DEVELOPMENT OF BEAUTIFUL, TRANSLUCENT ARTIFICIAL MARBLE BY CONTROLLED SURFACE TREATMENT OF SILICA BY SILANE COUPLING AGENT AND INTERPENETRATING NETWORK FORMATION

Ms. Sumol Stainwongnusa

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University
1998

ISBN 974-638-441-4

I19118379

Thesis Title	:	Development of Beautiful, Translucent Artificial Marble by Controlled Surface Treatment of Silica by Silane Coupling Agent and Interpenetrating Network Formation
By	:	Ms. Sumol Stainwongnusa
Program	:	Polymer Science
Thesis Advisors	:	Prof. Hatsuo Ishida
		Dr. Suwabun Chirachanchai

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

.....
(Prof. Hatsuo Ishida)

.....
(Dr. Suwabun Chirachanchai)

.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

411343

ABSTRACT

962011 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEYWORDS : Artificial Marble / Silane Coupling Agent / Silica / Methylmethacrylate / Interpenetrating Polymer Network

Sumol Stainwongnusa : Development of Beautiful, Translucent Artificial Marble by Controlled Surface Treatment of Silica by Silane Coupling Agent and Interpenetrating Network Formation. Thesis Advisors : Prof. Hatsuo Ishida and Dr. Suwabun Chirachanchai, 36 pp. ISBN 974-638-441-4

Effects of silica content and silane concentration to the adsorption behavior of γ-MPS onto fumed silica in methylmethacrylate (MMA) via integral blend are quantitatively studied by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (DRIFT) and size exclusion chromatography (SEC). In high silica content system, the physisorbed silane is found to be dominant. In contrast, the chemisorbed silane decreases when the silica content is increased. At 6% silica content, the variation of silane concentration shows the significant effect on chemisorption, i.e., high silane concentration for high chemisorption. The silane treated silica in MMA is translucent at high silica content and high silane concentration. Polymerization of MMA having silane treated silica is extensively studied for its physical properties. Rheological property of the polymer reveals that the interpenetrating network is developed for high silane concentration system.

บทคัดย่อ

สุมล เสถียรวงศ์นุษา : การพัฒนาหินอ่อนเทียมเพื่อความสวยงามและโปร่งแสงโดยควบคุมการปรับสภาพผิวของซิลิกาด้วยสารเชื่อมไซเลนและการเกิดโครงข่ายแทรกซ้อนของสายใยพอลิเมอร์ (Development of Beautiful, Translucent Artificial Marble by Controlled Surface Treatment of Silica by Silane Coupling Agent and Interpenetrating Network Formation) อ.ที่ปรึกษา : ศ. ฮัทสุโอะ อิชิดะ (Prof. Hatsuo Ishida) และ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย 36 หน้า ISBN 974-638-441-4

อิทธิพลของปริมาณซิลิกาและความเข้มข้นของไซเลนวัสดุประสมต่อพฤติกรรมการดูดซับ (adsorption behavior) แกมม่า-เมธาครีลอกซีโพรพิวไตรเมธอกซีไซเลน (γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane, γ-MPS) บนซิลิกาผิวฟูได้ถูกศึกษาด้วยการวิเคราะห์เชิงปริมาณของการดูดซับทางเคมี (chemisorption) โดยเทคนิคดิฟฟิวส์รีเฟลกแตนท์ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟาเรดสเปกโตรสโคปี (diffuse reflectance Fourier transform spectroscopy) และของการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) โดยไซซ์เอกซ์คลูชั่นโครมาโตกราฟี (size exclusion chromatography) จากผลการทดลองการปรับสภาพแบบอินทีกรัล (integral) ในเมธิลเมธาครีเลท (methylmethacrylate) พบว่า การดูดซับทางกายภาพของไซเลนจะมีมากในระบบที่มีปริมาณซิลิกาสูง ในขณะที่การดูดซับทางเคมีลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการรวมเป็นกลุ่มก้อน (aggregate) ของซิลิกาทำให้พื้นผิวของซิลิกาสำหรับการดูดซับของไซเลนมีน้อยลง ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของไซเลน ในระบบที่มีปริมาณซิลิการ้อยละ 6 พบว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไซเลนมีผลสำคัญต่อการดูดซับทางเคมี กล่าวคือ ความเข้มข้นของไซเลนสูงทำให้การดูดซับทางเคมีของไซเลนสูงด้วย ผลการทดลอง พบว่า ระบบที่มีปริมาณซิลิกาสูงสามารถพัฒนาความโปร่งแสงของวัสดุประสม (composite) เมธิลเมธาครีเลทกับซิลิกาที่ปรับสภาพด้วยไซเลนได้ การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ที่ได้จากการขึ้นรูปวัสดุประสมเมธิลเมธาครีเลทดังกล่าว พบว่า โครงข่ายแทรกซ้อนของสายใยโพลิเมอร์ (interpenetrating polymer network) สามารถพัฒนาได้จากระบบวัสดุประสมที่มีความเข้มข้นไซเลนสูงโดยการดูดซับทางเคมีบนผิวของซิลิกา ซึ่งจะเป็นการสร้างสายใยส่วนแข็ง (hard segment) กับเมธิลเมธาครีเลท

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to thank all professors who have tendered invaluable knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. She would like to give a special thanks to her U.S. advisor, Prof. Hatsuo Ishida who originated this thesis work and gave some recommendation on the research. She would like to express her special gratitude to her Thai advisor, Dr. Suwabun Chirachanchai, who not only approved this work but also gave her concentrated advice, vital help and profitable suggestion throughout this research work.

She would like to express her sincere thanks to Dr. Sanong Ekgasit for his valuable discussion and comments on quantitative analysis by DRIFT. She also specially thanks Assoc. Prof. Amorn Petchsom for his kindness for the use of FTIR instrument.

Her grateful appreciation is also extended to Dr. Nantaya Yanumet and Dr. Kunchana Trakulcoo, not only for her kindness on supporting this work, but also their useful suggestions in this research.

She wishes to thank the National Metal and Material Technology Center (MTEC) for characterization results and Dr. Ruengsak Thitiratsakul for his help for the use of SEC instrument.

She would like to give a special thank to JJ Degussa (Thailand) Co.,Ltd, Siam Chemical Industry Co.,Ltd., Asia Glassfiber Industries Co.,Ltd. and Imperial Industrial Chemicals Co.,Ltd. for their supporting material throughout this research.

In addition, she would like to thank the entire college members, staff, and all her best friends both at the Petroleum and Petrochemical College and at Department of Material Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University.

Last but not least, she would like to give her sincerest appreciation to her family for their love, understanding, financial support, and the encouragement to complete this research.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	v
	List of Table	x
	List of Figures	xi
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	**1**
II	**LITERATURE SURVEY**	
	2.1 Artificial Marble	3
	2.2 Silica and Silane Coupling Agent	4
	2.2.1 Synthetic Silica	4
	2.2.2 Silane Coupling Agent	5
	2.3 Physisorbed and Chemisorbed Silane	9
	2.4 Rheological Properties of Silica/Polymer Composites	10
	2.5 Dynamic Mechanical Properties of Silica Polymer Composites	12
III	**EXPERIMENTAL SECTION**	
	3.1 Materials	13
	3.2 Instruments and Equipments	13
	3.2.1 Brookfield Viscometer	13
	3.2.2 Size Exclusion Chromatography (SEC)	14

CHAPTER **PAGE**

3.2.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) 14

3.2.4 Torsion Rectangular Rheometer 15

3.2.5 High Speed Refrigerated Centrifuge 15

3.3 Preparation of Dodecylammonium Oleate 15

3.4 Preparation of Fumed Silica Filled MMA Consisting of γ-MPS 16

3.4.1 Study on the Effect of the Amount of γ-MPS 16

3.4.2 Study on the Effect of the Silica Content 17

3.5 Preparation of the Torsion Sample for Rheometric Measurement 17

3.6 Measurements 18

3.6.1 Viscosity Measurement 18

3.6.2 Diffuse Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (DRIFT) 18

3.6.3 Size Exclusion Chromatography (SEC) 18

3.6.4 Rheometric Measurement 19

IV RESULTS AND DISCSSION

4.1 Silica Content Effects on Viscosity Behavior of MMA/Silica Composite 20

4.2 Silica Content Effects on Adsorption Behavior of MMA/Silica Composite 22

4.3 Silane Concentration Effects on Viscosity Behavior of MMA/Silica Composite 27

4.4 Silane Concentration Effects on the Adsorption Behavior of MMA/Silica Composite 28

CHAPTER		PAGE
	4.5 Silane Concentration Effects on Dynamic Mechanical Properties of PMMA/Silica Composite	30
V	**CONCLUSIONS**	**32**
	REFERENCES	**33**
	CURRICULUM VITAE	**36**

LIST OF TABLE

TABLE		PAGE
I	Variation of Silica Content and the Composition of the Prepared Mixture	17

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.1	Viscosity of 30% silica with a monolayer equivalence of silane coupling agent as a function of time	21
4.2	Viscosity at equilibrium state of various % silica systems for a monolayer equivalence of silane coupling agent	21
4.3	DRIFT spectra of γ-MPS treated fumed silica of 20% silica system with a monolayer equivalence of silane at 5 days (A) fumed silica; (B) γ-MPS treated fumed silica; (C) γ-MPS	23
4.4	Amount of γ-MPS unreacted, physisorbed and chemisorbed on silica surface as a function of silica content with a monolayer equivalence of silane at 8 days ◆ chemisorbed silane; ■ physisorbed silane; ▲ unreacted silane	24
4.5	Model for physisorption and chemisorption effected from silica content with a monolayer equivalence of silane	26
4.6	Reaction time for achieving constant viscosity for each silane concentration in the case of 6% silica	27
4.7	Amount of silane adsorbed on fumed silica as a function of the concentration of silane in the treatment solution ◆ chemisorbed silane; ■ physisorbed silane; ▲ unreacted silane	29
4.8	Dynamic mechanical properties of treated silica filled MMA composites in various silane concentration for 6% silica	31