

การเสริมแรงฟิล์มยางธรรมชาติแบบจุ่มด้วยอินซูลินแอลคิลเลเทดซิลิกา



นายนวกานต์ ราชานาค

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2552

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5 0 7 2 3 1 7 2 2 3

REINFORCEMENT OF DIPPED NATURAL RUBBER FILM BY *IN SITU*
ALKYLATED SILICA


Mr. Navagan Rachanark

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2009
Copyright of Chulalongkorn University

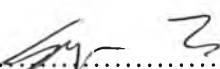
522205


Thesis Title REINFORCEMENT OF DIPPED NATURAL
 RUBBER FILM BY *IN SITU* ALKYLATED SILICA.
By Mr. Navagan Rachanark
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.
Thesis Co-advisor Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.


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

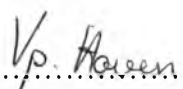
..... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)


THESIS COMMITTEE

..... Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor
(Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

..... Examiner
(Assistant Professor Voravee P. Hoven, Ph.D.)

..... External Examiner
(Associate Professor Chakrit Sirisinha, Ph.D.)

นวกานต์ ราชานาค: การเสริมแรงฟิล์มยางธรรมชาติแบบจุ่มด้วยอินซิทูแอลคิลเลเทคซิลิกา (REINFORCEMENT OF DIPPED NATURAL RUBBER FILM BY *IN SITU* ALKYLATED SILICA) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 57 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ใช้สารเททระเอทอกซีไซเลน (TEOS) และ แอลคิลไทรแอลคอกซีไซเลน ได้แก่ ไวนิลไทรเอทอกซีไซเลน (VTOS) เอทิลไทรเอทอกซีไซเลน (ETOS) และ เมทาคริลอกซี-โพรพิลไทรเมทอกซีไซเลน (MPS) เป็นสารตั้งต้นในการสร้างอนุภาคซิลิกาผ่านกระบวนการโซล-เจลในน้ำยางธรรมชาติ โดยผสมไซเลนเหล่านี้เข้ากับน้ำยางซึ่งมีแอมโมเนียอยู่ร้อยละ 0.7 และ สารเคมีสำหรับวัลคาไนซ์ นำมาบ่มที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการจุ่มแม่พิมพ์ ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ลำดับร้อยละของการเปลี่ยนรูปจากไซเลนไปเป็นซิลิกาจากสูงไปต่ำคือ TEOS (77.1%), VTOS (65.2%), MPS (18.7%) และ ETOS (5.9%) ซึ่งขึ้นกับขนาดและความเป็นขั้วของไซเลน จึงจำเป็นต้องใช้ไซเลนผสมระหว่าง TEOS และแอลคิลไทรแอลคอกซีไซเลน เพื่อผลิตฟิล์มที่มีซิลิกาสูง เมื่อใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) วิเคราะห์พบว่า อนุภาคอินซิทูซิลิกาอยู่บริเวณโดยรอบอนุภาคยางธรรมชาติ และพบว่าอนุภาคซิลิกามีขนาดต่ำกว่า 100 นาโนเมตร เมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า ซิลิกากระจายตัวได้ค่อนข้างดีในเนื้อยาง ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลทำให้เชื่อได้ว่าหมู่ไวนิล (จาก VTOS) ที่ผิวของอนุภาคซิลิกามีส่วนร่วมในกระบวนการวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ เมื่อทำการวิเคราะห์ทางผลความร้อนด้วยเทอร์โมลกราวิเมตริก (TGA) พบว่าการมีอยู่ของอนุภาคซิลิกาไม่ได้เพิ่มเสถียรภาพเชิงความร้อนให้แก่ฟิล์มแบบจุ่มที่ผลิตได้

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ปลายมือชื่อนิสิต นวกานต์ ราชานาค

ปีการศึกษา 2552 ปลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก 

ปลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม 


5072317223: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
 KEYWORDS: NATURAL RUBBER/ SILICA/ SOL-GEL PROCESS/
 TETRAETHOXYSILANE/ ALKYLTRIETHOXYSILANE

NAVAGAN RACHANARK: REINFORCEMENT OF DIPPED NATURAL
 RUBBER FILM BY *IN SITU* ALKYLATED SILICA. THESIS ADVISOR:
 ASST. PROF. VARAWUT TANGPASUTHADOL, Ph.D., THESIS CO-
 ADVISOR: PROFESSOR SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., 57 pp.

Tetraethoxysilane (TEOS) and alkyltrialkoxysilane; vinyltriethoxysilane (VTOS), ethyltriethoxysilane (ETOS), and methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) were used as precursors to generate silica via a sol-gel process in natural rubber latex to prepare silica-reinforced dipped NR films. These silanes were mixed with the latex incorporating 0.7% NH₃ and vulcanizing agents. The silane-latex mixture was matured for 24 hr before it was used in a glass-former dipping process in order to prepare vulcanized films. The conversion of silanes to silica in the latex was initiated by heating the latex-coated former at 80°C for 24 hr. The percentages of conversions of silanes from highest to lowest were TEOS (77.1%), VTOS (65.2%), MPS (18.7%), and ETOS (5.9%), depending on the size and polarity of the alkyl group in the silane. The mixture of TEOS and alkyltrialkoxysilanes was required to generate silica inside the NR latex in order to produce the films with high silica content. By TEM analysis, the *in situ* silica particles were observed around rubber particle. The particle size of *in situ* silica was smaller than 100 nm. The silica particles were well dispersed in the rubber matrix as observed by SEM. Results of mechanical test suggested that the vinyl group on the *in situ* generated silica (from VTOS) probably took part in the sulfur vulcanization process. The inclusion of silica in the dipped films did not enhance the thermal stability of the dipped films as analyzed by TGA.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature Navagan Rachanark

Academic year: 2009 Advisor's Signature 

Co-Advisor's Signature 

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank all supportive individuals during my Master study. My deepest gratitude and appreciation goes to my advisor, Assistant Professor Dr. Varawut Tangpasuthadol and my co-advisor, Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong for their valuable advices and kind encouragement throughout this research.

I am sincerely thankful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, the thesis committee chairman, Assistant Professor Dr. Voravee P. Hoven and Associate Professor Dr. Chakrit Sirisinha, the thesis committee member for their advice and invaluable comments.

I am thankful for The Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials

I am also indebted for the research financial supports from Research Team Consolidation Grant, The Thailand Research Fund and Higher Education Commission under the contract number 5080004 of Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong. I appreciate the excellent technical assistances by Distinguished Professor, Mr. Buncha Chunhasavasdikul and Ms. Arisara Chanama from Chemical Innovation, Innovation group Co., Ltd., the excellent chemical assistances by Mr. Chairoon Wuthicharn from Polymer Innovation Co., Ltd. and the staff from Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC), Chulalongkorn University.

Moreover, I appreciate comments, kindness and warm friendship from all members of Assistant Professors Varawut and Voravee Groups of Organic Synthesis Research Unit.

Finally, I would like to thank my beloved family for their love, encouragement, understanding and support throughout my entire study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT (in English)	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF SCHEMES	xv
LIST OF ABBREVIATIONS	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 The purpose of the investigation.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scopes of the investigation.....	3
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE SURVEY	4
2.1 Natural rubber.....	4
2.1.1 Natural rubber latex.....	4
2.2 Fillers for rubber.....	5
2.2.1 Filler properties.....	6

	PAGE
2.2.2 Reinforcing fillers.....	8
2.3 Silica.....	8
2.3.1 Silica formation by sol-gel process of TEOS.....	10
2.3.2 Silica formation by sol-gel process of Organotrialkoxysilanes...	13
2.4 Characterization of mechanical properties.....	15
2.4.1 Tensile properties.....	15
2.4.2 Tear resistance.....	16
2.4.3 Tension set.....	17
2.5 Swelling behavior.....	17
2.6 Thermal analysis.....	18
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	19
3.1 Materials.....	19
3.2 Procedures.....	19
3.2.1 Preparation of pre-vulcanized NR latex.....	19
3.2.2 Dipping process.....	21
3.3 Characterization of the NR/silica dipped films.....	22
3.3.1 Silica content in the composites.....	22
3.3.2 Microscopic Analysis.....	22
3.3.2.1 Scanning electron microscope (SEM).....	22
3.3.2.2 Transmission electron microscopic (TEM).....	23

	PAGE
3.3.3 Thermal properties (TGA).....	23
3.3.4 Mechanical properties.....	23
3.3.4.1 Tensile Strength.....	23
3.3.4.2 Tear Strength.....	24
3.3.4.3 Tension Set.....	24
3.3.5 Swelling measurements of NR/Silica composites.....	25
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	26
4.1 <i>In situ</i> silica formation in natural rubber latex.....	26
4.1.1 Effect of maturation time on natural rubber latex.....	26
4.1.2 Sol-Gel Process of difference Alkoxysilanes in latex.....	28
4.2 Morphology of <i>in situ</i> silica and NR.....	30
4.2.1 Morphology of <i>in situ</i> silica and NR in the latex compounds.....	30
4.2.2 Morphology of <i>in situ</i> silica in the NR composite films.....	33
4.3 Swelling of the NR/silica dipped films.....	38
4.4 Mechanical properties.....	40
4.4.1 Tensile properties.....	40
4.4.2 Tension set.....	43
4.4.3 Tear properties.....	44
4.5 Thermal properties	45

	PAGE
CHAPTER V CONCLUSIONS AND SUGGESTION	48
5.1 Conclusions.....	48
5.2 Suggestions for future work.....	49
REFERENCES.....	50
APPENDIX.....	53
VITAE.....	57

LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
2.1 Composition of fresh Hevea latex.....	5
3.1 Vulcanizing agents formulation.....	19
3.2 Variation of silane amount for <i>in situ</i> generation of silica in NR latex....	20
4.1 Analysis of the content and conversion of <i>in situ</i> generated silica in the NR/silica dipped films prepared from various types of alkoxy silane precursors.....	29
4.2 Results from thermo-gravimetric analysis of various dipped films.....	47

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
2.1 cis-1,4-polyisoprene.....	4
2.2 Structure of the material: (1) filler, (2) polymer layer around particles, (3) occluded polymer and (4) matrix.....	8
2.3 Surroundings of Si in silica: geminal, isolated, vicinal, siloxane bridges.....	9
2.4 Sketches of primary particle, aggregates and agglomerates occurring in silica.....	10
2.5 Dumbbell shaped test piece for tensile testing.....	15
2.6 Shaping of standard tear specimens, A, B, C, and T.....	16
3.1 A glass cylinder used as a former for rubber dipping process.....	21
3.2 Schematic diagram of tensile test specimen (JIS K6251-8).....	24
3.3 Schematic diagram of tear test specimen (ASTM D624 Die C).....	24
3.4 Schematic diagram of tear test specimen.....	25
4.1 Changes of silica content and % conversion of silane to silica as a function of latex maturation times for NR latex mixed with vulcanizing agent and (a) 30 phr TEOS, (b) 30 phr VTOS, (c) 30 phr ETOS, and (d) 30 phr MPS.....	27
4.2 TEM micrographs of NR particle in (a) non-modified latex, in the latex that was mixed with (a) non-modified latex, in the latex that was mixed with (b) TEOS, (c) VTOS, (d) ETOS, and (e) MPS; (f) aggregates of <i>in situ</i> silica found in the latex mixed with VTOS.....	31

	PAGE
4.3 TEM micrograph of NR particle in natural rubber latex mixed with (a) TEOS and VTOS, (b) TEOS and ETOS, (c) TEOS and MPS; and (d) aggregates of <i>in situ</i> silica particle found in the latex mixed with TEOS and VTOS.....	32
4.4 The SEM-EDX micrographs of VNR films (without silica): (a) SEM at 1,000 magnification, (b) SEM at 10,000 magnification (c) EDX spectrum at 1,000 magnification, and (d) EDX spectrum at 10,000 magnification.....	33
4.5 The SEM-EDX micrographs of 30T (6.7 phr silica): (a) at 1,000 magnification; (b) at 10,000 magnification; (c) EDX spectrum	34
4.6 The SEM micrographs of the NR/silica dipped films: (a) VTOS, (b) ETOS, and (c) MPS; [left figures: 1,000 magnifications, right figures: 10,000 magnifications].....	35
4.7 The SEM micrographs of the NR/silica dipped films: (a) 25T5V; (b) 20T10V; (c) 25T5E; (d) 20T10E; (e) 25T5M; (f) 20T10M; [left figures: 1,000 magnifications, right figures: 10,000 magnifications]	36
4.8 Degree of swelling of the dipped NR films filled with <i>in situ</i> silica generated by various types of alkoxysilane precursor, compared with silica-free dipped rubber film (VNR).....	39
4.9 Tensile properties of the dipped rubber films: (a) modulus at 300%, (b) modulus at 300% elongation, (c) tensile strength, (d) elongation at break. [*Sample 30V broke at < 500% elongation.].....	40
4.10 Result of tension set study of the dipped rubber films filled with <i>in situ</i> silica generated by various types of alkoxysilane precursor, compared with silica-free dipped rubber film (VNR)].....	44
4.11 Tear strength of the cast sheets filled with <i>in situ</i> silica generated by various types of alkoxysilane precursor, compared with silica-free sample (VNR).....	44

PAGE

- 4.12 Thermo-gravimetric analysis in the range between (a) 0-850°C, (b) expanded 200-400°C, and (c) expanded 400-800°C, of various dipped rubber films filled with *in situ* silica generated by various types of alkoxysilane precursor, compared with silica-free sample (VNR)..... 46

LIST OF SCHEMES

SCHEME	PAGE
2.1 Hydrolysis and condensation reaction of TEOS to form silica.....	11
2.2 Differences in mechanism depending on the type of catalyst used in the silicon-based sol–gel process.....	11
2.3 Hydrolysis and condensation of trialkoxysilane to give polysilsesquioxane.....	13

LIST OF ABBREVIATIONS

ASTM	American Society for Testing Materials
°C	Degree Celsius
DRC	Dry rubber content
ETOS	Ethyltriethoxysilane
HA	High ammonia
JIS	Japanese Industrial Standards
mm	Millimeter
MPa	Mega Pascal
MPS	Methacryloxypropyltrimethoxysilane
M300	Modulus at 300% elongation
M500	Modulus at 500% elongation
N	Newton
NR	Natural rubber
phr	Part per hundred part of rubber
rpm	Revolutions per minute

SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
TEOS	Tetraethoxysilane
TGA	Thermal gravimetric analysis
VTOS	Vinyltriethoxysilane
ZDEC	Zinc diethyldithiocarbamate
ZMBT	Zinc mercaptobenzothiazole
ZnO	Zinc oxide