

การเสริมแรงของยางธรรมชาติด้วยซิลิกาโดยกระบวนการโซล-เจลในน้ำยาง

นางสาว ดารณี นันทิวานิช

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

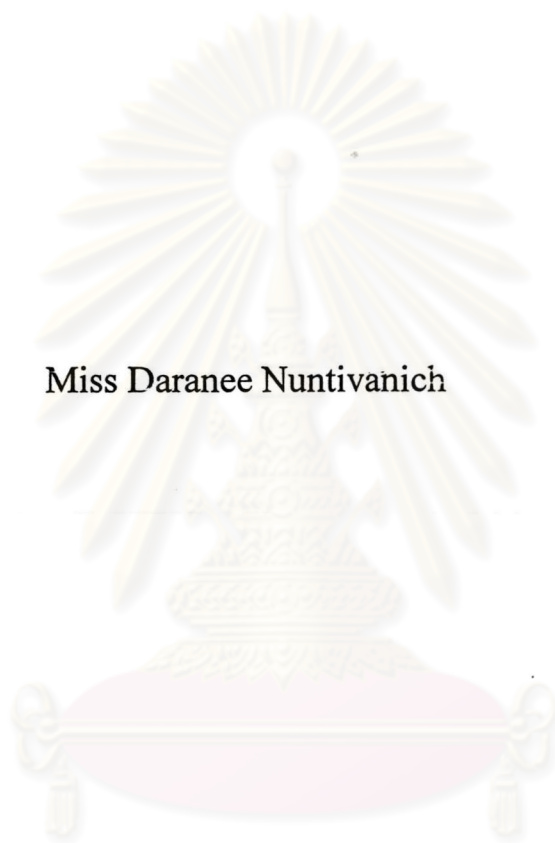
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-5542-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SILICA REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER BY SOL-GEL
PROCESS IN LATEX**

Miss Daranee Nuntivanich



ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science**

Faculty of Science

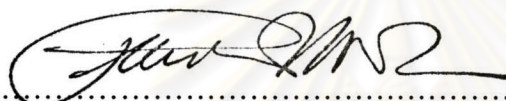
Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-5542-2

Thesis Title Silica Reinforcement of Natural Rubber by Sol-Gel Process in Latex
By Miss Daranee Nuntivanich
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.
Thesis Co-Advisor Amarawan Intasiri, Ph.D.

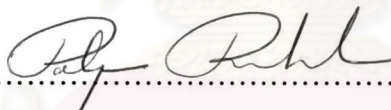
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



.....Dean of Faculty of Science

(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis committee



.....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)



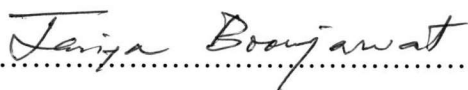
.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)



.....Thesis Co-Advisor

(Amarawan Intasiri, Ph.D.)



.....Member

(Associate Professor Jariya Boonjawat, Ph.D.)



.....Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

ดาร์ณี นันติวานิช: การเสริมแรงของยางธรรมชาติด้วยซิลิกาโดยกระบวนการโซล-เจลใน
น้ำยาง (SILICA REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER BY SOL-GEL
PROCESS IN LATEX) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรวิฑูริ ตั้งพสุธาตล;
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อาจารย์ ดร. อมรราวรณ อินทศิริ; 59 หน้า. ISBN: 974-17-5542-2

นอกจากคาร์บอนแบล็กแล้ว ยังมีซิลิกาเป็นสารตัวเติมสำคัญเพื่อใช้เสริมแรงผลิตภัณฑ์
ยางที่มีหลากหลายสีสัน ประสิทธิภาพการเสริมแรงด้วยซิลิกาถูกจำกัดด้วยความเข้ากันไม่ได้
ระหว่างสภาพผิวของอนุภาคซิลิกากับยาง ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจการเตรียมยางธรรมชาติ
เสริมแรงด้วยซิลิกาที่สร้างขึ้นภายในเนื้อยางธรรมชาติหรือเรียกว่าแบบ“อินซิitu”ซิลิกาเกิดขึ้นโดย
กระบวนการโซล-เจลของเทระเอทอกซีไฮเลน (TEOS) ในน้ำยางอันมีน้ำและแอมโมเนียอยู่ด้วย
และทั้งสององค์ประกอบนี้เป็นสิ่งจำเป็นต่อปฏิกิริยาโซล-เจล การเปลี่ยนรูปจาก TEOS เป็นซิลิกา
มีค่าเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ และอนุภาคซิลิกามีขนาดประมาณ 44 นาโนเมตร กระจายอย่างทั่วถึง
ในเนื้อยาง ยังได้วิเคราะห์ผลเชิงสถิติโดยวิธี “การออกแบบการทดลองเชิงแฟคทอเรียลแบบสอง
ระดับ” เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณ TEOS, แอมโมเนีย และเวลาที่ใช้ในการทำให้เกิดเจลต่อ
สมบัติเชิงกลของคอมโพสิต ในการศึกษาสามารถเตรียมคอมโพสิตที่มีปริมาณซิลิกาได้สูงถึง
19% เป็นผลสำเร็จ คอมโพสิตนี้มีค่าเทนไซล์มอดูลัสเป็น 3.7 เมกกะปาสคาล และค่าการทนแรง
ฉีกขาดเป็น 41 นิวตันต่อมิลลิเมตร จากนั้นยังพบอีกว่า คอมโพสิตที่ประกอบด้วยซิลิกาที่เกิดขึ้น
ภายในมีค่าเทนไซล์มอดูลัสและค่าการทนแรงฉีกขาดสูงกว่าคอมโพสิตที่เตรียมโดยการผสมผงซิลิ-
กาแบบดั้งเดิม

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ดาร์ณี นันติวานิช
ปีการศึกษา 2546 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ดร. วรวิฑูริ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. อมรราวรณ อินทศิริ

4472263023: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
 KEYWORD: NATURAL RUBBER/SOL-GEL PROCESS/TETRAETHOXY
 SILANE/SILICA/REINFORCEMENT

DARANEE NUNTIVANICH: SILICA REINFORCEMENT OF NATURAL
 RUBBER BY SOL-GEL PROCESS IN LATEX. THESIS ADVISOR: ASST.
 PROF. VARAWUT TANGPASUTHADOL, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR:
 AMARAWAN INTASIRI, Ph.D. pp. 59 ISBN: 974-17-5542-2

Beside carbon black, silica powder is the other important filler used to reinforce various colored rubber products. Incompatibility between the polarity of silica particles and rubber phase limits the reinforcing efficiency of the silica. Therefore, this thesis has focused on preparing an NR composite, reinforced by silica generated inside the NR matrix or '*in situ*'. The silica particle is formed by a sol-gel process of tetraethoxysilane (TEOS) in NR latex which already contains water and ammonia, two ingredients needed for the sol-gel reaction. The conversion of TEOS to silica was close to 100%, and the particles size is about 44 nm in diameter. The silica particles scatter evenly in the rubber. A statistical analysis method, named 'two-level factorial design', was used to study the influence of the amount of TEOS, ammonia, and gelation time on the mechanical properties of the composite. In this study, silica content as high as 19% was prepared successfully. The composite has a tensile modulus of 3.7 MPa and a tear strength value of 41 N/mm. It was also found that the composite containing *in situ* silica had a higher tensile modulus and tear strength than a composite that was prepared by conventionally mixing with silica powder.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Darane Nuntivanich
 Academic year 2003 Advisor's signature Varawut Tangpasuthadol
 Co-advisor's signature Intasiri Amaran

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my heartfelt gratitude and appreciation to my advisor, Assistant Professor. Varawut Tangpasuthadol, and my co-advisor, Dr. Amarawan Intasiri for their kind supervision, valuable guidance and generous encouragement throughout the course of this research. I am also sincerely grateful to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Dr. Jariya Boonjawat, and Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk for their comments, suggestions and time to read the thesis as the members of the thesis committee.

I am also thankful for the research financial supports from Chulalongkorn University. I would like to thank PPG-Siam Silica Co., Ltd., Teck Bee Hang Co., Ltd. and Thai Rubber Latex Corporation (Thailand) public Co., Ltd. for material supplies. I appreciate the technical assistance by the staff from the Rubber Research Institute of Thailand and from Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC), Chulalongkorn University.

I would like to especially thank all members in Hoven's and Tangpasuthadol's groups for contributing their assistance, suggestions concerning experimental techniques and the encouragement during the period of this study.

Finally, I would like to express my deep gratitude to my family for their care, love, inspiration and endless encouragement throughout this entire study.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
LIST OF SCHEME.....	xiv
ABBREVIATIONS.....	xv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Statement of Problems.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scope of the Investigation.....	2
CHAPTER II THEORETICAL AND LITERATURE REVIEW.....	3
2.1 Natural Rubber.....	3
2.1.1 Natural Rubber Latex	3
2.1.2 Concentrated Natural Rubber Latex.....	4
2.1.3 Natural Rubber Grades.....	6
2.2 Filler Reinforcement System.....	8
2.2.1 Reinforcement Concepts.....	8
2.2.2 Effect of Particle Size on Elastomer Reinforcement.....	9
2.3 Description of Curing Parameters.....	11
2.4 Characterization of the Vulcanization Process.....	12
2.4.1 Rheometer.....	12
2.4.2 Rotating Disk Viscometer.....	13
2.5 Tests for Mechanical Properties.....	14
2.5.1 Stress-Strain Tests.....	14
2.5.2 Tear Test.....	15
2.6 Sol-Gel Process.....	16

CONTENTS (Continued)

	Page
2.7 Experimental Design-2 ^k Factorial Design.....	17
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	19
3.1 Materials.....	19
3.2 Chemicals.....	19
3.3 Instruments and Apparatus.....	19
3.4 Methods.....	20
3.4.1 <i>In situ</i> Generation of the Silica in NR Matrix.....	20
3.4.2 Determination of the Silica Content.....	22
3.4.3 Vulcanization of NR-Silica Composite.....	22
3.4.4 Determination of Curing Behavior and Mechanical Properties.....	23
3.4.5 Scanning Electron Microscopy.....	26
3.4.6 Transmission Electron Microscopy.....	27
3.4.7 The Design of Two-Level Factorial Experiments.....	27
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	29
4.1 Conversion of TEOS to Silica.....	29
4.2 Physical Appearance of the NR-Silica Composites.....	30
4.2.1 General Observation.....	30
4.2.2 Morphology and Distribution of Silica in the Composites.....	31
4.2.3 The Size of Silica Particle in the Composites.....	32
4.3 Experimental Design for Study Factors that Influence Mechanical Properties of NR-Silica Composite.....	34
4.3.1 Stress-Strain Curves of Eight Experiments in Experimental Designs.....	35
4.3.2 Effects on Tensile Modulus at 300% Elongation (M300).....	35
4.3.3 Effects on Tensile Strength.....	37
4.3.4 Effects on Tear Strength.....	39

CONTENTS (Continued)

	Page
4.4 Comparison Between <i>in situ</i> Silica and Mechanically Mixed Silica.....	41
4.4.1 Stress-Strain Curve.....	41
4.4.2 Cure Time.....	42
4.4.3 Mooney Viscosity.....	42
4.4.4 Tensile Modulus at 300% Elongation (M300).....	43
4.4.5 Tensile Strength.....	44
4.4.6 Tear Strength.....	44
 CHAPTER V CONCLUSION AND FUTURE DIRECTION.....	 46
5.1 Conclusion.....	46
5.2 Future Direction.....	46
 REFERENCES.....	 47
APPENDICES.....	49
APPENDIX A.....	50
APPENDIX B.....	51
APPENDIX C.....	55
VITAE.....	59

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Composition of fresh <i>Hevea</i> latex.....	4
2.2 Types of preservative system used in centrifuged NR latex concentrate.....	5
2.3 ISO 2004 requirements for centrifuged and cream concentrate latex.....	6
2.4 Specifications for technically grade natural rubber.....	7
2.5 Processing materials of STR grades.....	8
3.1 Formulation of compound NR-silica composite for <i>in situ</i> silica and mechanically mixed silica.....	23
3.2 Factors and levels used in the experimental design.....	27
4.1 The silica content and %conversion of TEOS to silica of the sol-gel process in NR.....	29
4.2 Composition of NR-silica composites of <i>in situ</i> and mechanically mixed silica.....	30
4.3 The sign of each factor and averaged response data from 2 replicate experiments.....	34
4.4 The estimated effects on tensile modulus at 300% elongation (M300)...	36
4.5 The estimated effects on tensile strength of the NR composites.....	38
4.6 The estimated effects on tear strength.....	40
A-1 Silica contents and mechanical properties data of NR composite filed with <i>in-situ</i> generated silica.....	50
B-1 Estimated effect for the 2 ³ factorial design on modulus at 300% elongation.....	52
B-2 Calculation of standard error of estimated effect.....	52
B-3 Estimated effect for the 2 ³ factorial design on tensile strength.....	53
B-4 Calculation of standard error of estimated effect.....	53
B-5 Estimated effect for the 2 ³ factorial design on tear strength.....	54
B-6 Calculation of standard error of estimated effect.....	54
C-1 Cure time (min) of NR-silica composite.....	55

LIST OF TABLES (Continued)

Table	Page
C-2 Mooney viscosity (MV) of NR-silica composite.....	55
C-3 Tensile modulus at 300% elongation (MPa) of NR-silica composite.....	56
C-4 Tensile strength (MPa) of NR-silica composite.....	56
C-5 Tear strength (N/mm) of NR-silica composite.....	57
C-6 Tensile property data of eight experiments in experimental designs.....	57
C-7 Tensile property data of NR-silica composites.....	58



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Cis-1,4-polyisoprene.....	3
2.2 Molecule slippage model of reinforcement mechanism	9
2.3 Type of cure curve. Left curve: cure to equilibrium torque. Middle curve: cure to a maximum with reversion. Right curve: cure to no equilibrium or maximum torque.....	13
2.4 Moving-die rheometers.....	13
2.5 Mooney chamber and rotor.....	14
2.6 a) Tensile stretching of bar, b) Shear of a rectangular block.....	15
2.7 Types of tear specimens.....	15
2.8 Hydrolysis and condensation reaction of TEOS to form silica.....	16
3.1 A typical vulcanization curves which attains an equilibrium torque.....	24
3.2 A schematic of the specimen for tensile test (Type IV).....	25
3.3 A schematic diagram of tear test specimen (Die C).....	25
3.4 A schematic of indenter for type A Durometers.....	26
4.1 Phtographs of NR composites filled with <i>in situ</i> silica (I) and mechanically mixed silica (M).....	31
4.2 SEM micrographs of NR-silica composites filled with <i>in situ</i> silica (I)...	32
4.3 The TEM images of NR-silica composite with 10% <i>in situ</i> silica (I10)...	33
4.4 Stress-strain curves of 8 (2^3) experiments in '2 ^k experimental design' (Keys for sample labels are listed in Table 4.3).....	35
4.5 The effects of (a) T, (b) G, (c) N and (d) TN interaction on M300.....	37
4.6 The effects of (a) T, (b) G, and (c) TN interaction on tensile strength....	39
4.7 The effects of (a) T, (b) G on tear strength.....	40
4.8 Stress-strain of NR-silica composite having various silica contents ('Ix' and 'Mx' denote composites filled with n% <i>in situ</i> silica and n% mechanically-mixed silica respectively).....	41
4.9 Cure time (t ₉₀) of NR-silica composite having various silica contents...	42
4.10 Mooney viscosity of NR-silica composite having various silica contents.....	43

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
4.11 Tensile modulus at 300% elongation of vulcanized NR-silica composite having various silica contents.....	43
4.12 Tensile strength of vulcanized NR-silica composite having various silica contents.....	44
4.13 Tear strength of vulcanized NR-silica composite having various silica contents.....	45



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEME

Scheme	Page
3.1 Experimental scheme for the preparation of NR-silica composite.....	21



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATIONS

NR	=	Natural rubber
TEOS	=	Tetraetoxysilane
ASTM	=	American Society for Testing and Materials
STR	=	Standard Thai Rubber
ZnO	=	Zinc oxide
TMTD	=	Tetramethyl thiuram disulfide
MBTS	=	Mercaptobenzothiazole disulfide
°C	=	Degree celsius
MPa	=	Mega pascal
w	=	Weight
phr	=	Part per hundred rubber
h	=	Hour
min	=	Minute
rpm	=	Revolution per minute
DRC	=	Dry rubber content
N	=	Newton
mm	=	Millimeter
SEM	=	Scanning electron microscopy
TEM	=	Transmission electron microscopy

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย