus of blends depends strongly on test frequency, due mainly to the domination of viscous response. By contrast, after curing of NR phase in blends, the blends with NR as a matrix demonstrate the time-independent elastic modulus while those with CPE as a matrix still reveal the time-dependent elastic modulus to some extent depending on NR composition ratio.<sup>12</sup> Results of silica reinforcement in CPE/NR blends has been reported, which is believed to be caused by a strong interaction between chlorine atoms of CPE and silanol functional groups of silica associated with the filler–filler interaction via hydrogen bonds. In terms of viscoelastic response, it could be stated that such interactions promote the formation of transient tridimensional network (or the so-called pseudocrosslink) causing a dominantly elastic response in the blends.<sup>13</sup> Therefore, this work aims to further the investigation of silica-reinforced CPE/NR blends by focusing on the mechanism, which controls

Correspondence to: C. Sirisinha (sccsr@mahidol.ac.th).

Contract grant sponsor: Thailand Research Fund.

*Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, 2638–2645 (2008)  
© 2007 Wiley Periodicals, Inc.



TABLE I  
Materials Used in This Study

Material	Manufacturer/supplier	Amount (phr)	Remarks
Chlorinated polyethylene (CPE; Tyrin 702P)	DuPont Dow Elastomer Co., Ltd., USA	80	Raw polymer
Natural rubber (NR; STR5)	Union Rubber Products Co., Ltd., Thailand	20	Raw polymer
Stearic acid (Commercial grade)	Petch Thai Chemical Co., Ltd., Thailand	2	Cure activator
Magnesium oxide (MgO; Starmag no.150)	Konoshima Chemical Co., Ltd., Japan	5	Acid receptor
Santoflex I-PPD <sup>a</sup>	Flexsys Co., Ltd., Belgium	4	Antioxidant
Precipitated silica (HiSil 233)	PPG-Siam Silica Co., Ltd., Thailand	Variable	Reinforcing filler
Santogard PV1 <sup>b</sup>	Flexsys Co., Ltd., Belgium	1	Cure inhibitor
Si-69 silane coupling agent <sup>c</sup>	JJ Degussa Co., Ltd., (Thailand)	Variable	Coupling agent
Si-264 silane-coupling agent <sup>d</sup>	JJ Degussa Co., Ltd., (Thailand)	Variable	Coupling agent
Ordinary sulphur (Commercial grade)	Chemmin Co. Ltd., Thailand	2	Curing agent

<sup>a</sup> N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine.

<sup>b</sup> N-(cyclohexylthio)phthalimide.

<sup>c</sup> bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane (TESPT).

<sup>d</sup> 3-Thiocyanatopropyl triethoxy silane.

reinforcement of such blend systems highly filled with precipitated silica via rheological approaches. Silane-coupling agents, a bifunctional compound with two functionally active end groups, that is, the readily hydrolysable alkoxy group and the organo-functional group, were used to deactivate the silanol groups due to their strong interaction between alkoxy and silanol groups.<sup>14</sup> It is anticipated that if the silica reinforcement of CPE/NR blends is caused mainly by the silica-CPE and/or silica-silica interactions (i.e., pseudocrosslink), the deactivation of silanol groups by silane should lower the magnitude of reinforcement. Two types of silanes, that is, bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69) and 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264), were used to study and compare their influences on deactivating the silanol groups and thus suppressing the silica reinforcement.

## EXPERIMENTAL

### Materials

Details of materials used and blend formulation are shown in Table I.

### Mixing procedure

Referred to our previous work,<sup>10</sup> the CPE/NR blend composition ratio of 80/20 was used for the study as this blend ratio provides a comparable properties to neat CPE with a relatively low product cost. Blending of CPE and NR was performed with the use of two-roll mill (Labtech model LRM 150, Thailand) at set temperatures of 140 and 135°C for the front and back rolls, respectively. CPE was first molten for a minute, followed by the addition of masticated NR. After a minute of blending, the precipitated silica and silane-coupling agent (if any) were charged to the blend and allowed 5 min for filler dispersion

and distribution. Then, the rest of compounding ingredients including cure activators, antioxidant, cure inhibitor, and curatives were incorporated to the blends, and mixing was continued for 5 min.

### Measurement of cure and rheological properties

Cure behavior of blends was monitored with the use of Rubber Process Analyzer (RPA2000, Alpha Technologies, USA) at 155°C under a deformation strain of 15%. Scorch time ( $t_{s2}$ ) defined as the time to reach a 2 dN m torque rise above the minimum torque and optimum cure time ( $t_{90}$ ) defined as the time to reach 90% cure were determined from cure curves.

Rheological properties of blends were measured using an oscillatory parallel-plate rheometer (Physica MCR500, Germany) under nitrogen atmosphere. A strain sweep test was conducted for determining Payne effect while the frequency sweep test was performed for monitoring the frequency-dependent properties of blends.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Untreated silica

In this section, a precipitated silica is used as-received with no silane surface treatment. Generally, the presence of silanol groups on precipitated silica surfaces are known to retard curing in sulphur-cured vulcanisates, which is attributed to the absorption of curatives and cure activators on silica surfaces.<sup>14</sup> Surprisingly, the cure behavior of CPE/NR blends reveals that both scorch time ( $t_{s2}$ ) and cure time ( $t_{90}$ ) decrease with increasing silica loading, as shown in Figures 1 and 2. The reduction in  $t_{s2}$  and  $t_{90}$  might be the results of thermal history via shear heating, which is more pronounced in the blends with high silica loadings. As illustrated in Figure 3, the blends with high silica loadings possess relatively high

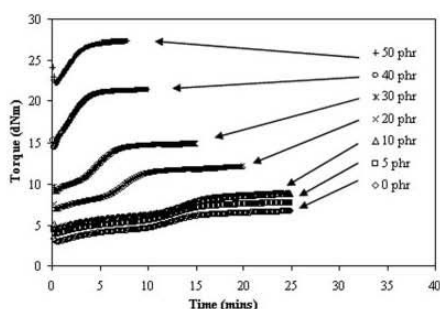


Figure 1. Cure curves of silica-filled CPE/NR blends with various silica loadings.

complex viscosities, which are caused by a hydrodynamic effect associated with a strong interaction between silica surfaces and CPE matrix.

In the case of crosslink density affected by the addition of precipitated silica, Figure 4 shows that the torque difference, as an indicator for crosslink density, increases with increasing silica up to 40 phr. This indicates the increase in crosslink density. Above 40 phr of silica, the decrease in crosslink density is observed. There are, in theory, two main factors controlling torque difference in silica-filled CPE/NR blends, namely, chemical interaction and physical interaction.

In the case of chemical interaction, the main reactions taking places could be the dehydrochlorination and/or the sulphidic linkage formation in NR phase. The former process could occur among CPE molecules giving C—C linkages or between CPE molecules and silanol groups on silica surfaces giving Si—O—C chemical linkages. Apart from the dehy-

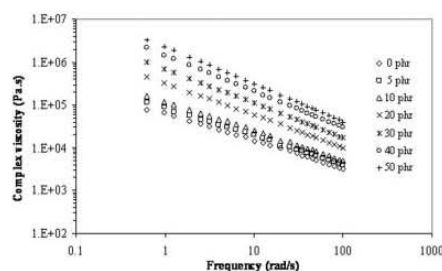


Figure 3. Complex viscosity of CPE/NR blends with various silica loadings at 170°C.

drochlorination process, the sulphidic linkages via sulphur vulcanization of NR phase could remarkably play a strong role on torque difference of cure curves. It is possible that the interaction between silanol groups and chlorine atoms of CPE might be much stronger than that between curatives and silica, leading to a reduction in absorption of curatives on silica surfaces. Therefore, the free curatives could increase cure efficiency of the systems, leading to a cure promotion phenomenon as illustrated schematically in Figure 5.

In the case of physical interaction, the torque difference could be caused by a formation of silica transient network due to strong silanol-chlorine and silanol-silanol interactions, which is sometimes known as pseudocrosslink as shown in Figure 6. In other words, the results of torque difference observed are due not only to the sulphidic linkages of NR phase, but also to the strong pseudocrosslinks. The proposed statement is supported by the results of time sweep test of neat CPE with various loading of silica as shown in Figure 7. It could be seen that a signifi-

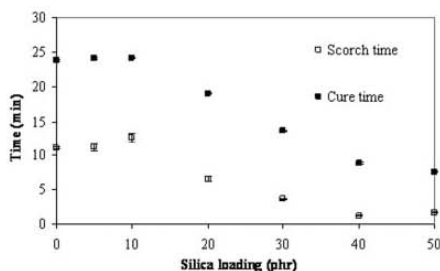


Figure 2. Scorch time ( $t_2$ ) and cure time ( $t_{90}$ ) of CPE/NR blends with various silica loadings determined from cure curves (Fig. 1).

Journal of Applied Polymer Science DOI 10.1002/app

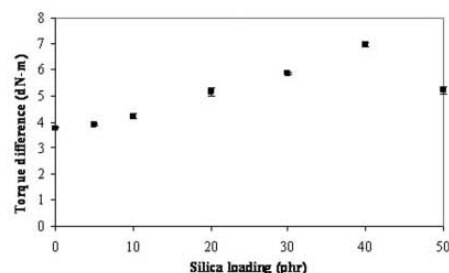


Figure 4. Crosslink density (in terms of torque difference) of CPE/NR blends with various silica loadings.

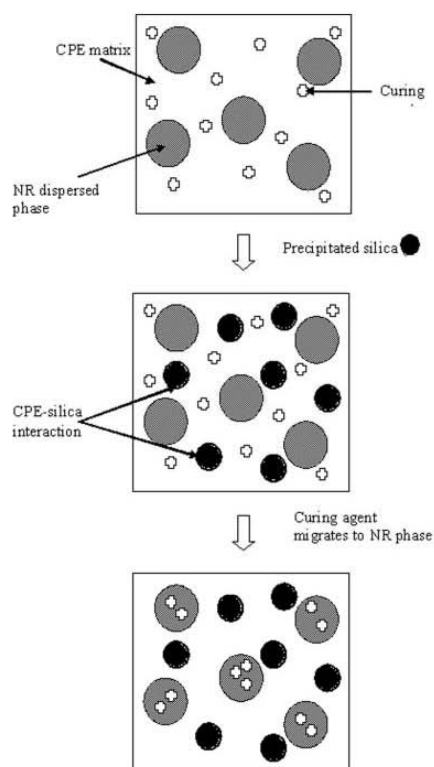


Figure 5 Schematic model of a curing agent migration to NR phase leading to a sulphur cure promotion of silica-filled blends.

cant increase in torque difference could still be observed in neat CPE filled with silica (i.e., no NR related).

Regarding the viscoelastic behavior, changes in storage modulus ( $G'$ ) and damping factor ( $\tan \delta$ ) are monitored as functions of deformation strain and angular frequency at 170°C. Thus, one might expect that the results reported might be interfered by molecular degradation effect taking place during the test duration. As a result, the thermal stability test must first be performed, and its results are illustrated in Figure 8. It is evident that the storage torque of all filled blends is stable within a small range of 1–2 dN m. Alternatively, it could be stated that any change found in viscoelastic behavior is not significantly affected by the thermal degradation of blends.

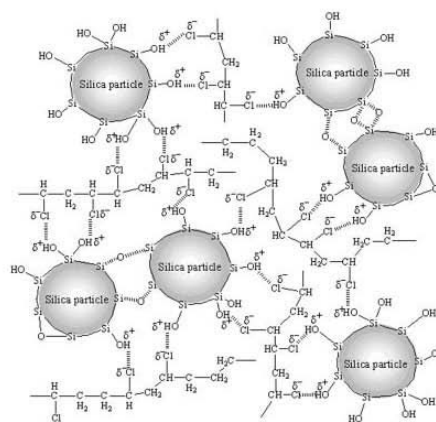


Figure 6 Schematic model of a pseudocrosslink formation caused by CPE-silica and silica-silica interactions.

Figure 9 shows the results of strain sweep test, which is usually used for determining the Payne effect. Storage modulus ( $G'$ ) at low strain of the blends apparently increases with increasing silica loading, which is the combined consequences of hydrodynamic, filler-rubber and filler-filler network effects, associated with an incomplete silica dispersion, particularly at high silica loading. Additionally, the blends with high silica loading, that is, with the silica loading higher than 20 phr, show a strong Payne effect, that is, a remarkable decrease in  $G'$  with increasing strain of deformation. The effect of silica loading on magnitude of reinforcement could

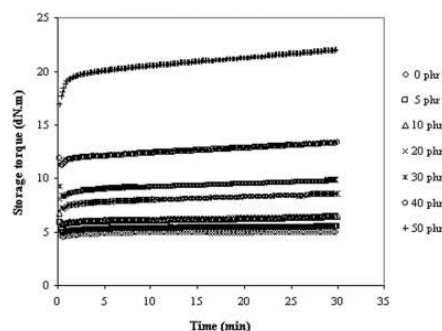


Figure 7 Time sweep test results at 155°C for 30 min of neat CPE with various loadings of precipitated silica.

*Journal of Applied Polymer Science* DOI 10.1002/app

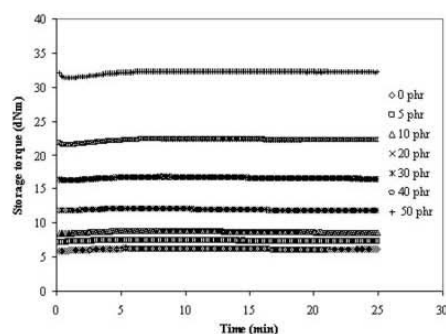


Figure 8. Time sweep test results at 170°C for 25 min of CPE/NR blends with the various loadings of silica.

theoretically be determined by the use of Guth-Gold equation [eq. (1)].

$$\text{Relative } G' = \frac{G'_{\text{filled}}}{G'_{\text{unfilled}}} = 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2 \quad (1)$$

where  $G'_{\text{unfilled}}$  is the elastic modulus of unfilled compounds,  $G'_{\text{filled}}$  the elastic modulus of filled compounds, and  $\phi$  the filler volume fraction.

Figure 10 shows a relative modulus calculated from Guth-Gold equation, which excludes the filler network and filler-rubber effects. It is evident that the experimental data at 1% strain in the linear viscoelastic (LVE) region are much higher than the calculated data, indicating the presence of filler network and/or filler-rubber interaction via a strong CPE-silica interaction between chlorine atoms and silanol groups. However, because the silica network and filler-rubber interaction are physically transient, both of network and interaction could be disrupted

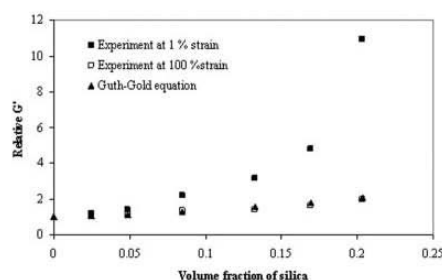


Figure 10. Relative elastic modulus (relative  $G'$ ) at 1 and 100% strain with test frequency of 3.14 rad/s of CPE/NR cured blends with various silica loadings as a function of silica volume fraction.

by the application of high strain to the test specimen as demonstrated by a reduction in  $G'$ . Therefore, the experimental  $G'$  falls down to the calculated  $G'$  based on the Guth-Gold equation at high strain of 100%. Moreover, the Guth-Gold results are a strong evidence that both silica network and silica-CPE interaction, that is, pseudocrosslink, are physical interaction, which could be disrupted at high strain.

Figure 11 shows  $G'$  of blends with various loadings of silica as a function of frequency. As expected,  $G'$  at any given frequency increases with silica loading due to the reinforcing effect as discussed previously. Also, it is clear that  $G'$  of all blends increases with increasing frequency, which is caused by the insufficient time for molecular relaxation. Notably, the slope of  $G'$  plots is relatively shallow for the blends with high silica loading. The result can be explained by the presence of filler network and filler-rubber interaction via a strong CPE-silica interaction (i.e., the interaction between chlorine atoms

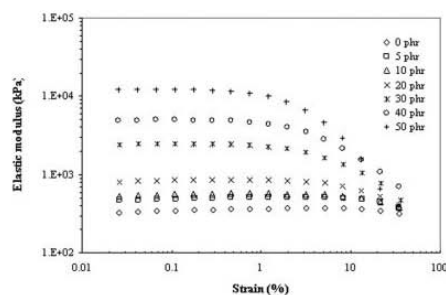


Figure 9. Payne effect of cured CPE/NR blends with various silica loadings.

*Journal of Applied Polymer Science* DOI 10.1002/app

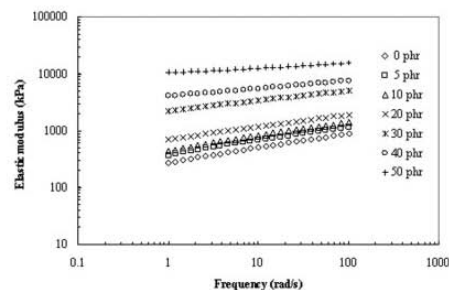


Figure 11. Elastic modulus ( $G'$ ) of vulcanized CPE/NR blends with various silica loadings as a function of frequency.

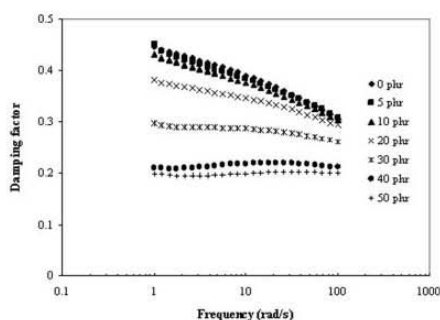


Figure 12 Damping factor ( $\tan \delta$ ) of vulcanized CPE/NR blends with various silica loadings as a function of frequency.

and silanol groups). Such network and interaction act as pseudocrosslink and, therefore, with increasing silica loading, the amount of pseudocrosslink increases, and thus the elastic response with time-independent behavior (i.e., an elastic spring component is dominant over the dashpot one). The  $G'$  results are in good agreement with damping factor results as illustrated in Figure 12. The damping factor decreases and is less frequency-dependent with increasing silica loadings, implying an increase in elastic response of the system via a formation of pseudocrosslink.

#### Silane-treated precipitated silica

From section Untreated silica, it is proposed that the reinforcing mechanism of CPE/NR blends with precipitated silica takes place via silanol groups on silica surfaces. Thus, this section aims to validate such proposed mechanism by intentionally deactivating the silanol groups with two different organo-silane-coupling agents, namely, bis-(3-triethoxysilyl-propyl)tetrasulfane (Si-69, TESPT) and 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264). It is widely known that the silanes are used to modify surfaces on silica surfaces by making silica surfaces more hydropho-

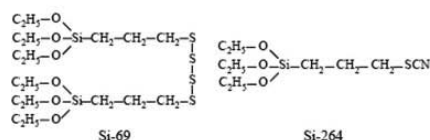


Figure 13 Chemical structures of Si-69 (TESPT) and (Si-264).

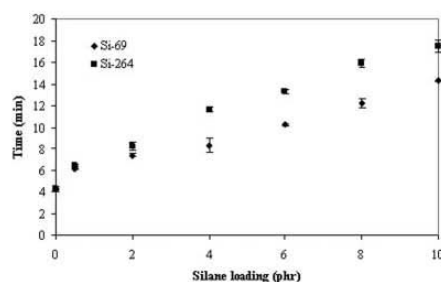


Figure 14 Optimum cure time of filled CPE/NR blends with Si-69 and Si-264 silanes.

bic. Chemical structures of the silanes used are shown in Figure 13.

Figure 14 illustrates the optimum cure time as a function of silane loading in silica-filled blends with Si-69 and Si-264 silanes. It is evident that the optimum cure time significantly increases with increasing silane loading. The results could be explained by

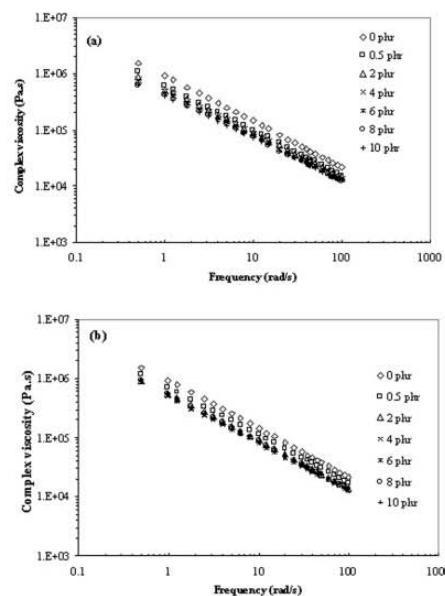


Figure 15 Complex viscosity of silica filled blend vulcanizates influenced by different silane loadings: Si-69 (a); Si-264 (b).

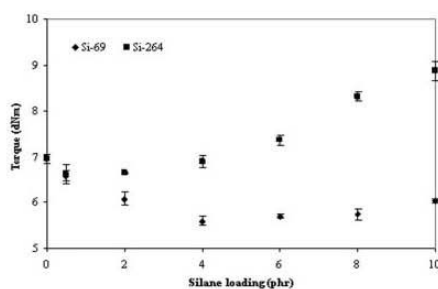


Figure 16 Crosslink density (in terms of torque difference) of silica-filled CPE/NR blends with the various silane loading.

the reduction of thermal history via a plasticizing effect provided by silanes as illustrated in Figure 15. Complex viscosity decreases with silane loading due mainly to a reduction in molecular restriction. Additionally, as discussed previously, the untreated silica could promote curing of NR phase via a strong interaction between silanol groups and chlorine atoms leading to a release of curatives to NR phase. Thus, as silanes are loaded to the blends, the amount

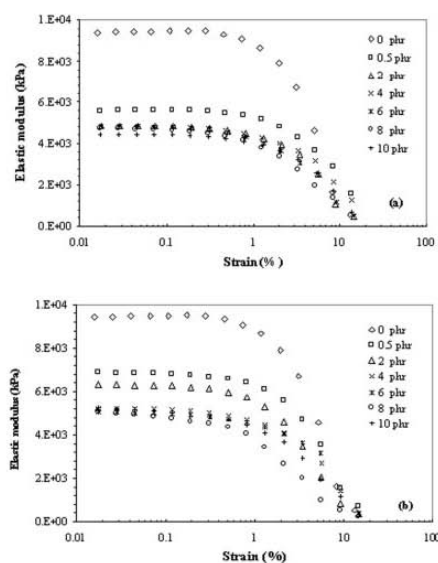


Figure 17 Payne effect of silica-filled blend vulcanisates with different silane loadings: Si-69 (a); Si-264 (b).

*Journal of Applied Polymer Science* DOI 10.1002/app

of silanol groups for interacting with chlorine atoms is reduced, which causes a reduction in cure efficiency and thus the increase in optimum cure time.

The results of crosslink density via torque difference are illustrated in Figure 16. Surprisingly, the results reveal that the two silane-coupling agents affect cure characteristics of the compounds differently. By increasing silanes, Si-69 reduces crosslink density whereas Si-264 increases crosslink density. Also, a strong evidence of pseudocrosslink suppression by silanes is illustrated in Figure 17. The extent of Payne effect decreases remarkably with increasing silane loading. Clearly, to achieve a similar magnitude of pseudocrosslink suppression, a larger amount of silane is required for the Si-264. In other words, at any silane loading, Si-69 silane is more effective in deactivating the silanol group on silica surfaces than the Si-264 silane, which is due probably to the larger amount of alkoxy groups in its molecules, which would reduce the formation of pseudocrosslink more efficiently (see also Fig. 13). The additional evidences of suppression in the

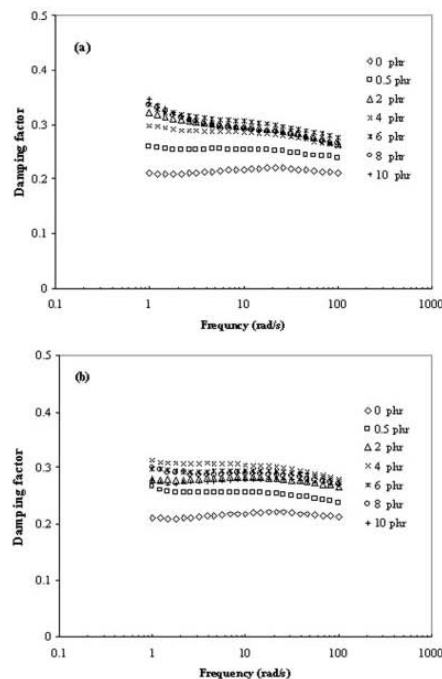


Figure 18 Damping factor of silica filled blends with different silane loading: Si-69 (a); Si-264 (b).

transient network formation are the results of damping factor as shown in Figure 18. It can be seen that by increasing silane loading, the damping factor increases, associated with the increased sensitivity of damping factor to frequency, particularly in the blends with Si-69, implying a decrease of elastic component in the system, that is, the reduced extent of pseudonetwork in the present blend systems.

### CONCLUSIONS

This study examines a reinforcing effect of CPE/NR-cured blends filled with precipitated silica with the use of rheological properties. The addition of silica to the blends strongly affects the cure behavior of filled blends; a cure promotion phenomenon is found, as silica is loaded due to the strong silica-CPE interaction and a reduction in absorption of curatives on silica surfaces. A strong Payne effect is observed, which is increased by a rise in silica loading. This implies a formation of pseudocrosslink via a physical interaction, which could be disrupted at high strain of deformation. A mechanism of silica reinforcement via a formation of pseudocrosslink is validated by the suppression of Payne effect as

silane-coupling agents are added. The Si-69 silane is more effective in suppressing the pseudocrosslink than Si-264.

### References

1. Yang, W.; Wu, Q.; Zhou, L.; Wang, S. *J Appl Polym Sci* 1997, 66, 1455.
2. Koklas, S. N.; Sotiropoulou, D. D.; Kallitsis, J. K.; Kalfoglou, N. K. *Polymer* 1991, 32, 66.
3. Oommen, Z.; Thomas, S. *J Appl Polym Sci* 1997, 65, 1245.
4. Siegmund, A.; Hiltner, A. *Polym Eng Sci* 1984, 24, 869.
5. Hwang, I. J.; Lee, M. H.; Kim, B. K. *Eur Polym J* 1998, 34, 671.
6. Hwang, I. J.; Kim, B. K. *J Appl Polym Sci* 1998, 67, 27.
7. Kosciulecka, A. *Eur Polym J* 1993, 29, 23.
8. Maity, M.; Das, C. K. *Polym Int* 2000, 49, 757.
9. Sirisinha, C.; Sae-oui, P.; Guaysomboon, J. *J Appl Polym Sci* 2002, 22, 84.
10. Sirisinha, C.; Sae-oui, P.; Pattanawanidchai, S. *J Appl Polym Sci* 2004, 93, 1129.
11. Sirisinha, C.; Sae-oui, P.; Guaysomboon, J. *Polymer* 2004, 45, 4909.
12. Phewthongin, N.; Sae-oui, P.; Sirisinha, C. *Polym Test* 2005, 24, 227.
13. Pattanawanidchai, S.; Sae-oui, P.; Sirisinha, C. *J Appl Polym Sci* 2005, 96, 2218.
14. Sae-oui, P.; Sirisinha, C.; Thepsuwan, U.; Hatthapanit, K. *Eur Polym J* 2006, 42, 479.



### เรื่องที่ 3

P. Phewphong, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, The use of dynamic mechanical thermal analysis technique for determining an uneven distribution of precipitated silica in CPE/NR blends, *Polymer Testing* (in press).

**Subject:** Article tracking [POTE\_3365] - Accepted manuscript available online (unedited version)

**From:** Author Services <support@elsevier.com>

**Date:** Sun, 27 Jul 2008 00:02:33 +0100 (GMT+01:00)

**To:** sccsr@mahidol.ac.th

Article title: The use of dynamic mechanical thermal analysis technique for determining an uneven distribution of precipitated silica in CPE/NR blends

Reference: POTE3365

Journal title: Polymer Testing

Corresponding author: Dr. Chakrit Sirisinha

First author: Dr. Pakpum Phewphong

Accepted manuscript (unedited version) available online: 22-JUL-2008

DOI information: 10.1016/j.polymertesting.2008.06.010

We are pleased to inform you that a PDF file of your accepted manuscript (unedited version) is now available online at:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.06.010>

The link will take you to the online platform on which your article is published. Please bookmark this URL - it is a permanent link to your article online.

Please note access to the full text of this article will depend on your personal or institutional entitlements.

This is the unedited version of your accepted article. It has been made available online at this early stage to provide authors and readers with fast access to articles scheduled for inclusion in a forthcoming issue of the journal. It is not intended to be the final published version of your paper, and will be replaced with the edited version shortly after we receive your approval of the proofs. Please note changes to the paper should not be requested at this stage unless absolutely necessary. You will shortly receive the proofs for review, at which point any required corrections can be returned. This includes changes to the title, author names and affiliations and the addition of acknowledgements.

Once these proofs have been checked and returned, the status of your article will be updated accordingly in the article tracking service.

Once the full bibliographic details (including volume and page numbering) for citation purposes are available, you will be alerted by e-mail.

This article can already be cited and linked to by using the DOI. Please note that the DOI is unique to this article and any further changes to the article as it goes through the production process will not affect the DOI.

Digital Object Identifier (DOI)

The digital object identifier (DOI) may be used to cite and link to electronic documents. The DOI will never change, which makes it an ideal system for citing your article.

The DOI scheme is administered by the International DOI Foundation (<http://www.doi.org>). Many of the world's leading learned publishers have come together to build a DOI-based article linking scheme known as CrossRef (<http://www.crossref.org>).

You can track the progress of your article via our article tracking service at <http://authors.elsevier.com/trackarticle>.

To track your article you will need to provide the following details:

- OUR REFERENCE = POTE3365
- CORRESPONDING AUTHOR'S SURNAME = Sirisinha

Did you know that you can log in and track the status of your article from your homepage? All you need to do is add your article's details to your list of accepted/published articles.

For help with logging in and tracking your article, please click on the link below

<http://epsupport.elsevier.com/article.aspx?article=1355&p=3>

-----

This e-mail has been sent to you from Elsevier B.V., Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, The Netherlands. To ensure delivery to your inbox (not bulk or junk folders), please add [support@elsevier.com](mailto:support@elsevier.com) to your address book or safe senders list.

For all queries or suggestions regarding this service, please visit our customer support site at <http://epsupport.elsevier.com>. Here you will be able to search for solutions on a range of topics, including how to track your article online. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer service representatives.

Copyright (c) 2008 Elsevier B.V. All rights reserved. Please read our privacy policy at <http://www.elsevier.com/privacypolicy>.

[T-14-22072008]

**The use of dynamic mechanical thermal analysis  
technique for determining an uneven distribution of  
precipitated silica in CPE/NR blends**

**Pakpum PHEWPHONG<sup>a</sup>, Pongdhorn SAEOU<sup>b</sup>  
and Chakrit SIRISINHA<sup>\*a,c</sup>**

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University,  
Rama 6 Rd., Bangkok 10400, Thailand.

<sup>b</sup> National Metal and Materials Technology Center,  
114 Thailand Science Park Paholyothin Rd.,  
Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand.

<sup>c</sup> Rubber Research Unit, Faculty of Science,  
Mahidol University, Salaya Campus, Phutthamonthon 4 Rd.,  
Salaya , Nakhon Pathom, 73170, Thailand.

\* To whom correspondence should be addressed

FAX: +662-441-0511; e-mail: sccsr@mahidol.ac.th

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## ABSTRACT

Precipitated silica is generally used as non-black reinforcing filler for light colored products. Compared with carbon black, the use of silica is subjected to many problems, particularly poor silica dispersion and distribution. In silica filled CPE/NR blends, the uneven distribution of silica in each phase of blends takes place due mainly to strong filler-polymer interaction between silanol groups on silica surfaces and chlorine atoms on CPE backbone. In order to investigate the uneven filler distribution in polymer blends, changes in damping behavior could be use to calculate the amount of silica localizing in each phase of the blends. The results reveal that, with small loading of silica, the even silica distribution is observed due to the counter-balancing effects of relatively low viscosity of NR phase and strong silica-CPE interaction. As silica loading increases, the effect of strong silica-CPE interaction becomes dominated leading to a preferential migration of silica to CPE phase. The uneven of silica distribution at high silica loading is found to be reduced by an addition of silane coupling agents. The effect of 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264) is more pronounced than the bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69) due to the superior wettability and thus the silanol deactivation efficiency. The determination of uneven silica distribution by dynamic mechanical properties is in good agreement with the phase morphology of blends.

Keywords: Silica, Filler distribution, Dynamic mechanical thermal properties, DMTA, Natural rubber, chlorinated polyethylene

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## 1. INTRODUCTION

Silica has been used as non-black reinforcing filler in the rubber industry for a long time. Generally, silica contains a large amount of polar silanol groups (Si-OH) on its surfaces, which induces strong particle–particle interaction via hydrogen bonds giving rise to a high tendency for filler agglomeration in the rubber matrix [1,2]. When silica is filled in polar polymers including chlorinated polyethylene (CPE), the strong interaction between chlorine atoms of CPE and silanol groups of silica takes place, which leads to a formation of transient network acting as pseudo-crosslink. This pseudo-crosslink has been reported to play strong role on mechanical and viscoelastic properties [3-5]. In the present study, the uneven distribution of silica in CPE/NR blends is anticipated due to the discrepancy in polarity and viscosity of CPE and NR phases. Also, the use of silane coupling agent is expected to deactivate silanol groups on silica surfaces and thus affects the uneven distribution of silica in CPE/NR blends.

So far, methods used for measuring filler distribution in blends include microscopy [6-12], bound rubber measurement, pyrolysis [13], gas chromatography [14], and dynamic thermal analysis [15-17]. It has been reported that the microscopic technique is not very efficient for the blends containing high filler loading because of the gradually diffused zone boundaries, resulting in an inaccurate determination of filler location in blends

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

[9,10,13]. Likewise, the use of differential pyrolysis technique is rather time-consuming and gives mainly the qualitative results, in practice [11]. By contrast, the measurement of filler distribution in blends using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) technique is reported to be efficient in blends of polar and non-polar rubbers [15-17]. Therefore, the main aim of this work is to employ the DMTA technique for investigating the uneven distribution of silica in CPE/NR blends affected by loadings of silica and silane coupling agents.

## 2. EXPERIMENTAL

### Materials

The materials used in the present study are summarized in Table 1.

### Mixing and vulcanization procedures

Referred to our series of work [4,18,19], the CPE/NR blend composition ratio of 80/20 was used for the study as this blend ratio provides phase morphology with NR dispersed phase in CPE matrix having comparable properties to neat CPE. Blending of CPE and NR was performed with the use of two-roll mill (Labtech model LRM 150, Thailand) at set temperatures of 140 and 135°C for the front and back rolls, respectively. CPE was first molten for a minute, followed by the addition of masticated NR. After a minute of blending, the

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

precipitated silica and silane coupling agent (if any) were charged to the blend, and the mixing was performed for 5 minutes to achieve good filler dispersion and distribution. Then, the rest of compounding ingredients including cure activators, antioxidant, cure inhibitor and curatives were incorporated to the blends, and the mixing was continued further for 5 minutes prior to discharging.

To vulcanize the blends, the mixes were compression molded using a hydraulic hot press (Wabash Genesis Series model G30H) at 155°C under pressure of 15 MPa. The optimum cure time used was determined from the time to reach 99% complete cure ( $t_{c99}$ ) in order to ensure the almost complete state of vulcanization. Additionally, the torque difference between the maximum and minimum torques ( $M_H-M_L$ ) was used as an indicator for crosslink density [19-23].

#### Determination of filler distribution in each phase of blends

In this work, a dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) has been utilized to determine the amount of filler distributed in each phase of the blends. This technique is based on differences in mechanical damping properties of gum and filled rubber vulcanizates. The main advantages of the DMTA technique are the quantitative and reproducible results within short test time, even at high filler loadings [15-17].



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Referred to previous work [15-17], the addition of filler to rubber matrix would lower the peak value of  $\tan\delta$ , designated as  $(\tan\delta_{\max})$ , in the plot of  $\tan\delta$  versus temperature. This reduction is attributed mainly to a dilution of viscous response by the undeformable filler having fully elastic response. During the mixing stage of filled blends, there is a preferential migration of filler from one phase to the other. To quantify the amount of filler distribution in each phase of the blends, the magnitude of reduction in  $\tan\delta_{\max}$  (R) of each phase is calculated, as illustrated in Equation 4.1.

$$R = \frac{(\tan\delta_g)_{\max} - (\tan\delta_f)_{\max}}{(\tan\delta_g)_{\max}} \quad (4.1)$$

where subscripts "g" and "f" represent gum and filled systems, respectively. The term R can be related to the filler-to-rubber weight fraction (w). If the subscripts 1 and 2 represent two different single rubber systems, and the prime indicates the blend system,  $w'_1$  and  $w'_2$  denote the weight fraction of filler to total rubber blends distributed in rubber 1 and 2, respectively. Therefore, total weight fraction of filler in the blends (w) is the sum of  $w'_1$  and  $w'_2$  as shown in Equation 4.2.

$$w = w'_1 + w'_2 \quad (4.2)$$

The ratio of filler weight fraction in each phase component of the blends ( $w'_1/w'_2$ ) can be calculated from Equation 4.3.

$$\frac{w'_1}{w'_2} = \frac{R_1 R_2}{R_2 R_1} \quad (4.3)$$

Equations 4.2 and 4.3 can be rearranged, giving Equation 4.4 as illustrated below.

$$w'_1 = \frac{R'_1 R_2 w}{R'_1 R_2 + R'_2 R_1} \quad (4.4)$$

The multiplication of  $w'_1$  and  $w'_2$  by 100 gives the amount of filler incorporated in rubber 1 and 2, respectively. It is then expressed in percentage on the basis of total filler in the blends.

The DMTA test was performed under a tension mode with static and dynamic strain amplitude of 2% and 0.1%, respectively at a given frequency of 10 Hz. The temperatures were scanned in the range of -100 to 50 °C with a heating rate of 2 °C/min.

#### Morphological study

Morphological study was carried out using a scanning electron microscope (JEOL model JSM-6301F) with 15 kV accelerating voltage with complementary surface preparation techniques via OsO<sub>4</sub> staining to improve phase contrast of blends.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### Silica loading effect

It has been known that the distribution of filler in rubber blends is one of the most important factors affecting properties of rubber products. It has generally

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

been believed that the main factors controlling filler distribution in each phase of the blends are: nature of rubber, mixing sequence, and filler–rubber interaction. As the main aim of this work, the DMTA technique were utilized for determining the amount of filler distributed in each phase of the CPE/NR blends because of its main advantages in terms of applicability to highly filled specimens. The addition of filler would lead to a reduction in damping peak ( $\tan\delta_{\max}$ ), which is attributed to the dilution effect associated with a polymer–filler interaction. The rigid filler possesses no viscous response and therefore can dilute the viscous response of the elastomeric phase.

It is clear from Figure 1 that  $E'$  of blends increases significantly with increasing loading of silica, particularly at the temperature above CPE glass transition temperature ( $T_g$ ). This implies a strong reinforcement caused by strong interaction between silica and CPE via silanol groups and chlorine atoms, respectively [2-5]. Figure 2 shows damping properties of both NR and CPE phases in blends as a function of temperature. Values of  $T_g$  determined from the damping peak is summarized in Table 2. In theory, the shift in  $T_g$  would be caused by silica-polymer interaction and/or a change in phase compatibility. The former should shift  $T_g$  of polymer to the higher temperature. By contrast, the improvement in phase compatibility would shift  $T_g$  of both phases toward each other. From the results shown in Table 2, it is evident that, in the case of NR phase,  $T_g$  shifts approximately 4 °C to the higher temperature with silica loading of 50 phr. Unexpectedly, there is no significant  $T_g$  shift in CPE phase. The  $T_g$  shift of NR phase is due to either a

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

development of silica-polymer interaction, an enhancement in phase compatibility, or both. By contrast, the insignificant change in  $T_g$  of CPE phase is thought to be the counter-balancing effect of silica-polymer interaction and phase compatibility improvement. The enhancement of blend compatibility by the addition of silica is evidenced in SEM micrographs as illustrated in Figure 3, in which the NR phase (stained with  $OsO_4$ ) is a bright phase while the CPE matrix phase is a dark phase. It can be seen that size of NR dispersed phase decreases significantly with increasing silica loading.

Regarding the uneven distribution of silica in each phase of CPE/NR blends as calculated from the change in damping peak, it can be seen from Table 2 that the unfilled blends give the highest  $\tan\delta_{max}$  in both phases, which could be explained by a high magnitude of molecular mobility. In the case of filled blends, apart from the dilution effect, the segmental motions of CPE molecules are highly restricted by silica via the strong interaction between silanol groups and chlorine atoms of CPE chains. This would lead to the further reduction in  $\tan\delta_{max}$ . In other words, the preferential migration of silica to CPE phase particularly at high silica loading is believed to be the consequence of such strong interaction.

In addition, with low silica loading, the amount of silica residing in both phases is not significantly different. This indicates that the strong silica-CPE interaction effect is counter-balanced by the low viscosity of NR phase effect. As silica loading increases, the increases in viscosity of NR phase and in

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

CPE-silica interaction take place which lead to a preferential migration of silica to CPE phase. Therefore, the silica appears to preferentially migrate to CPE phase. Undoubtedly, the increase in silica migration to CPE phase with increasing silica loading causes the rise in matrix viscosity promoting the break-up of NR dispersed phase as evidenced in SEM micrographs, as shown previously in Figure 3.

To further support the proposed explanation of the strong CPE-silica interaction causing the preferential silica migration to CPE phase, carbon black as a non-polar filler has been used to replace silica, and the magnitude of black preferential migration is then compared with that of silica. It is evident from Table 3 that carbon black migrates more preferentially to NR phase. This is a clear evidence that the strong CPE-silica interaction plays strong role in preferential silica migration to CPE phase, as discussed earlier.

#### Silane coupling agent effect

As mentioned previously, the silica loading has been found to affect the migration of silica in blends, i.e., the silica residing in CPE phase increases with increasing silica loading. In the present section, effect of silanol deactivation of silica surfaces via the use of silane coupling agents on silica distribution in each phase of blends is investigated. There are two types of silanes used in this work, namely, bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69) and 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264). The chemical

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

structures of both silanes are reported elsewhere [5]. The discrepancies in their effectiveness of silanol deactivation and thus silica uneven distribution will be compared and discussed.

Figure 4 and Table 4 illustrate that, with increasing Si-69 loading,  $T_g$  of NR phase in blends substantially shifts up to 13°C to the higher temperature toward  $T_g$  of CPE phase, associated with a reduction in values of  $\tan\delta_{max}$ . This is due to an enhancement in NR-silica interaction via an increase in hydrophobicity of silica surfaces and/or a cure promotion of NR phase provided by free sulfur released from Si-69 molecules during vulcanization. By contrast, the  $T_g$  of CPE phase shifts only about 3°C with 6 phr Si-69 silane, which is probably attributed to a reduction in blends compatibility to be discussed later. Furthermore, there is a rise in  $\tan\delta_{max}$  values of CPE phase as Si-69 is loaded, implying a reduction in the magnitude of pseudo-crosslink via silanol-CPE interaction. Evidently, as shown in Table 4, the migration of silica to NR phase increases with increasing loading of silane. The results can be caused by the deactivation of silanol groups making precipitated silica more hydrophobic (i.e., more compatible with NR phase), and less compatible with CPE phase as discussed previously.

In the case of Si-264 silane, the damping properties of blends are presented in Figure 5 and Table 5, which are similar in trends to those of Si-69 silane. Notably, the maximum  $T_g$  shift of NR phase is only about 2°C to the higher temperature with 6 phr Si-264 silane, which is much less than that in the case

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

of Si-69. In CPE phase, the  $T_g$  does not significantly change with increasing Si-264 loading. The results could be explained by the reduction in phase compatibility to be subsequently discussed. Additionally, the migration magnitude of silica to NR phase is found to increase with increasing loading of Si-264 as shown in Table 5 that means the decrease in amount of silica localizing in CPE phase. Notably, at a given silane loading, the amount of silica residing in NR phase is significantly higher for the blends with Si-264 than those with Si-69. The main reason for such results shall be the superior wettability of Si-264 on silica surfaces [1,5].

As evidences of changes in phase compatibility by silane loading effect, phase morphology of blends is illustrated in Figures 6 and 7. The result trends of both Si-69 and Si-264 silanes are similar in such as way that size of NR dispersed phase increases with increasing loading of silane. Also, the NR dispersed phase size of the blends with Si-264 is larger than those with Si-69 particularly at high loading of silane. The results correlate very well with the preferential migration of silica to NR phase, as illustrated previously. The relatively high hydrophobicity magnitude of Si-264 treated silica could yield relatively great extent of silica migration to NR phase which would consequently increase the viscosity and melt strength of NR dispersed phase. This would then give the reduction in efficiency of NR droplet-breakup process during blending (i.e., a coarse phase morphology or poor blends compatibility).

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

#### 4. CONCLUSIONS

A dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) was successfully utilized to determine the magnitude of uneven distribution of precipitated silica in each phase of blends between chlorinated polyethylene (CPE) and natural rubber (NR).

Results obtained reveal that, the even silica distribution, particularly at high silica loading, is observed. As silica loading increases, the strong silica-CPE interaction leads to a preferential migration of silica to CPE phase. The degree of silica uneven distribution at high filler loading is found to be reduced by deactivating silanol groups of silica with silane coupling agents. The effectiveness in silanol deactivation by 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane (Si-264) is more pronounced than that by bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (Si-69) due to the superior wettability. The determination of uneven silica distribution by damping properties is in good agreement with the phase morphology of blends. In other words, the DMTA technique could practically be used for quantifying the magnitude of uneven distribution of silica in each phase of CPE/NR blends.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to the Thailand Research Fund (TRF) for the financial support of this research.



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## REFERENCES

1. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit. Role of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene. *Eur Polym J* 2006; 42: 479.
2. P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan, K. Hatthapanit. Dependence of mechanical and aging properties of chloroprene rubber on silica and ethylene thiourea loadings, *Eur Polym J* 2006; 43: 185.
3. N. Phewthongin, P. Sae-oui, C. Sirisinha. A study of rheological properties in sulphur vulcanised CPE/NR blends. *Polym Test* 2005; 24: 227.
4. N. Phewthongin, P. Sae-oui, C. Sirisinha. Rheological behaviour of CPE/NR blends filled with precipitated silica. *J Appl Polym Sci* 2006; 100: 2565.
5. P. Phewphong, P. Sae-oui, C. Sirisinha. Mechanism of silica reinforcement in CPE/NR blends by the use of rheological approaches. *J Appl Polym Sci* 2007; 107: 2638.
6. M.H. Walters, D.N. Keyte. Heterogeneous structure in blends of rubber polymers. *Rubb Chem Technol.* 1965; 38: 62.
7. E.H. Andrews. Resistance to ozone cracking in elastomer blends. *J Appl Polym Sci* 1966; 10: 47.
8. P.A. Marsh, A. Voet, L.D. Price. Electron microscopy of heterogeneous elastomer blends. *Rubb Chem Technol.* 1967; 40: 359.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

9. P.A. Marsh, A. Voet, L.D. Price, T.J. Mullens. Fundamental of electron microscopy of heterogeneous elastomer blends. II. Rubb Chem Technol. 1968; 41: 344.

10. P.A. Marsh, T.J. Mullens, L.D. Price. Micrography of a triblend. Rubb Chem Technol. 1970; 43: 400.

11. W.M. Hess, V.E. Chirico. Elastomer blend properties ??? Influence of carbon black type and location. Rubb Chem Technol. 1977; 50: 301.

12. W.M. Hess, C.R. Herd, P.C. Vegvari. Characterization of immiscible elastomer blends. Rubb Chem Technol. 1993; 66: 329.

13. J.E. Callan, W.M. Hess and C.E Scott. Elastomer blends. Compatibility and response to fillers. Rubb Chem Technol. 1971; 44: 814.

14. R. Cotton, L.J. Murphy. Mixing of carbon black with rubber. VI. Analysis of NR/SBR blends. Rubb Chem Technol. 1988; 61: 609.

15. S. Maiti, S.K. De, A.K. Bhowmick. Quantitative estimation of filler distribution in immiscible rubber blends by mechanical damping studies. Rubb Chem Tech. 1992; 65: 293.

16. C. Sirisinha, N. Prayoonchatphan. Study of carbon black distribution in BR/NBR blends based on damping properties: influences of carbon black particle size, filler, and rubber polarity. J Appl Polym Sci 2001; 81: 3198.

17. J. Wootthikanokkhan, N. Rattanathamwat. Distribution of carbon black in natural rubber/acrylic rubber blends. J Appl Polym Sci 2006; 102: 248.

18. C. Sirisinha, P. Sae-oui, S. Pattanawanidchai. Rheological properties, oil and thermal resistance in sulfur-cured CPE/NR blends. J Appl Polym Sci 2004; 93: 1129.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

19. S. Pattanawanidchai , P. Sae-oui, C. Sirisinha. Influence of precipitated silica on dynamic mechanical properties and resistance to oil and thermal ageing in CPE/NR blends. J Appl Polym Sci 2005; 96: 2218.
20. T.M. Nair, M.G. Kumaran, G. Unnikrishnan. Mechanical and aging properties of cross-link ethylene propylene diene rubber/styrene butadiene rubber blends. J Appl Polym Sci 2004; 93: 2606.
21. C.Sirisinha, S. Phoowakeereewiwat, P. Saeoui. Cure and dynamic mechanical properties in peroxide-cured isoprene rubber: effect of stearic acid and amine-based antioxidant. Eur Polym J 2004; 40: 1779.
22. C.K. Radhakrishnan, A. Sujith, G. Unnikrishnan, S. Thomas. Effect of the blends ratio and crosslinking systems on the curing behavior, morphology and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/poly(ethylene-co-vinylacetate) blends. J Appl Polym Sci 2004; 94: 827.
23. A.S. Aperm, K. Joeeph, R. Laxminarayanan, S.Thomas. Physical, mechanical, and viscoelastic properties of natural rubber vulcanizates cured with new binary accelerator system. J Appl Polym Sci 2003; 87: 2193.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

### Figure captions

- Figure 1 Storage modulus ( $E'$ ) as a function of temperature of 80/20 CPE/NR blends with various silica loadings
- Figure 2 Damping properties as a function of temperature of 80/20 CPE/NR blends with various silica loadings
- Figure 3 Scanning electron micrographs (x5,000) of 80/20 CPE/NR blends with various silica loadings: 0 phr (a); 5 phr (b); 10 phr (c); 20 phr (d); 30 phr (e); 40 phr (f); 50 phr (g)
- Figure 4 Damping factor ( $\tan\delta$ ) as a function of temperature in 80/20 CPE/NR blends with various Si-69 loadings
- Figure 5 Damping factor ( $\tan\delta$ ) as a function of temperature in 80/20 CPE/NR blends with various Si-264 loadings
- Figure 6 Scanning electron micrographs x20,000 of 80/20 CPE/NR blends with various Si-69 loadings: 0 phr (a); 0.5 phr (b); 2 phr (c); 4 phr (d); 6 phr (e)
- Figure 7 Scanning electron micrographs x20,000 of 80/20 CPE/NR blends with various Si-264 loadings: 0 phr (a); 0.5 phr (b); 2 phr (c); 4 phr (d); 6 phr (e)

Table 1

Table 1 Materials used in the present study

Material	Manufacturer/Supplier	Amount (phr)	Function
Chlorinated polyethylene (CPE; Tyrin 702P)	DuPont Dow Elastomer Co., Ltd., USA	80	Raw polymer
Natural rubber (NR; STR5)	Union Rubber Products Co., Ltd., Thailand	20	Raw polymer
Stearic acid (Commercial grade)	Petch Thai Chemical Co., Ltd., Thailand	2	Cure activator
Magnesium oxide (MgO; Starmag#150)	Konoshima Chemical Co., Ltd., Japan	5	Acid receptor
Santoflex I-PPD <sup>a</sup>	Flexsys Co., Ltd., Belgium	4	Antioxidant
Precipitated silica (HiSil 233)	PPG-Siam Silica Co., Ltd., Thailand	Variable	Reinforcing filler
Santogard PVI <sup>b</sup>	Flexsys Co., Ltd., Belgium	1	Cure inhibitor
Si-69 silane coupling agent <sup>c</sup>	JJ Degussa Co., Ltd., (Thailand)	Variable	Coupling agent
Si-264 silane coupling agent <sup>d</sup>	JJ Degussa Co., Ltd., (Thailand)	Variable	Coupling agent
Ordinary Sulphur (Commercial grade)	Chemmin Co. Ltd., Thailand	2	Curing agent

a = N- Isopropyl- N'- Phenyl- p-Phenylenediamine

b = N-(cyclohexylthio) phthalimide

c = bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfane (TESPT)

d = 3-thiocyanatopropyl triethoxy silane

**Table 2**

**Table 2** Glass transition temperatures ( $T_g$ ), damping peak ( $\tan\delta_{\max}$ ) and %wt of silica localizing in CPE and NR phases of CPE/NR blends with various silica loadings

Silica loading (phr)	$T_g$ (°C)		$\tan\delta_{\max}$		Amount of silica localizing in each phase (%)	
	NR phase	CPE phase	NR phase	CPE phase	NR phase	CPE phase
0.0	-56.6	-1.9	0.184	0.842	49.5	50.5
10.0	-57.1	-1.9	0.163	0.820	45.7	54.3
20.0	-53.6	-1.0	0.148	0.756	45.9	54.0
30.0	-53.0	-0.8	0.139	0.694	41.4	58.5
40.0	-52.0	1.0	0.137	0.603	36.1	63.9
50.0	-52.0	1.2	0.188	0.563	49.5	50.5

**Table 3**

**Table 3**      % weight of fillers localizing in each phase of 30 phr filled  
CPE/NR blends

Filler	% wt of fillers localizing in each phase	
	NR phase	CPE phase
Silica	45.9	54.0
Carbon black	65.1	34.8

**Table 4**

**Table 4** Glass transition temperatures ( $T_g$ ), damping peak ( $\tan\delta_{\max}$ ) and %wt of silica localizing in CPE and NR phases of CPE/NR blends with various Si-69 loadings

Si-69 loading (phr)	$T_g$ (°C)		$\tan\delta_{\max}$		Amount of silica localizing in each phase (%)	
	NR phase	CPE phase	NR phase	CPE phase	NR phase	CPE phase
0.0	-50.8	1.4	0.139	0.603	41.4	58.5
0.5	-49.2	1.5	0.136	0.625	41.8	58.2
2.0	-43.2	-0.4	0.131	0.647	43.9	56.0
4.0	-40.6	-1.4	0.130	0.638	44.3	55.7
6.0	-37.7	-1.6	0.127	0.632	44.9	55.1



**Table 5**

**Table 5** Glass transition temperatures ( $T_g$ ), damping peak ( $\tan\delta_{\max}$ ) as well as %wt of silica localizing in CPE and NR phases in CPE/NR blends with various Si-264 loadings

Si-264 loading (phr)	$T_g$ (°C)		$\tan\delta_{\max}$		Amount of silica localizing in each phase (%)	
	NR phase	CPE phase	NR phase	CPE phase	NR phase	CPE phase
0.0	-50.8	1.4	0.139	0.603	41.4	58.5
0.5	-54.4	1.4	0.138	0.599	41.6	58.1
2.0	-49.4	1.4	0.124	0.621	50.9	49.1
4.0	-48.9	1.4	0.111	0.639	57.3	42.7
6.0	-49.0	1.4	0.118	0.636	53.6	46.4

Figure 1

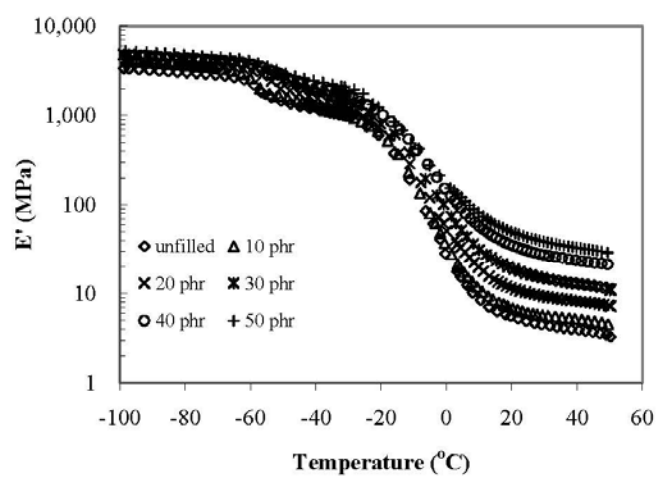


Figure 2

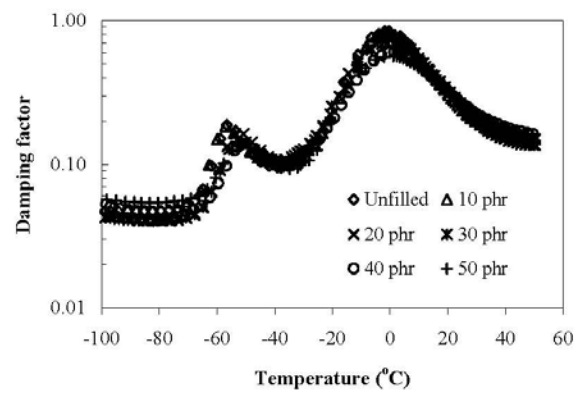


Figure 3

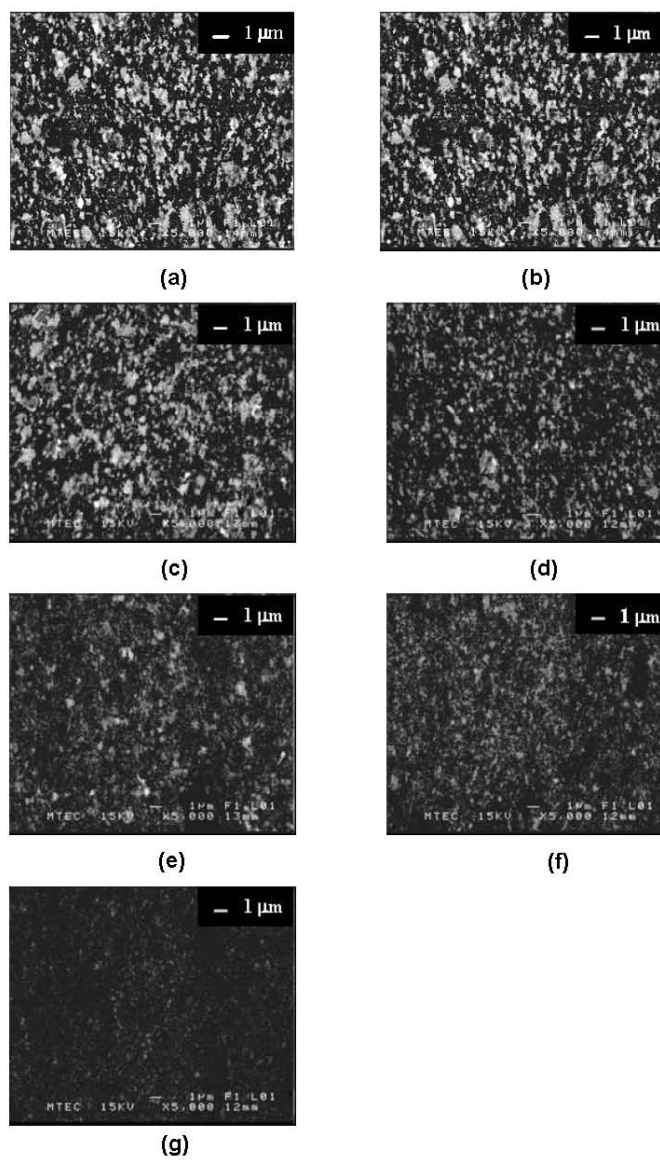


Figure 4

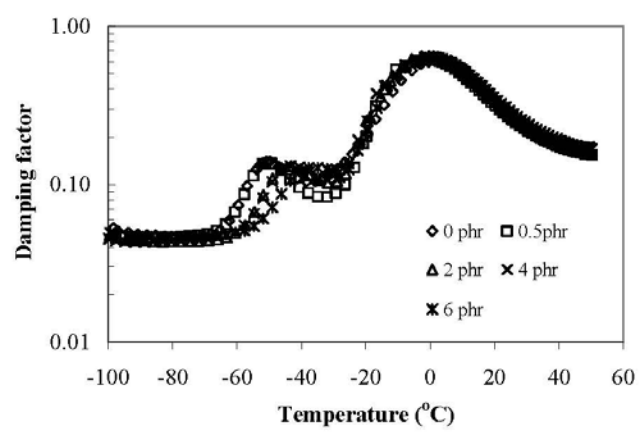


Figure 5

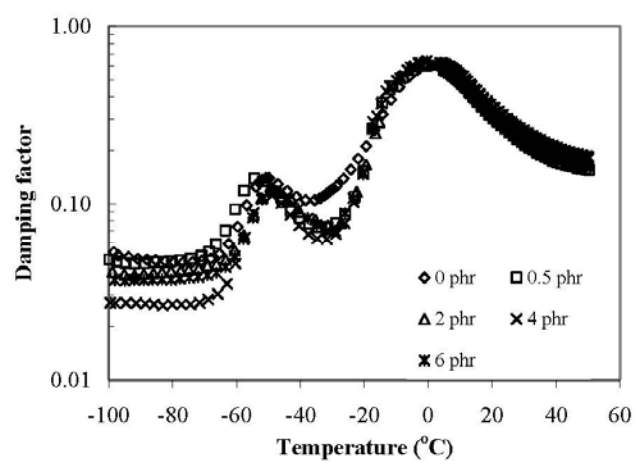


Figure 6

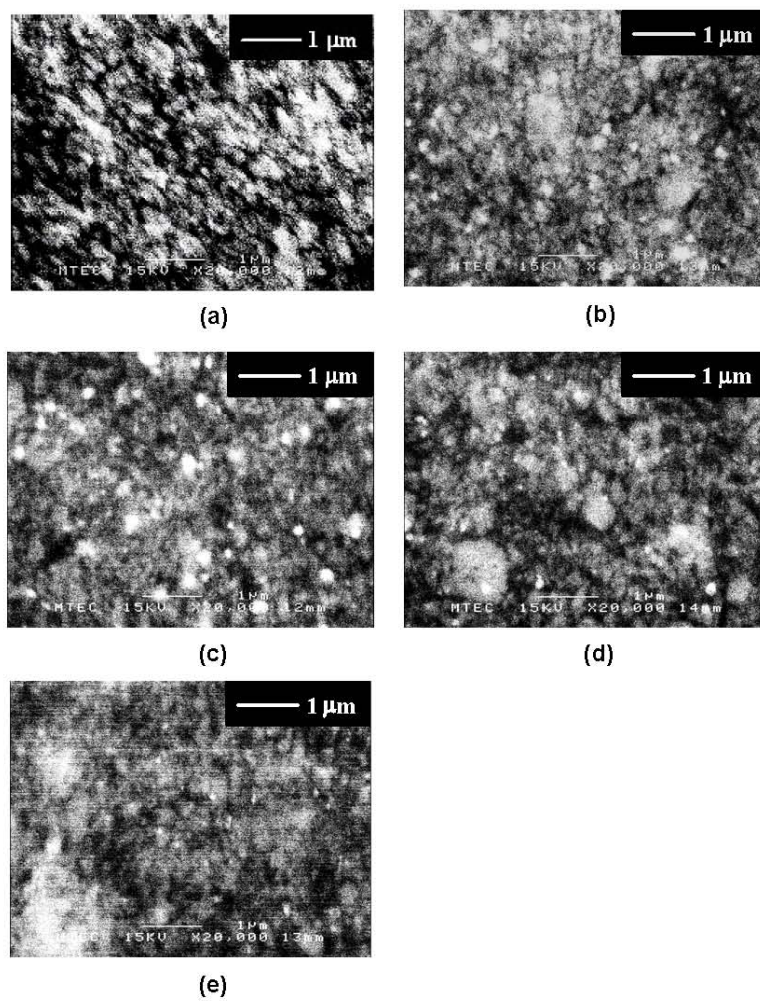
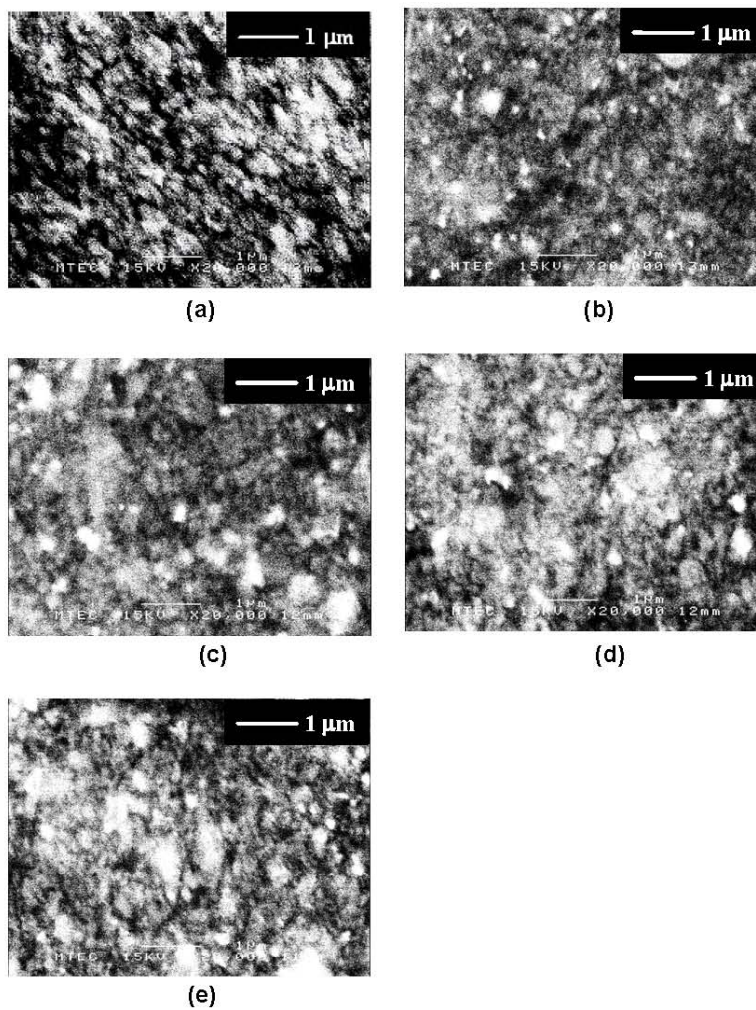


Figure 7





#### เรื่องที่ 4

P. Prasopnatra, P. Sae-oui, **C. Sirisinha**, Rheological properties in recycled CPE/NR blends vulcanised by sulphur, *Journal of Applied Polymer Science* (accept with minor correction)

27-Jun-2008

Dear Dr. Sirisinha:

Thank you for resubmitting your manuscript (# APP-2007-11-3404.R1) entitled "RHEOLOGICAL PROPERTIES IN RECYCLED CPE/NR BLENDS VULCANISED BY SULPHUR" to the Journal of Applied Polymer Science. Your manuscript has been reviewed and the comments of the reviewer(s) are included at the bottom of this letter.

The reviewer(s) have recommended publication, but also suggest some minor revisions to your manuscript. Therefore, I invite you to respond to the reviewer(s)' comments and revise your manuscript.

You can upload your revised manuscript and submit it through your Author Center. Log into <http://mc.manuscriptcentral.com/app> and enter your Author Center, where you will find your manuscript title listed under "Manuscripts with Decisions." Click on the Create a Revision link in the Action column to begin the revised submission process. Please submit your revision by 24-Dec-2008.

When submitting your revised manuscript, please respond to each of the comments made by the reviewer(s) in the space provided. You should use this space to document any changes you make to the original manuscript. Please review the attached document listing the file requirements for your revision.

IMPORTANT: We have your original files. When submitting (uploading) your revised manuscript, please delete the file(s) that you wish to replace and then upload the revised file(s).

Once again, thank you for resubmitting your manuscript to the Journal of Applied Polymer Science. I look forward to receiving your revision.

Sincerely,

Dr. Ed Elce  
Associate Editor, Journal of Applied Polymer Science  
[eelce@sumitomobakelite.com](mailto:eelce@sumitomobakelite.com)

**RHEOLOGICAL PROPERTIES IN RECYCLED CPE/NR BLENDS  
VULCANISED BY SULPHUR**

**Preeyanuch PRASOPNATRA<sup>a</sup>, Pongdhorn SAEOU<sup>b</sup>  
and Chakrit SIRISINHA<sup>\*a,c</sup>**

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University,  
Rama 6 Rd., Bangkok 10400, Thailand.

<sup>b</sup> National Metal and Materials Technology Center,  
114 Thailand Science Park Paholyothin Rd.,  
Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand.

<sup>c</sup> Rubber Research Unit, Faculty of Science,  
Mahidol University, Salaya Campus, Phutthamonthon 4 Rd.,  
Salaya, Nakhon Pathom, 73170, Thailand.

\* To whom correspondence should be addressed

FAX: +662-441-0511; e-mail: sccsr@mahidol.ac.th

John Wiley & Sons, Inc.

## ABSTRACT

Blends of elastomeric chlorinated polyethylene (CPE) and natural rubber (NR) with blend composition ratio of 80/20 were prepared and recycled. Viscoelastic properties of the blends as a function of recycling cycles were monitored. Results obtained reveal that, with increasing recycling cycles, a noticeable change in viscoelastic properties could be observed, i.e., a decrease in elastic modulus ( $G'$ ) associated with a noticeable shift in  $T_g$  of NR phase of blends are observed, implying a molecular change in NR phase via thermal chain-scission mechanism. An influence of magnesium oxide (MgO) as an acid acceptor for CPE on viscoelasticity of blends is investigated. By reducing the amount of MgO, the major change is unexpectedly found in NR rather than CPE phases with similar manner to the increase in recycling cycles. It is proposed that changes in viscoelastic properties of blends by varying MgO loading and recycling cycle are attributed mainly to similar molecular mechanism of thermal degradation, i.e., molecular chain scission in NR phase.

**Keywords:** Rheology; Blends; Degradation; Viscoelastic properties; Recycling

## 1. Introduction

In the mid 1970s, the industrial societies suddenly became aware that the oil reserves upon which the polymer industry is at present based are limited. This was reinforced by a rapid escalation in the price of crude oil and its derivatives, which resulted in a call from ecologists and environmentalists to reverse the trend toward the throw-away society [1-2]. One of various problems which mankind faces is the problem of waste disposal management. Since polymeric materials do not decompose easily, disposal of waste polymers is a serious environmental problem. There are generally four methods of waste recycling: energy recovery (incineration), feedstock recycling (pyrolysis, hydrogenation, gasification), chemical (depolymerisation) and material recycling [3-6].

Chlorinated polyethylene (CPE) possesses high resistances to hydrocarbon oil, heat, and weathering, attributed to the chlorine atoms added to the polyethylene backbone. According to published work, CPE has been blended with many polymers, including polyvinyl chloride, [7-11] styrene-acrylonitrile, [12,13] and polyurethane[14,15].

From our previous work [16,17], up to 50 %wt CPE could be replaced by natural rubber (NR), and still gives phase morphology with NR phase dispersed in CPE matrix, leading to good oil and thermal ageing resistances of the blends similar to those of neat CPE. However, since a peroxide curing

system is used in those work, both NR and CPE phases are vulcanised which ends up with lack of recyclability. Consequently, a sulphur curing system is utilised in 80/20 CPE/NR blends instead of peroxide. By this means, the NR phase in the blends could selectively be vulcanised [18-22], and therefore a recycling of such blends should, in theory, be possible. Therefore, the present study aims to extend our series of work by focusing mainly on recycling of CPE/NR blends with and without magnesium oxide (MgO) as an acid acceptor of CPE. Rheological properties of CPE/NR blends will be investigated.

## **2. Experimental**

### **2.1 Materials**

Details of materials used and blend formulations are shown in Table 1.

### **2.2 Mixing procedure**

In the initial step, NR was masticated at 40 °C using a laboratory-size two-roll mill mixer (LabTech model LRM150, Thailand) to achieve Mooney viscosity (ML1+4 at 100 °C) of approximately 60. For blending process, CPE was melted on a front roll for 1 minute at the set temperatures of 145 °C and 140°C for the front and back rolls, respectively. Afterward, the masticated NR was charged and further mixed for 4 minutes. Compounding ingredients were, thereafter, added and mixed for 5 minutes prior to discharging. Finally, the blend was compression moulded into 1-mm-thick sheets under clamping

pressure of 15 MPa at 155°C to achieve stage-of-cure of 99% as determined from the Rubber Process Analyzer (RPA2000, Alpha Technologies, USA), and designated as a "Virgin" blend.

For a recycling procedure, the virgin blend was cut into small pieces, and re-processed on two-roll mill under similar processing conditions to the virgin blends as described earlier. The blend discharged was denoted as "1<sup>st</sup> recycled blend". By repeating the recycling cycles, the 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> recycled blends were resulted.

### 2.3 Measurement of viscoelastic properties

Rheological study in this work was carried out under oscillatory shear flow with the use of a parallel plate rheometer (Physica model MCR 500, Germany). A 25-mm rotor with grooved surface was used to prevent slippage between polymer melt and rotor surface. A disc specimen with approximately 25 mm in diameter and 1 mm in thickness was prepared from compression moulded sheets. All tests were performed at the test temperature of 170 °C. With the strain sweep test, a linear viscoelastic (LVE) region of materials at the frequency of 1 and 100 rad/s was determined to be subsequently used in the frequency sweep test. In the frequency sweep test, the swept frequency in the range of 1 to 100 rad/s was applied to the test sample. The results of elastic modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ), complex viscosity ( $\eta^*$ ), damping factor ( $\tan\delta$ ) and creep compliance were recorded.



For a determination of viscoelasticity as a function of temperature, a dynamic mechanical thermal analyser (Gabo Explexor, Germany) with a tension mode of deformation was utilised at test frequency and dynamic strain amplitude of 10 Hz and 0.1% strain, respectively. Temperature was swept from -100 to 40 °C with a heating rate of 2 °C/min.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Effect of recycling cycles

In order to gain information on linear viscoelasticity of recycled CPE/NR blends, a strain sweep test is performed, and results obtained are illustrated in Figure 1. Clearly, a linear viscoelastic (LVE) region is apparently to be approximately 0.5 – 15% strain amplitude, regardless the recycling cycles. However, storage modulus ( $G'$ ) at low strain appears to be affected strongly by recycling cycles. Obviously, there are 3 main groups of  $G'$  results, i.e., (i) virgin and 1<sup>st</sup> recycled blends; (ii) 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> recycled blends; and (iii) 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> recycled blends. A reduction in  $G'$  implies a decrease in molecular elasticity of blends. Compared to CPE, NR phase possesses double bonds which are more prone to thermal oxidation, even with the presence of amine-based antioxidant [23]. By contrast, CPE contains no unsaturation and therefore is relatively difficult to be degraded via chain-scission process. Furthermore, the thermal degradation mechanism of CPE is more likely to be a dehydrochlorination process, which would lead to a rise in  $G'$  instead of a decrease in  $G'$  as illustrated in Figure 1 [24]. In order to support the proposed explanation, the time sweep test at high temperature of 170 °C was performed on neat CPE and NR, and results measured are exhibited in Figure 2.



Evidently, with increasing test duration,  $G'$  of neat CPE and NR increases and decreases, respectively, supporting the proposed explanation of Figure 1 that a reduction in  $G'$  with increasing recycling cycle is caused mainly by the occurrence of chain-scission in NR phase. This would lead to a decrease in molecular entanglement and thus elasticity ( $G'$ ). In other words, the thermal degradation of CPE/NR blends is believed to be governed mainly by NR phase.

Damping factor ( $\tan\delta$ ) results as shown in Figure 3 agree very well with the  $G'$  results. The virgin and 1<sup>st</sup> recycled blends are classified as the group with the lowest  $\tan\delta$  implying the highest magnitude of elasticity via a high extent of molecular entanglement due to their good thermal stability. At high strain of deformation, the swing up of  $\tan\delta$  of such blends is relatively small, supporting the high degree of molecular entanglement as discussed earlier. By contrast, the group subjected to highly thermal history, i.e., 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> recycled blends, reveals the highest damping factor due to the highest degree of thermal degradation via molecular chain-scission of NR phase.

A dependence of  $G'$  on frequency is exhibited in Figure 4. It must be noted that the starting test frequency lower than 1 rad/s was not applicable in this work due to the fact that a long test duration required for collecting data would then affect thermal degradation of blends. In other words, at very low test frequency, the frequency effect will be interfered by the occurrence of thermal degradation during the test duration. Noticeably, all blends show increases in moduli with increasing frequency which are typical characteristics of

viscoelastic materials. Referred to a spring-dashpot model, the higher the frequency, the lower the dashpot response due to the insufficient time for its response. Thus, the bulk response is dominated by a spring component rather than dashpot component as frequency increases. In terms of molecular aspect, the dashpot response is related directly to the occurrence of molecular relaxation via molecular flow (or molecular slippage). At high frequency, there is insufficient time available for molecular relaxation leading to an increase in elasticity. In addition, the sensitivity of  $G'$  to frequency slightly increases with increasing recycling cycles. It has previously been reported that the decrease in elastic behaviour of CPE/NR blends results in an increase of time-dependent behaviour [19,21,25]. Consequently, the results of frequency-dependent  $G'$  agree with the proposed explanation of molecular chain-scission.

In order to further explore change in viscoelastic properties affected by thermal history, a creep test was conducted. Figure 5 exhibits creep compliance at a function of time at a given shear stress. As expected, creep compliance increases with time for all blends. Also, rate of creep phenomenon is more evident in the blends with high magnitude of thermal experience. According to spring-dashpot model, creep is a result of dashpot response at very low test frequency that means a molecular flow. Thus, the blends with high recycling cycles would reveal high creep values attributed to a large amount of highly chain-scissioned molecules caused by thermal degradation. Notably, the result trends of blends with different recycling cycles are more apparent in the case of creep test, compared with the oscillatory test.

Alternatively, it could be stated that the molecular structure of polymers determined via rheological response is most sensitive at very low test frequency.

### 3.2 Effect of magnesium oxide (MgO)

Referred to previous section, it is believed that changes in viscoelastic properties of 80/20 CPE/NR blends caused by thermal experience occur mainly in NR rather than CPE phases. This is because of a saturation structure of CPE backbone. As a consequence, in this section, an attempt to alter thermal stability of CPE phase was carried out by varying amount of MgO as a thermal stabiliser via hydrochloric acid acceptance.

Figure 6 illustrates an influence of MgO loading on  $G'$  under strain sweep test of 5<sup>th</sup> recycled blends. It is evident that, at any given strain amplitude of deformation,  $G'$  of blends reduces with decreasing MgO loading. Notably, the blend without MgO reveals relatively low  $G'$ , compared to blends with MgO, implying relatively small magnitude of elasticity and thus poor thermal stability of this blend. Initially, it is anticipated that, by alternating MgO loading, the occurrence of thermal degradation via dehydrochlorination would be observed. A consequence of dehydrochlorination process in chlorinated polymer would generally yield a crosslink and thus a rise in stiffness (or  $G'$  in this case) as illustrated previously in Figure 2. However, the overall results of blends with various loadings of MgO reveal the opposite result trend, i.e., a decrease in  $G'$ . Based on the results obtained, it is hypothesized that the

decrease in  $G'$  might deal with a molecular change of NR phase rather CPE phase.

In order to prove such proposed hypothesis, the DMTA test was performed, and the results of glass transition temperatures ( $T_g$ ) in each phase of blends are summarized in Table 2. It is evident that, within the experimental error of 2 °C as an instrument temperature tolerance, values of  $T_g$  as determined from damping peaks of each phase is affected by MgO loading in different ways. It is apparent that the morphology of this blend system is a two-phase morphology with individual  $T_g$ . By decreasing MgO loading,  $T_g$  of NR phase significantly shifts to the lower temperature implying a molecular change of NR phase. On the contrary,  $T_g$  of CPE phase is almost unchanged by varied loading of MgO. The explanation is proposed as follows: with low loading of acid acceptor (MgO), a large amount of hydrochloric acid released from CPE dehydrochlorination reaction might cause acidity of the bulk, accelerating molecular change of NR phase via chain-scission mechanism. It is also noticeable that the trend of  $T_g$  shift to the lower temperature is similar to that found in blends with various recycling cycles as illustrated in Table 3. As discussed previously, by increasing thermal history, the NR phase with unsaturation structure is prone to be degraded leading to its greater molecular mobility and thus a shift in  $T_g$  to the lower temperature. This is, therefore, logical to state that changes in viscoelastic properties of blends by varying MgO loading and recycling cycle are attributed dominantly to similar molecular mechanism of thermal degradation, i.e., a molecular chain-scission in NR phase.

#### 4. Conclusions

Blends of chlorinated polyethylene (CPE) and natural rubber (NR) at blend composition ratio of 80/20 were prepared and recycled. Changes in viscoelastic properties of blends by recycling were monitored. The following conclusions could be drawn from the results obtained:

1. With increasing recycling cycles, a decrease in blend elastic modulus associated with a noticeable shift in  $T_g$  of NR phase are observed. The results imply a molecular change in NR phase via thermal chain-scission mechanism.
2. By reducing the amount of magnesium oxide (MgO) as an acid acceptor for CPE, the major change is unexpectedly found in NR rather than CPE phases with similar manner to the increase in recycling cycles. It is therefore believed that changes in viscoelastic properties of blends by varying MgO loading and recycling cycle are attributed to similar molecular mechanism of thermal degradation, i.e., molecular chain scission in NR phase.

#### Acknowledgement

The author would like to express their gratitude to the Thailand Research Fund (TRF) for funding this research.



## References

1. Martuscelli, E.; Palumbo, R.; Kryszewski, M. Polymer blends: Processing, morphology and properties; Plenum Press: New York, 1980.
2. Folkes, M.J.; Hope, P.S. Polymer blends and alloys; Chapman & Hall, 1993.
3. Fortelny, I.; Michakova, D.; Krulis, Z. Polym Degrad Stab 2004, 85, 975.
4. Kahovec, J. Macromolecular symposia: Recycling of polymers; Wiley-VCH: Germany, 1998.
5. Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A. Polym Degrad Stab 2004, 85, 1045.
6. Voute, C. "Why Recycle?", Rainbow, A.K.M., Ed.; Birmingham: UK, 1994.
7. Stoeva, S. J Appl Polym Sci 2006, 101, 2602.
8. Maksimov, R.D.; Ivanova, T.; Zicans, J.; Negreeva, S.N.; Plume, E. Mater Res Innov 2003, 7, 326.
9. Vrandecic, N.S.; Klaric, I.; Roje, U. J Therm Anal Calorim 2001, 65, 907.
10. Yang, W.; Wu, Q.; Zhou, L.; Wang, S. J Appl Polym Sci 1997, 66, 1455.
11. Oommen, Z.; Groeninckx, G.; Thomas, S. J Appl Polym Sci 1997, 65, 1245.
12. Hwang, I.J.; Lee, M.H.; Kim, B.K. Eur Polym J 1998, 34, 671.
13. Hwang, I.J.; Kim, B.K. J Appl Polym Sci 1998, 67, 27.

14. Kosciielecka, A. *Eur Polym J* 1993, 29, 23.
15. Maity, M.; Das, C.K. *Polym Int* 2000, 49, 757.
16. Sirisinha, C.; Sae-oui, P.; Guaysomboon, J. *J Appl Polym Sci* 2003, 90, 4038.
17. Sirisinha, C.; Sae-oui, P.; Guaysomboon, J. *Polymer* 2004, 45, 4909.
18. Sirisinha, C.; Sae-oui, P.; Pattanawanidchai, S. *J Appl Polym Sci* 2004, 93, 1129.
19. Phewthongin, N.; Sae-oui, P.; Sirisinha, C. *Polym Test* 2005, 24, 227.
20. Pattanawanidchai, S.; Sae-oui, P.; Sirisinha, C. *J Appl Polym Sci* 2005, 96, 2218.
21. Phewthongin, N.; Sae-oui, P.; Sirisinha, C. *J Appl Polym Sci* 2006, 100, 2565.
22. Phewphong, P. Sae-oui, P.; Sirisinha, C. *J Appl Polym Sci* 2007, 107, 2638.
23. Pimolsiriphol, V.; Saeoui, P.; Sirisinha, C. *Polym-Plast Technol* 2007, 46, 113.
24. Chatterjee, N.; Basu, S.; Palit, S.K. ; Maiti, M.M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1994, 32, 1225.
25. Phewthongin, N.; Sae-oui, P.; Sirisinha, C. *Appl Rheol* 2006, 16, 182.

**Table captions**

Table 1	Materials used in the present study
Table 2	Glass transition temperature ( $T_g$ ) of CPE and NR phases in 5 <sup>th</sup> recycled CPE/NR blends
Table 3	Glass transition temperature ( $T_g$ ) of CPE and NR phases in CPE/NR blends with various recycling cycles



**Figure captions**

- Figure 1 Storage modulus ( $G'$ ) as a function of strain amplitude at 1 rad/s CPE/NR blends with various recycling cycles
- Figure 2 Storage modulus ( $G'$ ) of neat CPE and NR as a function of test duration at 170 °C
- Figure 3 Damping factor ( $\tan\delta$ ) as a function of strain amplitude at 1 rad/s of CPE/NR blends with various recycling cycles
- Figure 4 Storage modulus ( $G'$ ) as a function of angular frequency at 10% strain of CPE/NR blends with various recycling cycles
- Figure 5 Creep compliance of CPE/NR blends with various recycling cycles
- Figure 6 Influence of MgO loading on storage modulus ( $G'$ ) as a function of strain amplitude at 100 rad/s in 5<sup>th</sup> recycled blends

Material	Manufacturer/supplier	Functionality	Amount (phr)
Chlorinated polyethylene (CPE; Tyrin 702P)	DuPont Dow Elastomer Co., Ltd, USA	Raw polymer	80
Natural rubber (NR; STR20)	Thailand	Raw polymer	20
Stearic acid (Commercial grade)	Polychem Co., Ltd, Thailand	Cure activator	2
Magnesium oxide (MgO, Commercial grade)	Boonthavorn Co., Ltd, Thailand	Cure activator and acid acceptor	Variable <sup>a</sup>
Sulphur (Commercial grade)	Siam Chemicals Co., Ltd, Thailand	Curing agent	2
Santocure TBBS <sup>b</sup>	Flexsys Co., Ltd, USA	Cure accelerator	1
Santoflex IPPD <sup>c</sup>	Flexsys Co., Ltd, USA	Antioxidant	4
Santogard PVI <sup>d</sup>	Flexsys Co., Ltd, USA	Prevulcanisation inhibitor	1

**Footer of Table 1**

<sup>a</sup> Amounts of stabilizer (MgO): 0, 1, 2.5, 4 and 5 phr

<sup>b</sup> N-t-butyl-2-benzothiazolesulfenamide

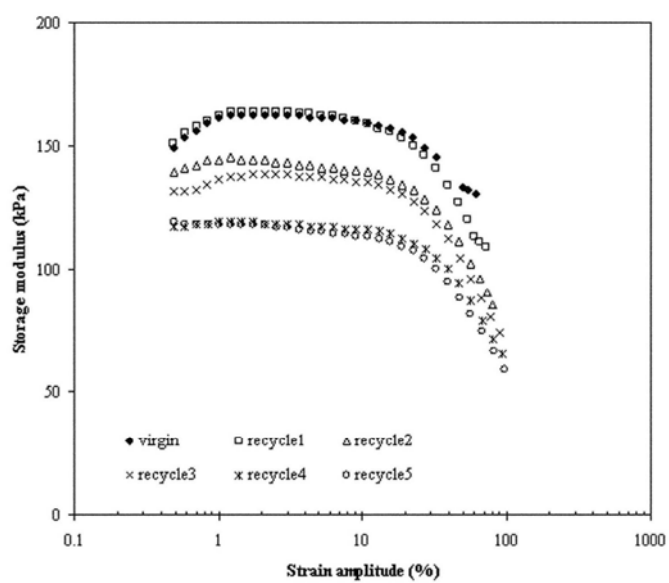
<sup>c</sup> N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine

<sup>d</sup> N-(cyclohexylthio)phthalimide

For Peer Review

MgO loading (phr)	Glass transition temperature (°C)	
	NR phase	CPE phase
0	-51.0	-0.8
1	-52.4	-0.5
2.5	-50.3	-2.6
4	-52.5	-0.6
5	-47.8	-1.1

Recycling cycle	Glass transition temperature (°C)	
	NR phase	CPE phase
Virgin	-40.4	-0.8
1 <sup>st</sup>	-38.4	-0.8
2 <sup>nd</sup>	-53.3	-0.6
3 <sup>rd</sup>	-54.8	-0.5
4 <sup>th</sup>	-53.2	-0.7
5 <sup>th</sup>	-51.0	-0.8



**Fig. 1** Storage modulus ( $G'$ ) as a function of strain amplitude at 1 rad/s CPE/NR blends with various recycling cycles  
112x99mm (600 x 600 DPI)

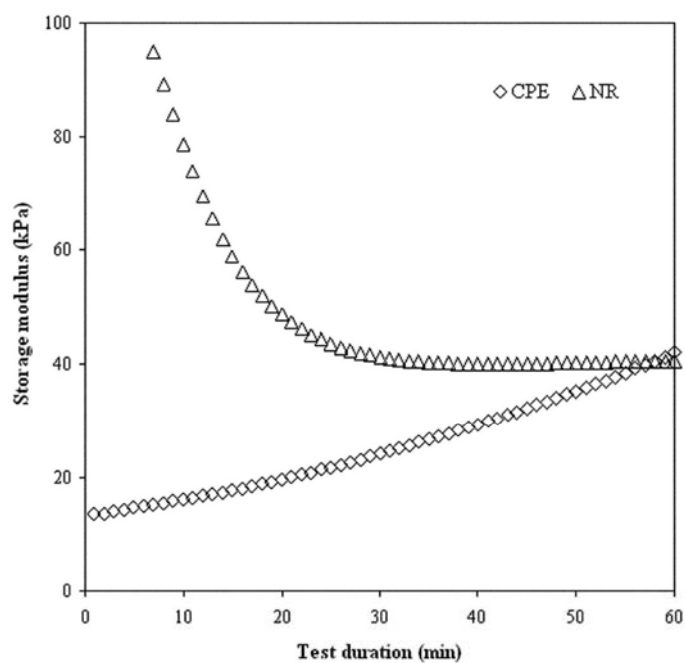
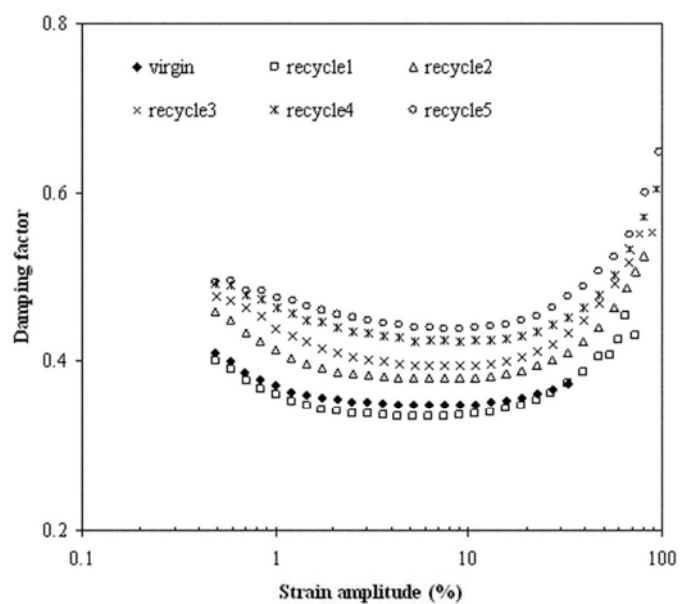
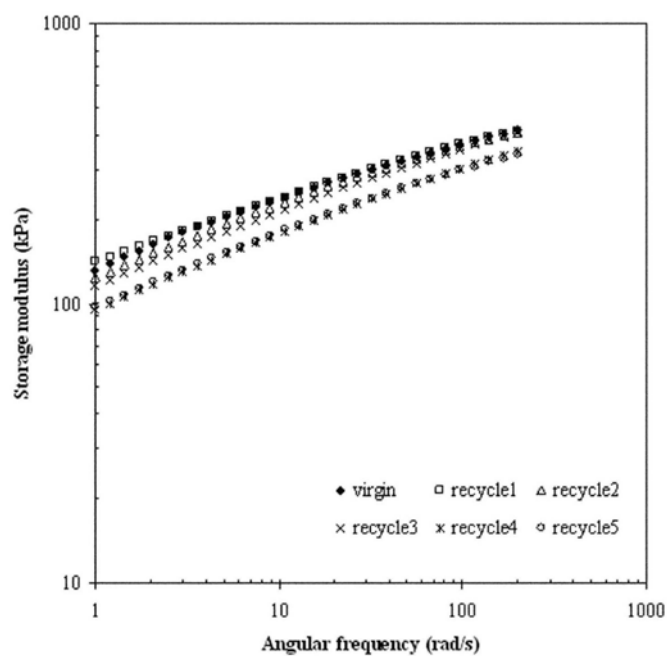


Figure 2 Storage modulus ( $G'$ ) of neat CPE and NR as a function of test duration at 170 C  
123x120mm (600 x 600 DPI)



**Figure 3** Damping factor ( $\tan\delta$ ) as a function of strain amplitude at 1 rad/s of CPE/NR blends with various recycling cycles  
116x106mm (600 x 600 DPI)





**Figure 4** Storage modulus ( $G'$ ) as a function of angular frequency at 10% strain of CPE/NR blends with various recycling cycles  
125x123mm (600 x 600 DPI)

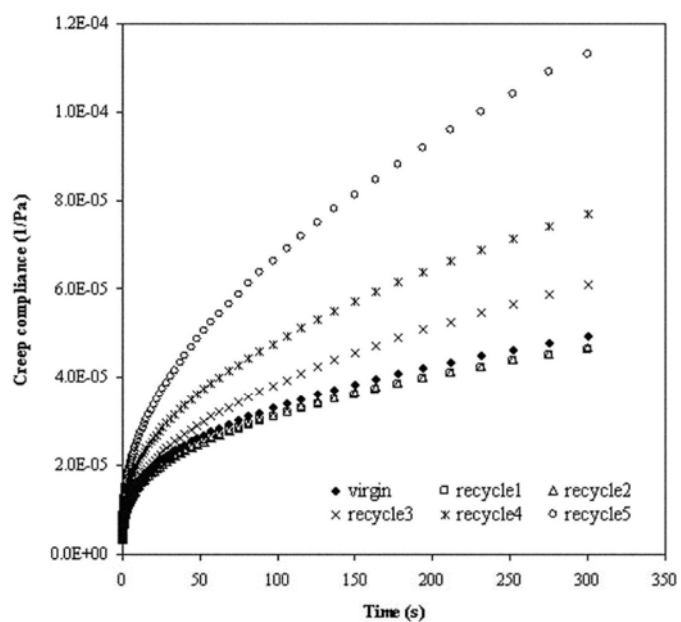
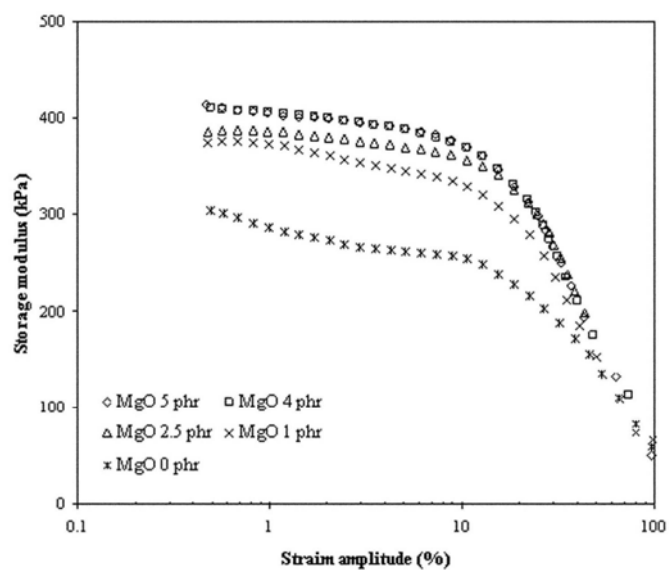


Figure 5 Creep compliance of CPE/NR blends with various recycling cycles  
121x115mm (600 x 600 DPI)



**Figure 6** Influence of MgO loading on storage modulus ( $G'$ ) as a function of strain amplitude at 100 rad/s in 5th recycled blends  
111x97mm (600 x 600 DPI)

## เรื่องที่ 5

P. Wongwittayakool, P. Sae-oui, C. Sirisinha, Rheological properties of chlorinated polyethylene blended with low-cost grade natural rubber, International Polymer Processing (accepted with revision)

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CHLORINATED POLYETHYLENE  
BLENDED WITH LOW-COST GRADE  
NATURAL RUBBER

Panjaporn WONGWITTHAYAKOOL<sup>a</sup>, Pongdhorn SAEOU<sup>b</sup>  
and Chakrit SIRISINHA<sup>\*a,c</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University,  
Rama 6 Rd., Bangkok 10400, Thailand.

<sup>b</sup> National Metal and Materials Technology Center,  
114 Thailand Science Park Paholyothin Rd.,  
Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand.

<sup>c</sup> Rubber Research Unit, Faculty of Science,  
Mahidol University, Salaya Campus, Phutthamonthon 4 Rd.,  
Salaya , Nakhon Pathom, 73170, Thailand.

\* To whom correspondence should be addressed

FAX: +662-441-0511; e-mail: [sccsr@mahidol.ac.th](mailto:sccsr@mahidol.ac.th)

## ABSTRACT

A low-cost grade natural rubber (STR20 NR) was used for partly substituting elastomeric chlorinated polyethylene (CPE) and cured by sulfur. Rheological properties of blends with various blend composition ratio under oscillatory and steady shear flows were investigated. Cure behavior is found to be promoted by increasing NR content. Viscoelastic behavior of CPE/NR blends as determined from the Rubber Process Analyzer (RPA2000) is controlled strongly by blend composition. Uncured blends show relatively poor storage modulus associated with high damping factor probably due to the thermal degradation of NR phase. By contrast, after curing NR phase in blends, bulk rheological properties change remarkably. Blends with NR as a major component reveal frequency-independent with broad linear viscoelastic (LVE) region. Flow properties under capillary shear of uncured blends agree well with those under oscillatory shear, i.e., the greater the NR content, the lower the apparent shear viscosity. Surprisingly, even without the elimination of elastic effect by the Bagley correction, it is still possible to superimpose plots of complex viscosity against test frequency over those of apparent shear viscosity against wall shear rate, which are different from the rheological properties of CPE blended with premium grade of NR (STR5L).

Keywords: Rheology, Viscoelastic properties, Chlorinated polyethylene,  
Natural rubber, Blends

## 1. INTRODUCTION

Blending is known to be one of effective techniques to achieve desired properties of final products, and product cost could sometimes be reduced by blending one polymer with another low-cost polymer. Apart from mechanical properties, rheological properties including shear viscosity and elasticity of polymer melts are known to be crucial for polymer processing. There are generally factors affecting rheological properties in polymer melts, e.g. nature of the polymers and their blend composition [1-6] as well as blending conditions [7-8]. In addition, if filled blends are concerned, the uneven distribution of filler in each phase of the blends is reported to affect significantly the mechanical properties of elastomeric blends. [9-11].

Chlorinated polyethylene (CPE) is widely used in applications requiring high resistances to hydrocarbon oil, heat and weathering, which are mainly attributed to the saturated structure and the presence of chlorine atoms on the molecular backbone. In order to achieve desired properties of CPE-based products, CPE has been blended with various polymers including polyvinyl chloride (PVC) [12-15], styrene-acrylonitrile (SAN) [16-17] and polyurethane (PU) [18-19] and natural rubber (NR) [5-6,8,11, 20-22].

Referred to our previous work [5,6,8,11,20-22], it has been reported that a certain amount of CPE could be substituted by NR, giving similar tensile



properties to neat CPE, depending on curing systems used for vulcanizing NR phase in blends. In addition, it has been found that viscoelastic properties of CPE/NR blends are governed strongly by curing of NR phase as well as by adding silica to the blends. However, in those work, a premium grade of NR (i.e., STR5L NR) were used in order to minimize complexity of the blend systems which might be affected by a large amount of dirt and non-rubber substances such as protein and fatty acid. Therefore, the present work aims to further reduce a product cost by the use of low-cost grade NR (i.e., STR20 NR) containing a larger amount of dirt and non-rubber substances than the STR5L NR. Cure and viscoelastic behaviors will be discussed.

## **2. EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materials**

Details of materials used and blend formulation are shown in Table 1.

### **2.2 Mixing procedure**

Referred to our previous work [5], CPE/NR blend composition ratios of 100/0, 20/80, 50/50, 80/20 and 0/100 were used for the study. Blending was carried out in a laboratory-size two roll mill mixer (LabTech model LRM150, Thailand) at set temperatures of 140 and 135 °C for front and back rolls, respectively.

Initially, CPE was allowed 1 minute for melting, and NR was then charged. After blending for 4 minutes, curatives and antioxidant were added to the blends and mixing was carried on for 5 minutes before discharging. The blends were, finally, compression molded into 1-mm thick sheets under pressure of 15 MPa at 155°C. Cure time used was determined from the Rubber Process Analyzer (RPA 2000, Alpha Technologies, USA).

### 2.3 Measurement of viscoelastic properties

In order to investigate cure behavior of blends, the Rubber Process Analyzer (RPA2000, Alpha Technologies, USA) was utilized according to ASTM D2084 at 155 °C. Scorch time ( $t_{s2}$ ) was determined from time to achieve torque rise of 2 units above the minimum torque. Cure time used in the present work is the time to reach 90 % cure or  $t_{c90}$ .

Viscoelastic properties of blends were measured under 2 different modes of shear, namely, oscillatory and steady shear flow, with the uses of a Rubber Process Analyzer (RPA2000, Alpha Technologies, USA) and a rate-controlled capillary rheometer (Goettfert Rheotester 2000, Germany).

In the case of oscillatory shear flow with RPA2000, the measurement was performed at test temperatures of 170 and 50 °C for uncured and cured blends, respectively. A linear viscoelastic (LVE) region of the blends was

initially determined at the test frequencies of 1 and 100 rad/s. Thereafter, the frequency sweep test was performed using the strain within the LVE region.

For the rate-controlled capillary rheometer, an apparent shear stress as a function of apparent shear rate was determined using three dies with different lengths over diameter of 10/2, 20/2 and 30/2.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Cure behavior

In CPE/NR blends, only NR phase is capable of sulfur curing due to the presence of double bonds in NR molecules. Consequently, the cure behavior observed would solely be attributed to the response of NR phase.

Figs. 1 and 2 illustrate cure behavior of blends with various NR content. It is evident that scorch time and cure time decrease as NR content increases which are believed to be due to the migration of curatives from CPE to NR phase. Curatives is relatively polar and therefore more soluble in CPE than NR phase. As NR content increases, the amount of CPE is simultaneously decreased, leading to a reduction in solubility of curatives in CPE phase. As a consequence, the migration of curatives from CPE to NR phase takes place giving a cure promotion of NR phase. Also, a short scorch time is considered as a poor process safety, and needed to be lengthened. In the present work, the prevulcanization inhibitor or PVI was used for a scorch delay purpose. It

can be seen from Fig. 1 that, as expected, scorch time could significantly be increased by PVI addition. It is known that PVI could react stoichiometrically with cure accelerator, and delay vulcanization until all PVI is consumed. In addition, a magnitude of delay is more obvious in the blends with low NR content. This implies that the PVI might be soluble in NR phase rather than CPE phase. In the blends with low NR content, the concentration of PVI in NR phase is high and therefore could effectively delay cure of NR phase.

In the case of crosslink density as determined from torque differences from cure curves, Fig. 3 shows that the crosslink density increases with increasing NR content which is due to the curative migration effect as discussed previously. Also, the addition of 0.5 phr PVI appears to increase crosslink density of NR phase in blends. Further increase in PVI concentration gives no significant change in crosslink density.

### **3.2 Oscillatory shear flow**

#### **3.2.1 Uncured blends**

Generally, viscoelastic behavior of polymer under molten state would give informative data on processability. Thus, in the present work, viscoelasticity of uncured blends were determined using the RPA2000 at test temperature of 170 C at which CPE matrix could flow freely.

Results of strain sweep test at various blend ratio are shown in Fig. 4. It can be seen that storage modulus, or usually known as elastic modulus ( $G'$ ), depends strongly on strain of deformation. At low strain, each blend ratio exhibits a region with strain-independent  $G'$  which is usually known as a linear viscoelastic (LVE) region. According to the spring-dashpot model, with the strain in LVE region, molecular entanglement leads to a dominant spring response. At strain greater than the critical strain ( $\gamma_c$ ), molecular slippage taking place causes a sharp decrease in  $G'$ . With increasing NR content, there is no significant difference in broadness of LVE region. Also, it is evident that the blends with high NR content possess low  $G'$  which is caused by a thermal-oxidative degradation of NR phase during blending at high set temperature of 140 C. Notably, the actual batch temperature is much higher than the set temperature caused by shear heating. It is known that NR is prone to thermal degradation due to the presence of unsaturation on its backbone. Similar observation is reported elsewhere [5].

Fig. 5 illustrates the results of damping factor ( $\tan\delta$ ). Clearly, all blends show a strong swing up of damping factor at high strain which is due to the energy dissipation via a molecular slippage. In addition, the damping factor is apparently not sensitive to the blend composition ratio, implying that, at high temperature of 170 C, both CPE and NR phases possess similar magnitude of energy dissipation per cyclic deformation of a volumetric unit of rubber.

Regarding the frequency-dependent viscoelasticity of uncured blends, Fig. 6 exhibits an obvious increase in  $G'$  as angular frequency increases. Based on the spring-dashpot model, it is known that the deformation in dashpot component is time-dependent. Consequently, a sharp increase in  $G'$  with test frequency implies insufficient time for a response of dashpot component to the test frequency, and therefore spring component takes control of the bulk viscoelastic response. In other words, with increasing test frequency, there is insufficient time for molecular relaxation via molecular flow, leading to an increase in elastic energy via molecular entanglement. The blends with relatively high NR content gives relatively low  $G'$  associated with high damping factor (see Fig. 7) at any test frequency due to a thermal degradation of NR phase as discussed previously.

### 3.2.2 Cured blends

In the case of viscoelastic properties of cured blends at 50 °C (which is referred to be a service temperature of final products), it is found that similar trend of  $G'$  to those at 170 °C (see Fig. 4) could be observed, i.e.,  $G'$  decreases with NR content. Notably, the damping factor results as shown in Fig. 8 illustrate clearly an almost frequency-independent behavior in the blends with a large amount of NR. Also, these blends with NR as a major component show relatively low damping factor. Undoubtedly, the presence of sulfidic linkages as chemical crosslinks in NR phase is responsible for the results. It is known that the molecular restriction via chemical crosslink is

analogous to the spring response, and therefore is not affected by deformation strain (i.e., the LVE region is broadened). In addition, the results of damping factor are in good accordance with those of crosslink density as illustrated previously in Fig. 3. With increasing NR content in blends, the crosslink density increases, leading to a reduction damping factor of these blends.

Figs. 9 and 10 exhibits the outstanding role of sulfidic linkages on viscoelastic properties as a function of test angular frequency. Obviously,  $G'$  and  $\tan\delta$  of the blends with cured NR as a major component is almost independent of test frequency. This is a strong evidence that the viscoelastic properties of these blends is governed mainly by a spring component. By contrast, the blends with CPE as a major component still show sharp dependence of viscoelasticity on test frequency. The higher the frequency, the higher the  $G'$  due to the insufficient time for viscous or dashpot response (i.e., molecular relaxation). A relatively low damping factor in blends with a relatively high content of cured NR phase is attributed to a limited molecular flow and thus a small magnitude of energy loss per cyclic deformation of a volumetric unit of rubber.

### 3.3 Steady shear flow

Since a rate-controlled capillary rheometer was utilized to determine flow properties under steady shear flow of CPE/NR blends, only uncured blends could be characterized. Apparently, Fig. 11 shows that all blends exhibit a

strong pseudoplastic behavior (i.e., shear viscosity decreases with increasing shear rate) due to molecular disentanglement at high shear rate. Furthermore, shear viscosity of blends decreases with increasing NR content which could be explained by a decrease in molecular weight via thermal degradation of NR phase during blending at high temperature as discussed previously.

In order to correlate the oscillatory to the steady shear results, the Cox and Merz's concept (i.e., a complex viscosity as a function of frequency is equivalent to an apparent shear viscosity as a function of shear rate) was applied to the rheological data obtained, and the results are shown in Fig. 12. Surprisingly, even without the elimination of elastic effect by the Bagley correction, it is still possible to superimpose plots of complex viscosity against test frequency over those of apparent shear viscosity against wall shear rate, which are different from the rheological properties of CPE blended with STR5L reported elsewhere [6]. Phewthongin and co-workers found that the oscillatory and steady shear results could be superimposed only if the elastic effect was removed from the results with the uses of dynamic viscosity and Bagley correction. Also, it has been reported that the blends with STR5L NR as a major component still exhibit slightly greater values of shear viscosity determined from oscillatory rheometer. The results illustrate that the rheological responses of CPE blended with STR5L NR are different from those with relatively low-cost STR20 NR to some extent. A possible explanation of discrepancy in rheological behavior of the blends with premium and low-cost grades of NR is proposed in terms of lubricating effect. It is



known that non-rubber substances in NR include natural fatty acids whose is larger in low-cost grade NR. Such fatty acids could act as internal lubricants. This would lead to a promotion of molecular flow and thus viscous response.

#### **4. CONCLUSIONS**

Elastomeric blends of CPE and a low-cost grade NR (STR20 NR) with various blend composition ratios were prepared, and their rheological behavior were investigated with the uses of oscillatory and steady shear rheometers. The following conclusions could be drawn. The use of low-cost NR possessing a relatively large amount of dirt and non-rubber substances shows poor scorch safety which could be overcome by the addition of prevulcanization inhibitor (PVI). Scorch and cure times are found to be affected strongly by NR content. In the blends with low NR content, their viscoelastic properties are dominated by viscous response, i.e., the time-dependent viscoelastic properties of CPE matrix. By contrast, as NR content increases, NR with sulfidic linkages becomes a matrix exhibits a strong elastic response with time-independent behavior. Unexpectedly, even without the elimination of elastic effect by the Bagley correction, it is still possible to superimpose plots of complex viscosity against test frequency over those of apparent shear viscosity against wall shear rate, which are different from the rheological properties of CPE blended with a premium grade NR (STR5L).

#### **5. ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors would like to express their gratitude to the Thailand Research Fund (TRF) for funding this research.

## REFERENCES

1. Aji, A., et al., "Elongational Rheology of LLDPE/LDPE Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3070-3077 (2003)
2. Hameed, T., Hussein, I. A., "Rheological Study of the Influence of Mw and Comonomer Type on the Miscibility of m-LLDPE and LDPE Blends", *Polymer*, **43**, 6911-6929 (2002)
3. Jacovic, M. S., et al., "A Rheological Study of Long Branching in Polyethylene by Blending", *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 517-527 (1979)
4. Huang, D. C., Shroff, R. N., "Converging Flow of Polymer Melts", *J. Rheol.*, **25**, 605-617 (1981)
5. Sirisinha, C., et al., "Rheological Properties, Oil, and Thermal Resistance in Sulfur-Cured CPE/NR Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1129-1135 (2004)
6. Phewthongin, N., et al., "A Study of Rheological Properties in Sulfur-Vulcanized CPE/NR Blends", *Polym. Test.*, **24**, 227-233 (2005)
7. Dealy, J. M., Wissbrun K. F.: *Melt Rheology and its Role in Plastic Processing: Theory and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York (1990)
8. Phewthongin, N., et al., "Comparison of Viscoelastic Behavior in Silica Filled Cured and Uncured CPE/NR Blends with Various Mixing Time", *Appl. Rheol.*, **16**, 182-189 (2006)

9. Fouche, P. M., McGill, W. J., "The Effect of the Distribution of Crosslink Densities and Carbon Black between Phases on Physical Properties of Polyisoprene/Polybutadiene Blends", *Plast. Rubb. Comp. Proc. Appl.*, **18**, 317-321 (1992)
10. Sirisinha, C., Prayoonchatphan, N., "Study of Carbon Black Distribution in BR/NBR Blends Based on Damping Properties: Influences of Carbon Black Particle Size, Filler, and Rubber Polarity", *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3198-3203 (2001)
11. Pattanawanidchai, S., et al., "Influence of Precipitated Silica on Dynamic Mechanical Properties and Resistance to Oil and Thermal Aging in CPE/NR Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 2218-2224 (2005)
12. Yang, W., et al., "Styrene-co-Acrylonitrile Resin Modifications of PVC/CPE Blends", *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 1455-1460 (1997)
13. Koklas, S. N., et al., "Compatibilization of Chlorinated Polyethylene/Poly(vinyl chloride) Blends with Epoxidized Natural Rubber", *Polymer*, **32**, 66-72 (1991)
14. Oommen, Z., Thomas, S., "Mechanical Properties and Failure Mode of Thermoplastic Elastomers from Natural Rubber/Poly(methyl methacrylate)/Natural rubber-g-Poly(methyl methacrylate) Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1245-1255 (1997)
15. Siegmann, A., Hiltner, A., "Impact Modification of Poly(vinyl chloride) with Chlorinated Polyethylene. I. Blend Morphology", *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 869-876 (1984)

16. Hwang, I. J., et al., "Preparation and Properties of SAN/EPDM/CPE Ternary Blends", *Eur. Polym. J.*, **34**, 671-675 (1998)
17. Hwang, I. J., Kim, B. K., "Effect of the Type of SAN in SAN/CPE Blend: Morphology, Mechanical, and Rheological Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 27-36 (1998)
18. Koscielecka, A., "Chlorinated Polyethylene as a Modifier of Thermal Stability of Polyurethane", *Eur. Polym. J.*, **29**, 23-26 (1993)
19. Maity, M., Das, C. K., "Specialty Polymer Blends of Polyurethane Elastomers and Chlorinated Polyethylene Rubber (Peroxide Cure)", *Polym. Int.*, **49**, 757-762 (2000)
20. Sirisinha, C., et al., "Relationship among Phase Morphology, Oil Resistance, and Thermal Aging Properties in CPE/NR Blends: Effect of Blending Conditions", *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 4038-4046 (2003)
21. Sirisinha, C., et al., "Oil and Thermal Aging Resistance in Compatibilized and Thermally Stabilized Chlorinated Polyethylene/Natural Rubber Blends", *Polymer*, **45**, 4909-4916 (2004)
22. Phewthongin, N., et al., "Rheological Behavior of CPE/NR Blends Filled with Precipitated Silica", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2565-2571 (2006)

### Figure Captions

- Fig. 1 Influences of blend composition ratio and PVI concentration on scorch time ( $t_{s2}$ ) of blends at cure temperature of 155°C
- Fig. 2 Influences of blend composition ratio and PVI concentration on cure time ( $t_{c90}$ ) of blends at cure temperature of 155°C
- Fig. 3 Crosslink density in terms of torque difference ( $\Delta S$ ) as a function of NR content with various PVI concentrations at cure temperature of 155°C
- Fig. 4 Storage modulus ( $G'$ ) as a function of strain amplitude of uncured blends with various blend composition ratios at test temperature of 170°C
- Fig. 5 Damping factor ( $\tan\delta$ ) as a function of strain amplitude of uncured blends with various blend composition ratios at test temperature of 170°C
- Fig. 6 Frequency-dependent storage modulus ( $G'$ ) of uncured blends with various blend composition ratios
- Fig. 7 Frequency-dependent damping factor ( $\tan\delta$ ) of uncured blends with various blend ratios
- Fig. 8 Damping factor ( $\tan\delta$ ) as a function of strain amplitude of cured blends with various blend composition ratios at test temperature of 50°C
- Fig. 9 Frequency-dependent storage modulus ( $G'$ ) of cured blends with various blend composition ratios

- Fig. 10      Frequency-dependent damping factor ( $\tan\delta$ ) of cured blends with various blend composition ratios
- Fig. 11      Apparent shear viscosity curves of CPE/NR uncured blends with various blend composition ratios
- Fig. 12      Plots of complex viscosity determined from RPA2000 ( $\blacklozenge$ ) and apparent shear viscosity measured by capillary rheometer ( $\blacklozenge$ ) as a function of frequency or shear rate in uncured CPE/NR blends with various blend composition ratios: 100/0 (a); 80/20 (b); 50/50 (c); 20/80 (d); 0/100 (e)

Table 1 Materials used in the present study

Material/grade	Manufacturer/Supplier	Amount (phr)	Remarks
Chlorinated polyethylene (CPE; Tyrin 702P)	DuPont Dow Elastomer Co., Ltd., USA	a	Raw polymer
Natural rubber (NR) / STR20	Union Rubber Products Co., Ltd., Thailand	a	Raw polymer
Magnesium oxide (MgO) / Starmag#150	Petch Thai Chemical Co. Ltd., Thailand	5	Acid receptor
Stearic acid / Commercial grade	Polychem Co. Ltd., Thailand	2	Cure activator
Santoflex / i-PPD <sup>b</sup>	Flexsys Co. Ltd., Belgium	4	Antioxidant
Santocure / TBBS <sup>c</sup>	Flexsys Co. Ltd., Belgium	1	Cure accelerator
Ordinary sulfur / Commercial grade	Siam Chemicals Co. Ltd., Thailand	2	Curing agent
Santogard / PVI <sup>d</sup>	Flexsys Co. Ltd., Belgium	1	Prevulcanization inhibitor

a = CPE:NR by weight of 100:0, 80:20, 50:50, 20:80 and 0:100

b = N-Isopropyl-N'-phenyl-phenylenediamine

c = N-t-butyl-2-benzothiazolesulfenamide

d = N-(Cyclohexylthio)phthalimide



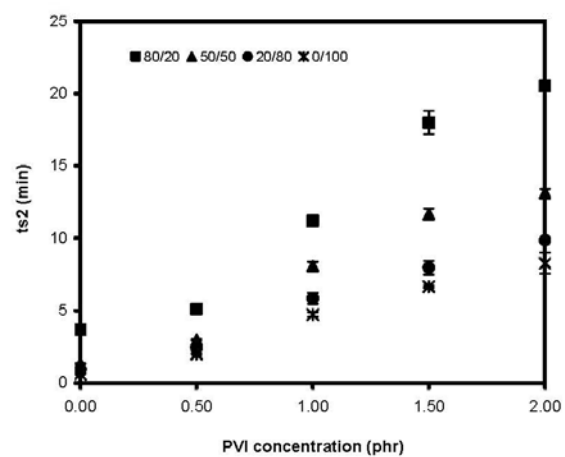


Fig. 1

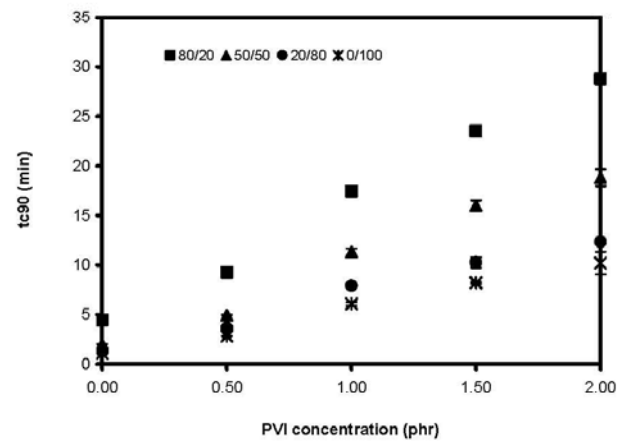


Fig. 2

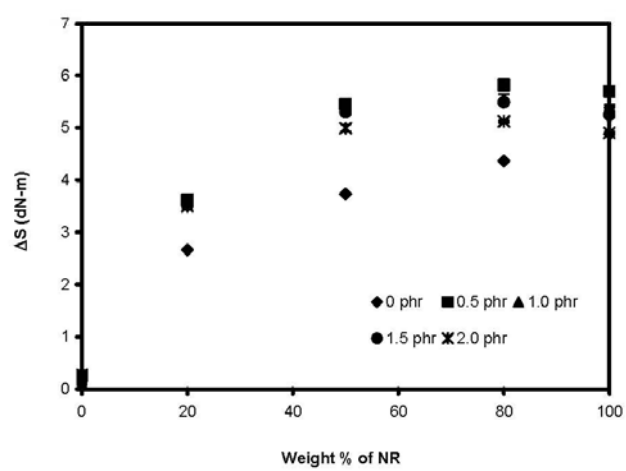


Fig. 3

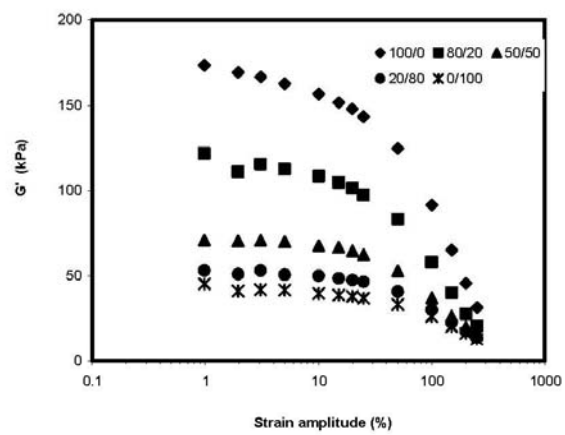


Fig. 4

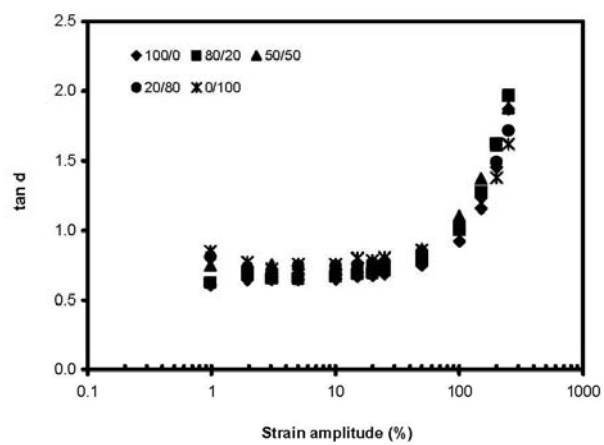


Fig. 5

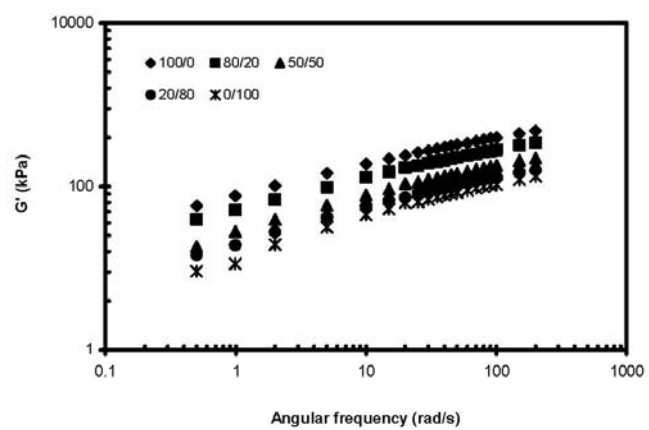


Fig. 6

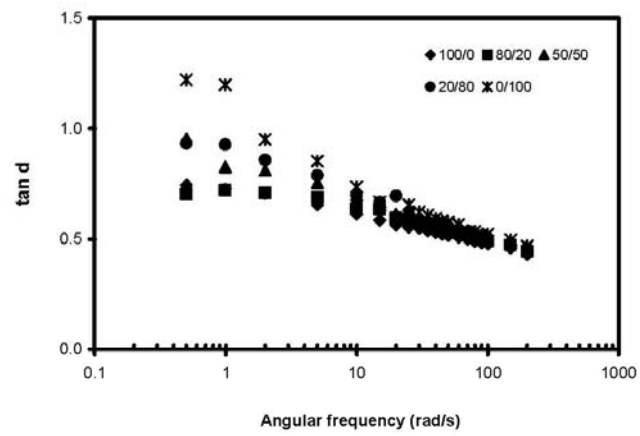


Fig. 7

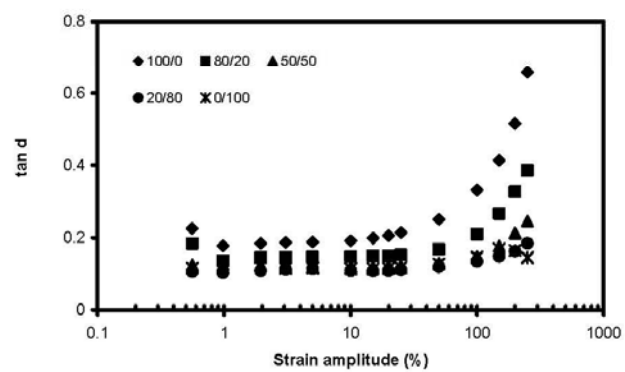


Fig. 8



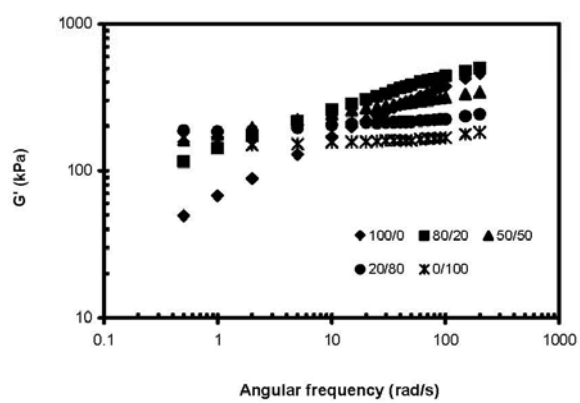


Fig. 9

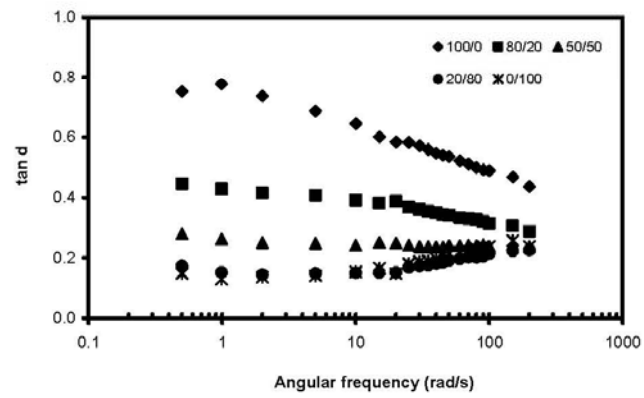


Fig. 10

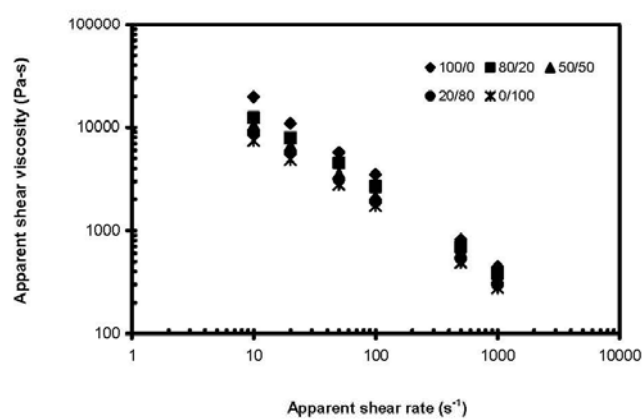
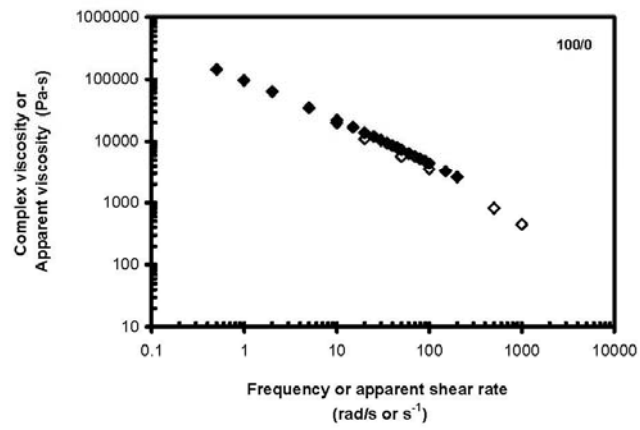
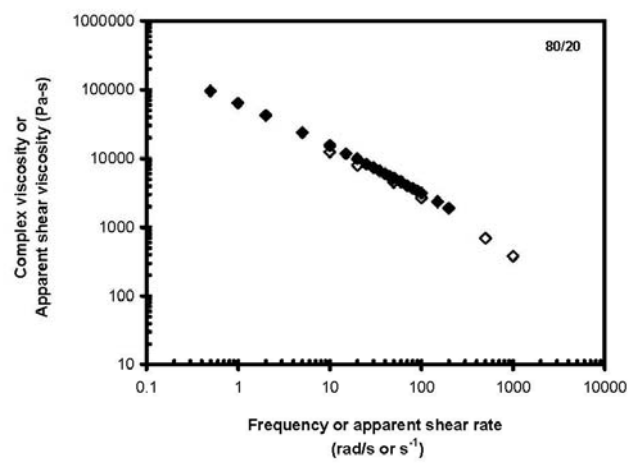


Fig. 11

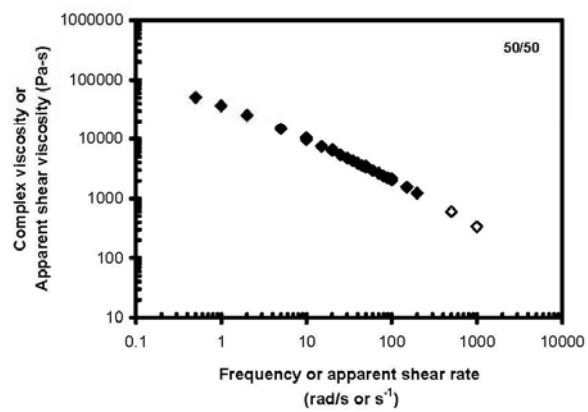


(a)

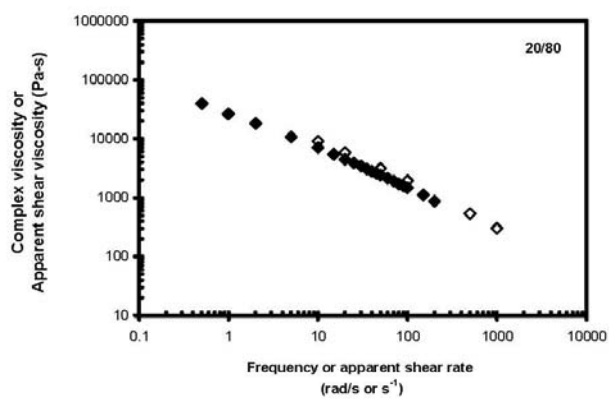


(b)

Fig. 12

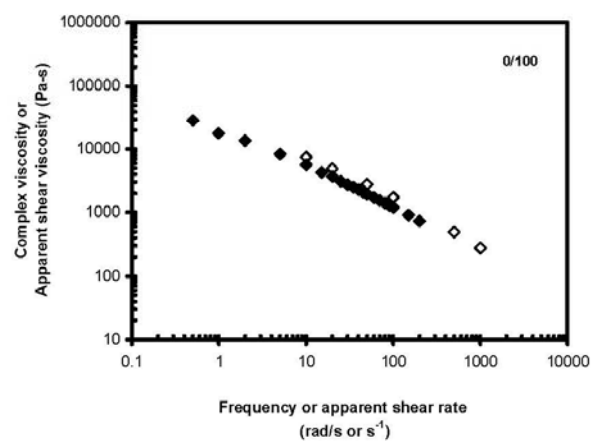


(C)



(d)

Fig. 12 (Continued)



(e)

Fig. 12 (Continued)