เทอร์โมพลาสติกอิลาสโทเมอร์จากเศษยางพื้นรองเท้ารีเคลมด้วยไมโครเวฟและพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ

นางสาวอมราภรณ์ สัมพันธรัตน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2549

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

THERMOPLASTIC ELASTOMER FROM MICROWAVE-RECLAIMED SHOE SOLE SCRAP AND LOW DENSITY POLYETHYLENE

Miss Amaraporn Sampantarat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

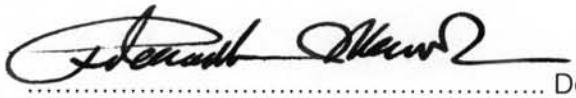
Academic Year 2006

Copyright of Chulalongkorn University

492248

Thesis Title	THERMOPLASTIC ELASTOMER FROM MICROWAVE-RECLAIMED SHOE SOLE SCRAP AND LOW DENSITY POLYETHYLENE
By	Ms. Amaraporn Sampantarat
Field of Study	Applied Polymer Science and Textile Technology
Thesis Advisor	Assistant Professor Duangdao Aht-Ong, Ph.D.

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



..... Dean of the Faculty of Science

(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

..... Thesis Advisor

(Assistant Professor Duangdao Aht-Ong, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Onusa Saravari)

..... Member

(Associate Professor Pranut Potiyaraj, Ph.D.)

..... Member

(Kanoktip Boonkerd, Ph.D.)

อมราภรณ์ สัมพันธรัตน์ : เทอร์โมพลาสติกอิลาสโทเมอร์จากเศษยางพื้นรองเท้ารีเคลมด้วยไมโครเวฟและพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ.(THERMOPLASTIC ELASTOMER FROM MICROWAVE-RECLAIMED SHOE SOLE SCRAP AND LOW-DENSITY POLYETHYLENE) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร.ดวงดาว อาจองค์, 66 หน้า.

เศษยางพื้นรองเท้าเป็นขยะยางชนิดหนึ่งที่เหลือจากกระบวนการผลิตรองเท้าแตะยางเป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการเพิ่มมูลค่าและช่วยลดปริมาณขยะยางลง โดยได้ทำการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโทเมอร์จากเศษยางพื้นรองเท้าที่ผ่านการดีวัลคาไนซ์ และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่อัตราส่วนต่างๆ โดยการนำเศษยางพื้นรองเท้ามาผ่านการดีวัลคาไนซ์ด้วยไมโครเวฟที่กำลังไมโครเวฟ 90 180 270 360 และ 450 วัตต์ ที่เวลา 30 60 และ 90 วินาที และใช้เตตระเมทิลไทยูแรมไดซัลไฟด์เป็นสารรีเคลม จากนั้นทำการวิเคราะห์ระดับการเชื่อมขวางของยางที่ผ่านการดีวัลคาไนซ์จากค่าสัดส่วนเจลและอัตราส่วนการบวมตัวเป็นฟังก์ชั่นกับกำลังไมโครเวฟที่เวลาต่างๆกัน เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการดีวัลคาไนซ์เศษยางพื้นรองเท้า นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของพลังงานคลื่นไมโครเวฟและสารรีเคลมที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้ ผลการศึกษาพบว่าภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการดีวัลคาไนซ์เศษยางคือที่กำลังไมโครเวฟ 360 วัตต์ เป็นเวลา 60 วินาที ค่าสัดส่วนเจลและอัตราส่วนการบวมตัวของยางที่ผ่านการดีวัลคาไนซ์ลดลงเมื่อกำลังไมโครเวฟเพิ่มขึ้นสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเพิ่มขึ้น ในทางตรงข้ามสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพลดลงเมื่อใช้เศษยางพื้นรองเท้าที่ผ่านการดีวัลคาไนซ์ด้วยพลังงานไมโครเวฟร่วมกับการใช้สารรีเคลมมาผสมกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ โดยอัตราส่วนของเศษยางพื้นรองเท้าและพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่เหมาะสมในการนำไปใช้งานคืออัตราส่วน 80:20 ในภาวะที่เศษยางพื้นรองเท้าไม่ผ่านการดีวัลคาไนซ์ด้วยไมโครเวฟและมีการใช้เตตระเมทิลไทยูแรมไดซัลไฟด์ 2.75 phr

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต อมราภรณ์ สัมพันธรัตน์

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอลายมือ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2549

487 25380 23 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: MICROWAVE DEVULCANIZATION / SHOE SOLE SCRAP / THERMOPLASTIC ELASTOMERS

AMARAPORN SAMPANTARAT : THERMOPLASTIC ELASTOMER FROM MICROWAVE-RECLAIMED SHOE SOLE SCRAP AND LOW-DENSITY POLYETHYLEN.
THESIS ADVISOR : ASSIST PROF. DUANGDAO AHT-ONG, Ph.D., 66 pp.

Shoe sole scrap is a by-product from rubber shoe factory, which can cause an environmental problem. Therefore, the goal of this research was to reduce the amount and increase added values of rubber wastes by preparing thermoplastic elastomers (TPEs) from devulcanized shoe sole scrap and low density polyethylene (LDPE) at various ratios. Shoe sole scrap was devulcanized by microwave energy at various microwave power and devulcanizing time (90, 180, 270, 360, and 450 watt and 30, 60, and 90 sec, respectively) and by using tetra methyl thiuram disulfide (TMT) as a reclaiming agent. The degree of crosslinking was evaluated by measurement of the gel fraction and swelling ratio of devulcanized shoe sole scrap as a function of microwave power and time to identify the optimum condition for devulcanizing shoe sole scrap. The effects of microwave energy and reclaiming agent on the mechanical, physical, and thermal properties as well as the morphology of the TPEs were studied. The results showed that the optimized condition to devulcanize shoe sole scrap by microwave energy was at 360 watt for 60 sec. The gel fraction and swelling ratio of devulcanized shoe sole scrap decreased with increasing microwave power. The mechanical and physical properties of TPEs were increased with increasing LDPE content. In contrast, the mechanical and physical properties of TPEs increased when the microwave devulcanized shoe sole scrap and reclaiming agent were both added with the LDPE. The suitable ratio for preparing the TPE from this research was 80:20 for non-microwave devulcanized shoe sole scrap and LDPE, with the addition of 2.75 phr of TMTD.

Department of Materials Science Student's signature Amaraporn Sampantarat
Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature Duangdao Aht-ong
Academic year 2006

ACKNOWLEDGEMENT

This thesis could not have been completed without the invaluable helps from the following individuals and organization.

First of all, I would like to express my sincere thank to the thesis advisor Asst. Prof. Dr. Duangdao Aht-Ong for her invaluable guidance, understanding, and constant encouragement throughout the course of this research. Her positive attitude significantly contributed to inspiring and maintaining my enthusiasm in the field.

I would also like to express my sincere gratitude to Assoc. Prof. Saowaroj Chuayjuljit, Assoc. Prof. Onusa Saravari, Assoc. Prof. Dr. Pranut Potiyaraj, and Dr. Kanoktip Boonkerd for their kind advices and for being on the thesis committee.

I am also grateful to the partial funding of the thesis work provided by Graduate School, Chulalongkorn University. I wish to thank all the staff at Department of Materials Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University and Department of Science Service, Ministry of Science and Technology for their kind assistance and cooperation. In particular, I would like to express my appreciation to Dr. Orasa Khayankarn at Department of Science Service for her help and support in this reseach.

Finally, my deepest appreciation is dedicated to my beloved family whose endless support and understanding is the greatest role in my success.

TABLE OF CONTENTS

PAGE

TITLE PAGE i

ABSTRACT (IN THAI) iv

ABSTRACT (IN ENLISH) v

ACKNOWLEDGEMENTS vi

TABLE OF CONTENTS vii

LIST OF TABLES x

LIST OF FIGURES xi

CHAPTER I INTRODUCTION 1

CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEWS

2.1 Reclamation or Devulcanization – Definition 4

2.2 Early Methods of Devulcanization 5

2.2.1 Thermal Process 6

2.2.2 Heater or Pan Process 6

2.3 Later Methods of Devulcanization 6

2.3.1 Thermal Devulcanization 7

2.3.2 Chemical Devulcanization 7

2.3.3 Mechanical Devulcanization 7

2.3.4 Chemomechanical Devulcanization 8

2.3.5 Thermomechanical Devulcanization 11

2.3.6 Thermochemical Devulcanization 11

2.4 Principle of Microwave 12

2.5 Microwave Devulcanization 15

2.6 Thermoplastic Elastomers 18

2.7 Compatibilizers 21

2.8 Carbon Black 24

PAGE

2.9 Process Equipments 25
2.9.1 Ball Mill 26
2.9.2 Two-Roll Mill 26
2.9.3 Twin-Screw Extrusion 26
2.9.4 Compression Molding 27

CHAPTER III EXPERIMENTAL

3.1 Raw Materials 28
3.2 Instrument 29
3.2.1 Processing Instrument 29
3.2.2 Charaterizing and Testing Instrument 31
3.3 Experimental Procedure 32
3.3.1 Devulcanization of Shoe Sole Scrap 33
3.3.2 Preparation of Thermoplastic Elastomers (TPEs) 33
3.4 Characterizing and Testing 34
3.4.1 Characterization of Devulcanized Shoe Sole Scrap 34
3.4.1.1 Determination of Gel Fraction and Swelling Ratio 34
3.4.1.2 Morphology of Devulcanized Shoe Sole Scrap 35
3.4.2 Characterization of Thermoplastic Elastomers (TPEs) 35
3.4.2.1 Mechanical Properties 35
3.4.2.2 Physical Properties 36
3.4.3 SEM Studies of Fractured Surface 37

CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Gel Fraction of TPEs 38
4.2 Swelling Ratio of TPEs 39
4.3 Morphology of Devulcanized Shoe Sole Scrap 40
4.4 Mechanical Properties 43
4.4.1 Tensile Strength 43

PAGE

4.4.1.1 Effect of Low Density Polyethylene (LDPE) 44
4.4.1.2 Effect of Microwave Energy 45
4.4.1.3 Effect of TMTD 46
4.4.2 Tear Strength 51
4.5 Physical Properties of TPEs 52
4.5.1 Hardness 52
4.5.2 Abrasion Resistance 53
4.6 Morphology 55
4.6.1 Morphology of SSS/LDPE TPEs at Various LDPE content 55
4.6.2 Comparison Morphology of TPEs Between M-SSS/LDPE and SSS/LDPE 56
4.6.3 Comparison Morphology of TPEs Between SSS/LDPE filled and unfilled TMTD 57
4.6.4 Comparison Morphology of TPEs Between M-SSS/LDPE filled and unfilled TMTD 58
4.6.5 Comparison Morphology of TPEs filled TMTD Between SSS/LDPE and M-SSS/LDPE TPEs 59
4.7 Dynamic Mechanical Analysis 60

CHAPTER V CONCLUSION 62
REFERENCES 64

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Applications of Recycled Crumb Rubber	4
2.2	Physical Properties of Microwave Devulcanized Product	16
2.3	Effects of Microwave Heating and Conventional Heating on Heatability of Rubber	17
2.4	Effects of Functional Polymers on the Impact Energy of Treated PE Blends	23
3.1	Characterizating and Testing Instruments	31
3.2	Formulations of Shoe Sole Scrap Thermoplastic Elastomers	34
4.1	Tear Strength of SSS/LDPE Thermoplastic Elastomers	52
4.2	Hardness of SSS/LDPE Thermoplastic Elastomers	53
4.3	Abrasion Resistance of SSS/LDPE Thermoplastic Elastomers at 20% LDPE Content	54
4.4	Glass Transition Temperature (T_g) of the 80:20 SSS/LDPE and M-SSS/LDPE TPEs Unfilled and Filled TMTD	60

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Behavior of Materials that Respond to Microwave Radiation	12
2.2	Alternative Physical Network Structures in Thermoplastic Elastomers of (Block) Copolymer Type	19
2.3	Stress-Strain Behavior of Vulcanized Rubber Particle Filled PP and PP-Based TDV at the same composition (PP/EPDM = 2:1)	20
2.4	The Dynamics of Hydraulics A and B Over a Gear-Driven Mill C	26
2.5	Typical Extruder Set-Up	27
3.1	Shoe Sole Scrap	28
3.2	Microwave Oven (LG MS-2643C)	29
3.3	Ball Mill	29
3.4	Two-Roll Mill (LABTECH model LRM-S-200)	30
3.5	Thermo PRISM Co-Rotating Twin Screw Extruder Model TSE-16-TC	30
3.6	Compression Molding Machine (LABTECH model LP-S-50)	31
3.7	Flow Schematic Diagram of the Preparation and Characterization of the Thermoplastic Elastomers (TPEs) from Shoe Sole Scrap and Low Density Polyethylene (LDPE)	32
4.1	The Effect of Microwave Energy on Gel Fraction of Shoe Sole Scrap was Compounded with Carbon Black at Various Microwave Power and Devulcanizing Time	39
4.2	The Effect of Microwave Energy on Swelling Ratio of Microwave Power and Devulcanizing Time	40
4.3	Morphology of Non-Devulcanized SSS and Microwave-Devulcanized SSS at 270 watt and 360 watt 60 sec	42
4.4	Morphology of Non-Devulcanized SSS and Microwave-Devulcanized SSS at 360 watt 30, 60, and 90 sec	43
4.5	Stress-Strain Plots of SSS/LDPE TPEs at various LDPE content	45

FIGURE PAGE

4.6 Effects of Microwave energy and TMTD as Reclaiming Agent on Tensile Strength of TPEs at Various LDPE Content 47
4.7 Effects of Microwave Energy and TMTD as Reclaiming Agent on Elongation at Break of TPEs at Various LDPE Content 48
4.8 Effects of Microwave Energy and TMTD as Reclaiming Agent on 50%Modulus of TPEs at Various LDPE Content 48
4.9 Mechanism of Chain Branching or Crosslinking of TPEs during Reclaiming Process 50
4.10 SEM Micrographs of Tensile Fracture Surface of TPEs at various LDPE content (shoe sole scrap/LDPE) (a) 100:0 (b) 90:10 (c) 80:20 (d) 70:30 56
4.11 SEM Micrographs of Tensile Fracture Surface of 80:20 SSS/LDPE TPEs (a) Non-devulcanized TPEs (b) Microwave-Devulcanized TPEs 57
4.12 SEM photographs of tensile fracture surface of 80:20 SSS/LDPE TPEs (a) unfilled TMTD (b) filled TMTD 2.75 phr 58
4.13 SEM photographs of tensile fracture surface of 80:20 M-SSS/LDPE TPEs (a) unfilled TMTD (b) filled TMTD 2.75 phr 58
4.14 SEM micrographs of tensile fracture surface of 80:20 TPEs filled TMTD (a) non-devulcanized TPEs (b) microwave-devulcanized TPEs 59
4.15 Effect of TMTD on the tan δ -temperature of 80:20 SSS/LDPE TPEs 61
4.16 Effect of TMTD on the tan δ -temperature of 80:20 M-SSS/LDPE TPEs 61