

ภาคผนวก ก.

บทความวิจัยที่ตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสาร Advanced Materials Research. 844: 297-330 (2014) และมีการเผยแพร่ผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการนานาชาติ The 1st Asia Pacific Rubber Conference (APRC) 2013 ณ โรงแรมโดมอนด์ พลาซ่า จังหวัดสุราษฎร์ธานี ระหว่างวันที่ 5-6 กันยายน 2556

Properties of Fire Retardant Thermoplastic Vulcanizates from NR/PP Blends Filled with Aluminium Trihydrate and Magnesium Hydroxide with Reference to the Effect of Mixing Methods

Alif Walong^{1,a}, Azizon Kaesaman^{1,b}, Tadamoto Sakai^{2,c}
and Natinee Lopattananon^{1,d}

¹Center of Excellence in Natural Rubber Technology (CoE-NR), Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani, 94000, Thailand

²Tokyo Office, Shizuoka University, 3-3-6 Shibaura, Minato, Tokyo, 108-0023, Japan

^aalifwalong@yahoo.com, ^bkazizon@bunga.pn.psu.ac.th,
^cr506001@cic.zam.go.jp, ^dinatinee@bunga.pn.psu.ac.th

Keywords: Natural rubber, polypropylene, thermoplastic vulcanizate, mechanical properties, flame retardance

Abstract. Blends of natural rubber (NR) and polypropylene (PP) with composition of 60/40 %wt were prepared by using an internal mixer to obtain thermoplastic vulcanizate (TPV). Aluminium trihydrate (ATH) and magnesium hydroxide (MH) were used as fillers to improve thermal stability and fire retardant properties. Three different mixing methods were used to incorporate the fillers into the TPVs, which were (1) compounding of NR and filler followed by dynamic vulcanization of NR during blending with PP, (2) compounding of NR with a half part of filler and oil followed by dynamic vulcanization of NR when blending with PP before adding another half part of filler and oil into the blend (3) melt mixing of PP, NR and filler followed by dynamic vulcanization during mixing. The incorporation of ATH and MH decreased tensile strength and elongation at break of the TPVs, but increased the thermal stability and LOI%. From this work, the mixing of filler with NR/PP blend by using method 3 provided better balance of tensile, thermal and fire resistant properties and processing cost reduction.

Introduction

Thermoplastic vulcanizate (TPV) is a rubbery material exhibiting properties closed to those of conventional vulcanized rubber, but it can be processed in molten state like thermoplastics. Principally, TPV is fabricated by dynamic vulcanization or crosslinking of a rubber phase during the rubber is being melt mixed with a thermoplastic. TPV usually consists of crosslinked rubber particles dispersed in a plastic [1]. TPV based on a natural rubber (NR)/polyolefin blend has been increasingly received greater industrial attention because the NR component has superior elastomeric properties over those of synthetic rubber. However, the TPVs based on NR/polyolefin blend have low flame retardant properties, unsuitable for use as cable/wire application. Aluminium trihydrate and magnesium hydroxide are widely used to increase flame resistance of polymer [2]. To develop the fire retardant TPVs based on NR/PP blends, it is necessary to study the effect of various incorporations of filler into the NR/PP blends on their mechanical, thermal and fire resistant properties.

Therefore, in this work, we examined the mechanical, thermal and flame retardant properties of TPV containing NR and PP with the composition of 60/40 %wt. ATH and MH were used as fillers. The effect of different incorporation methods of ATH and MH on the TPV properties was investigated.

Experimental

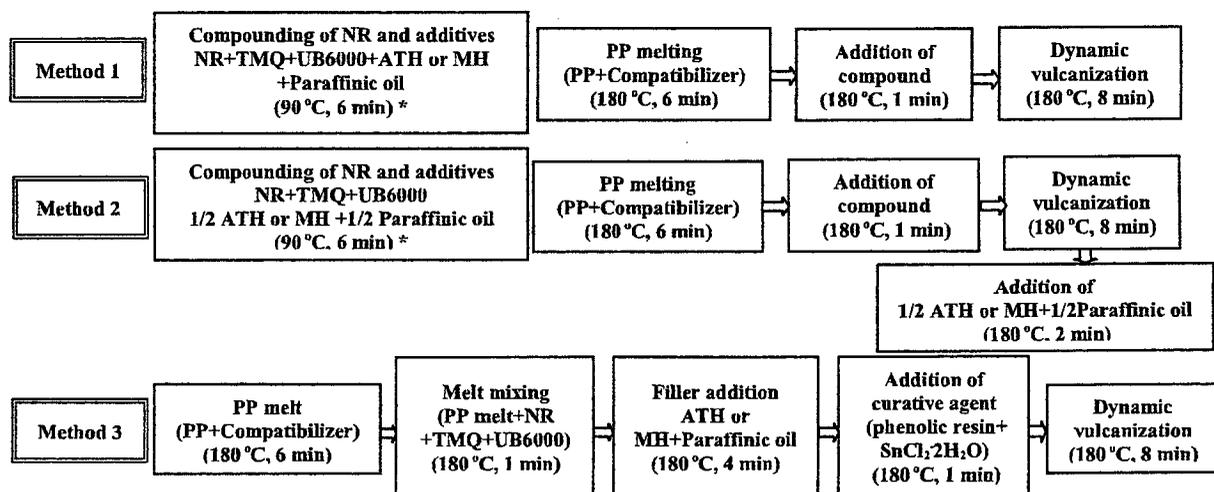
Preparation of 60/40 NR/PP TPV filled with ATH and MH

60/40 NR/PP TPVs filled with 60 wt% of ATH and MH were prepared by melt mixing in Brabender plastograph at 180°C with rotor speed of 60 rpm. The TPV formulation is given in Table

1. They were prepared by three different mixing methods, which were systematically represented in Fig. 1.

Table 1 Formulation of fire retardant 60/40 NR/PP TPV

Material	Composition (wt %)	Characterization	Source
Natural rubber NR (RSS#3)	60.00	MV (ML(1+4) 100°C)=80	Khok Pho, Pattani (Thailand)
Polypropylene PP (PP1102H)	40.00	MFI(2.16kg/230°C)= 2 g/10min	TPI (Thailand)
Compatibilizer (PP-g-Ph)	2.00	-	-
Ultrablend 6000 (UB6000)	4.00	Density = 0.97 g/cm ³	Performance additives (Malaysia)
Paraffinic oil	30.00	Density = 0.85 g/cm ³	Oriental Siam (1987) (Thailand)
Aluminium trihydrate (ATH) or Magnesium hydroxide (MH)	60.00	Density = 2.42 g/cm ³ , pH = 10.4	Zibo Co., Ltd. (China)
2,2,2-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ)		Density = 2.4 g/cm ³ , pH = 10.5	Konoshima chemical (Japan)
Dimethylol phenolic resin (HRJ-10518)	5.40	Density = 1.05 g/cm ³ , Melting point=140°C	Schenectary International Inc. (USA)
Stannous Chloride (SnCl ₂ ·2H ₂ O)	0.36	Density = 2.71 g/cm ³ , Melting point =37°C	QREC Chemical (New Zealand)



*NR compound with filler was mixed with curative agents (phenolic resin+ SnCl₂·2H₂O) on a two-roll mill at room temperature

Fig. 1 Schematic diagram of 60/40 NR/PP TPV prepared by various incorporation methods

After mixing, the blends were compression-molded under pressure of 120 bar at 120°C for 22 minutes. The TPV sheets were then cut into test pieces for mechanical, thermal and fire resistant analysis.

Characterizations

Tensile properties were measured according to ASTM D412 using a universal testing machine Hounsfield H 100KS. The test were carried out at 25°C with a speed of 500 mm/min. Thermal stability was studied by using Thermal Analyzer (TGA, Perkin Elmer Co., Ltd, US). Flammability behavior of the TPVs was characterized by using the limiting oxygen index (LOI) according to ASTM D2863.

Results and discussions

Mechanical properties of TPVs

The 100% modulus, tensile strength, elongation at break of the TPVs with 60 wt% ATH and MH prepared by different filler incorporation methods are shown in Fig. 2.

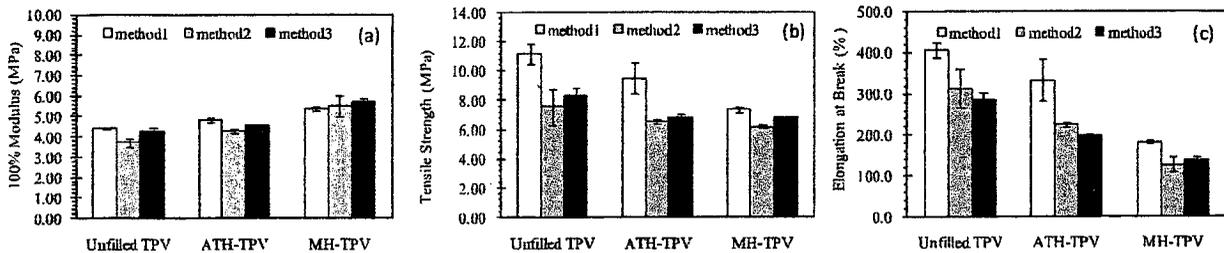


Fig. 2 Comparison of (a) 100% modulus, (b) tensile strength and (c) elongation at break for unfilled TPV, ATH filled TPV (ATH-TPV) and MH filled TPV (MH-TPV) prepared by using different mixing methods.

The addition of ATH or MH slightly increased 100% modulus, but decreased the tensile strength and elongation at break due to rigidity of fillers. The results showed that the tensile strength and elongation at break of the TPVs prepared from method 1 were higher than those of the other methods, and that these two properties were not much different for the TPVs obtained by using method 2 and 3. It is well accepted that the mechanical properties of TPV are strongly dependent on the degree of crystallinity of the plastic phase [3]. According to method 1, the fillers were pre-mixed with rubber before blending with PP, therefore the fillers were mainly located in the rubber phase, which had little influence on the crystallization of PP. On the other hand, the presence of fillers in the PP phase of the TPV, which were prepared by adding $\frac{1}{2}$ part of filler in the PP (methods 2) and in the PP/NR blend (methods 3), would hinder the motion of the PP chain segments during crystallization, leading to lower crystallinity content.

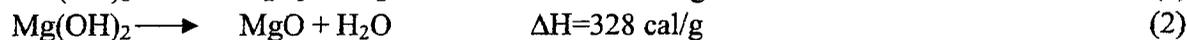
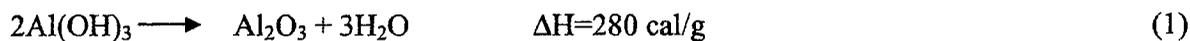
Thermal stability of TPVs

The thermal degradation temperature and residual weight of various unfilled and filled TPVs prepared by using different mixing methods are given in Table 2.

Table 2 Thermal stability of unfilled and filled TPVs prepared by using different mixing methods

Samples	Method	Decomposition of filler		Decomposition of NR		Decomposition of PP		Residual weight (%)
		Temperature (°C)	Rate (%/min)	Temperature (°C)	Rate (%/min)	Temperature (°C)	Rate (%/min)	
Unfilled TPVs	1	-	-	374	-8.49	453	-8.48	1.76
	2	-	-	373	-7.53	450	-9.73	0.65
	3	-	-	374	-7.57	451	-7.85	2.58
ATH filled TPVs	1	312	-4.74	375	-6.16	455	-5.44	22.62
	2	315	-4.24	377	-5.72	453	-5.39	23.32
	3	320	-3.87	378	-5.46	454	-5.86	22.44
MH filled TPVs	1	-	-	379	-6.64	456	-6.29	24.29
	2	-	-	381	-6.38	464	-5.37	22.62
	3	-	-	382	-6.06	460	-5.47	23.41

The unfilled TPVs had two decomposition temperatures. The decomposition temperatures of NR and PP phases were at about 373-374°C and 450-453°C, respectively. For the ATH filled TPVs, the materials showed three different decomposition temperatures of ATH at 190-350°C [4], NR at 375-378°C and PP at 453-455°C. In case of the TPVs filled with MH, the samples had two different decomposition temperatures, corresponding to the degradation of NR which occurred simultaneously with MH at 379-382°C and PP at 456-464°C. In general, the combination of fire retardant fillers, especially MH, resulted in better thermal stability by increasing the decomposition temperature of NR and PP phases and reducing the weight loss rate. This can be explained by endothermic decomposition of filler upon exposure to heat as shown in Eq.1 and 2, which cooled down the system and slowed thermal decomposition [2]. It has been shown that MH started to decompose at higher temperature than ATH, so the MH filled TPVs exhibited better thermal stability than the ATH filled TPVs [5]. It is interesting to see that the filled TPVs prepared by using method 2 and 3 showed much higher thermal stability than those of method 1. This suggested that the distribution of fillers in both NR and PP phases by using method 2 and 3 improved the thermal stability of the TPVs.



Fire retardant property of TPVs

The fire retardant property of the TPVs was measured by LOI technique. The results are shown in Fig. 3.

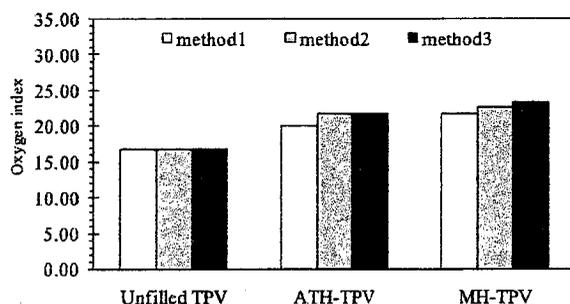


Fig. 3 Comparison of LOI for unfilled TPV, ATH filled TPV (ATH-TPV) and MH filled TPV (MH-TPV) prepared by using different mixing methods.

From Fig. 4, it is seen that the unfilled TPVs prepared from different methods exhibited the same level of LOI. However, the LOI of the TPV samples was improved when added with fillers. This means that the level of flame retardancy was increased. The improvement in fire retardant level was found to be greater for the samples prepared by using method 2 and 3. This was probably due to the presence of filler in the PP phase and NR phase, thus offering better fire protection.

Summary

The properties of 60/40 NR/PP TPVs were studied. ATH and MH were used as flame retardant filler. It was found that the tensile properties, thermal stability and flame retardancy was influenced by different mixing methods. The addition of filler increased 100% modulus but decreased tensile strength and elongation at break. The thermal stability and flame retardancy were also improved with the addition.

Acknowledgments

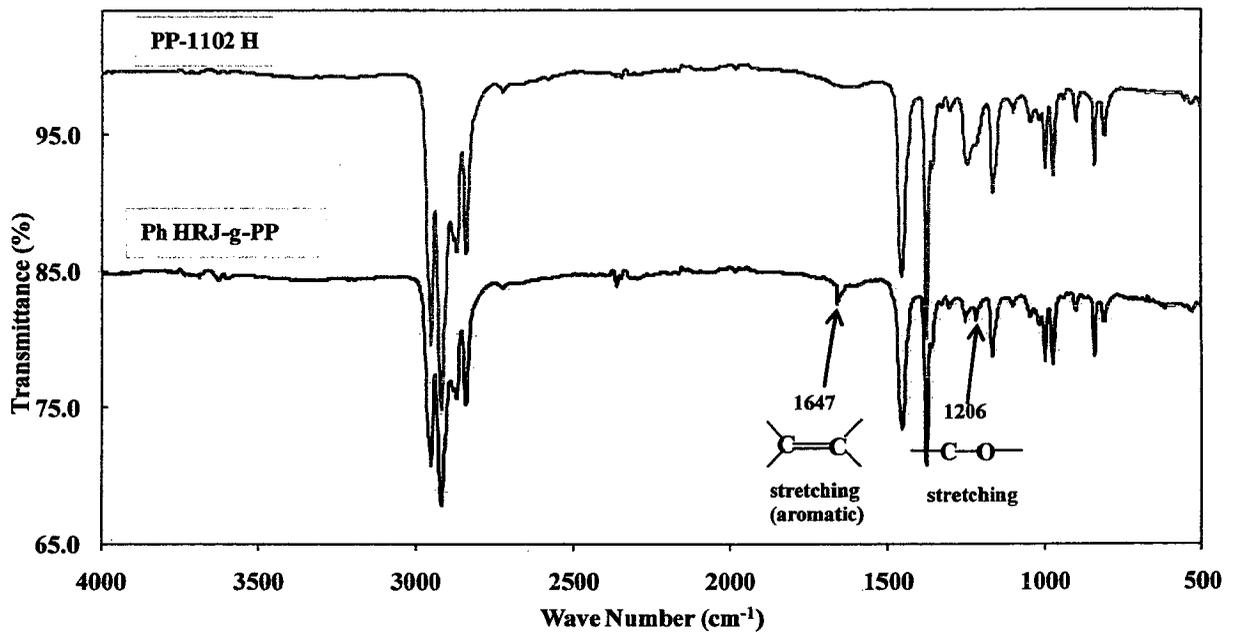
We are grateful to Prince of Songkla University, Pattani Campus Research Fund, the Center of Excellence in Natural Rubber Technology (CoE-NR) and graduate school, Prince of Songkla University for financial support.

References

- [1]. A. Y. Coran, R. Patel, Rubber-Thermoplastic combination. part IV. thermoplastic vulcanizate from various rubber-plastic combinations, *Rubb. Chem. Technol.* 53 (1980) 141-150.
- [2]. A. B. Morgan, J. W. Gilman, An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions, *Fire Mater.* 37(2013)259-279.
- [3]. S. Abdou-Sabet, R. C. Puyduk, C. P. Rader, Dynamically vulcanized thermoplastic elastomers, *Rubber Chem. Technol.* 69 (1996) 476-494.
- [4]. L. Haurie, A. I. Fernández, J. I. Velasco, J.M. Chimenos, J-M. L. Cuesta, F. Espiell, Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium/hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite, *Polym. Degrad. and Stab.* 92 (2007) 1082-1687.
- [5]. M. Sain, S.H. Park, F. Suhara, S. Law, Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide, *Polym. Degrad. and Stab.* 83 (2004) 363-367

ภาคผนวก ข.

สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิโพรไพลีนที่ดัดแปลงด้วยฟีนอลิกเรซิน (PhHRJ-g-PP)



รูปที่ 1 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิโพรไพลีนที่ดัดแปลงด้วยฟีนอลิกเรซิน (PhHRJ-g-PP) เปรียบเทียบกับพอลิโพรไพลีน (PP-1102H)

ภาคผนวก ค.

**การคิดต้นทุนวัตถุดิบและการเปรียบเทียบสมบัติและต้นทุนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ทนไฟ
ปราศจากฮาโลเจนกับพอลิไวนิลคลอไรด์**

1.การคิดต้นทุนวัตถุดิบ

วัสดุเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ทนไฟปราศจากฮาโลเจนที่เตรียมได้ สามารถคำนวณต้นทุนของวัตถุดิบได้ดังตารางที่ 1 และ 2

ตารางที่ 1 วิธีการคำนวณต้นทุนวัตถุดิบของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ผสมสารทนไฟอะลูมิเนียมไตรไฮเดรต แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 60 wt% และเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้สารทนไฟทั้งสองชนิดร่วมกับนาโนเคลย์ที่อัตราส่วน 55/5 wt%

ส่วนผสม	ATH filled TPV			MH filled TPV			ATH/Na-MMT filled TPV			MH/Na-MMT filled TPV		
	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อหน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อหน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อหน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อหน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)
NR (RSS#3)	13.5	66	891	13.5	66	891	13.5	66	891	13.5	66	891
PP (PP1102H)	9	56	504	9	56	504	9	56	504	9	56	504
Ultrablend 6000	0.9	150	135	0.9	150	135	0.9	150	135	0.9	150	135
Paraffinic oil	6.75	45	303.75	6.75	45	303.75	6.75	45	303.75	6.75	45	303.75
ATH	13.5	40	540	-	-	-	12.38	40	495.2	-	-	-
MH	-	-	-	13.5	45	607.5	-	-	-	12.38	45	557.1
Na-MMT	-	-	-	-	-	-	1.13	400	452	1.13	400	452

ตารางที่ 1 (ต่อ) วิธีการคำนวณต้นทุนวัตถุดิบของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ผสมสารหนไฟอะลูมิเนียมไตรไฮเดรต แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 60 wt% และเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้สารหนไฟทั้งสองชนิดรวมกับนาโนเคลย์ที่อัตราส่วน 55/5 wt%

ส่วนผสม	ATH filled TPV			MH filled TPV			ATH/Na-MMT filled TPV			MH/Na-MMT filled TPV		
	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อหน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อหน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อหน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อหน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)
TMQ	0.23	80	18.4	0.23	80	18.4	0.23	80	18.4	0.23	80	18.4
HRJ-10518	2.7	180	486	2.7	180	486	2.7	180	486	2.7	180	486
SnCl ₂ ·2H ₂ O	0.18	2500	450	0.18	2500	450	0.18	2500	450	0.18	2500	450
รวม	46.76		3328.2	46.76		3395.7	46.77		3735.4	46.77		3797.3
ราคาวัตถุดิบต่อกิโลกรัม	71.2			72.6			79.9			81.2		

ตารางที่ 2 วิธีการคำนวณต้นทุนวัตถุดิบของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ผสมสารทนไฟอะลูมิเนียมไตรไฮเดรต/แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ร่วมกับออร์กาโนเคลย์ที่อัตราส่วน 55/5 wt%

ส่วนผสม	ATH/organoclay filled TPV			MH/ organoclay filled TPV		
	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อ หน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อ หน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)
NR (RSS#3)	13.5	66	891	13.5	66	891
PP (PP1102H)	9	56	504	9	56	504
Ultrablend 6000	0.9	150	135	0.9	150	135
Paraffinic oil	6.75	45	303.75	6.75	45	303.75
ATH	12.38	40	495.2	-	-	-
MH	-	-	-	12.38	45	557.1
organoclay	1.13	600	678	1.13	600	678

ส่วนผสม	ATH/organoclay filled TPV			MH/ organoclay filled TPV		
	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อ หน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)	ปริมาณ (kg)	ราคาต่อ หน่วย (บาท/kg)	รวมราคา (บาท)
TMQ	0.23	80	18.4	0.23	80	18.4
HRJ-10518	2.7	180	486	2.7	180	486
SnCl ₂ ·2H ₂ O	0.18	2500	450	0.18	2500	450
รวม	46.77		3961.4	46.77		4023.3
ราคาวัตถุดิบต่อกิโลกรัม	84.7			86.1		

2. การเปรียบเทียบสมบัติและต้นทุนของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ทนไฟปราศจากฮาโลเจนกับพอลิไวนิลคลอไรด์

ผลการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกล สมบัติทนไฟ รวมถึงต้นทุนวัตถุดิบระหว่างเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ปราศจากฮาโลเจนที่เตรียมได้กับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride, PVC) เกรด Vinika CF80EA ซึ่งเป็นเกรดสำหรับผลิตสายไฟในอาคารบ้านเรือนแสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 การเปรียบเทียบสมบัติและต้นทุนระหว่างเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ทนไฟปราศจากฮาโลเจนที่เตรียมได้กับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Vinika CF80EA)

Properties	PVC (Vinika CF80EA)	ATH filled TPV	MH filled TPV	ATH/Na-MMT filled TPV	MH/Na-MMT filled TPV	ATH/organoclay filled TPV	MH/organoclay filled TPV
Specific gravity (cm ³)	1.27	1.12	1.11	1.12	1.11	1.12	1.11
Hardness (Shore A)	79	79	80	79	80	78	80
100% Modulus (MPa)	8.8	5.6	6.4	5.6	6.5	5.3	6.4
Tensile strength (MPa)	15	7.9	7.8	8.0	7.8	8.0	7.9
Elongation at break (%)	270	207	151	210	166	214	167
LOI	30.0	21.7	23.3	21.7	23.3	21.7	23.3
ต้นทุนวัตถุดิบ	80	71.2	72.6	79.9	81.2	84.7	86.1