

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

Ms. Sumol Stainwongnusa

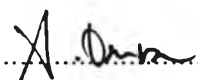
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1998

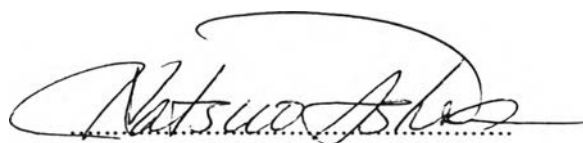
ISBN 974-638-441-4

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)

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

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

อิทธิพลของปริมาณซิลิกาและความเข้มข้นของโซเลนวัสดุประสมต่อพฤติกรรมการดูดซับ (adsorption behavior) แกมมา-เมทาคริลอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีโซเลน (γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, γ -MPS) บนซิลิกาผิวฟูได้ถูกศึกษาด้วยการวิเคราะห์เชิงปริมาณของการดูดซับทางเคมี (chemisorption) โดยเทคนิคดิฟฟิวส์รีเฟลคแตนซ์ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (diffuse reflectance Fourier transform spectroscopy) และของการดูดซับทางกายภาพ (physisorption) โดยไซซ์เอกซ์คลูชันโครมาโตกราฟี (size exclusion chromatography) จากผลการทดลองการปรับสภาพแบบอินทิกรัล (integral) ในเมทิลเมทาครีเลท (methylmethacrylate) พบว่า การดูดซับทางกายภาพของโซเลนจะมีมากในระบบที่มีปริมาณซิลิกาสูง ในขณะที่การดูดซับทางเคมีลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการรวมเป็นกลุ่มก้อน (aggregate) ของซิลิกาทำให้พื้นผิวของซิลิกาสำหรับการดูดซับของโซเลนมีน้อยลง ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโซเลนในระบบที่มีปริมาณซิลิการ้อยละ 6 พบว่า การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโซเลนมีผลสำคัญต่อการดูดซับทางเคมี กล่าวคือ ความเข้มข้นของโซเลนสูงทำให้การดูดซับทางเคมีของโซเลนสูงด้วย ผลการทดลอง พบว่า ระบบที่มีปริมาณซิลิกาสูงสามารถพัฒนาความโปร่งแสงของวัสดุประสม (composite) เมทิลเมทาครีเลทกับซิลิกาที่ปรับสภาพด้วยโซเลนได้ การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ที่ได้จากการขึ้นรูปวัสดุประสมเมทิลเมทาครีเลทดังกล่าว พบว่า โครงข่ายแทรกซ้อนของสายใยพอลิเมอร์ (interpenetrating polymer network) สามารถพัฒนาได้จากระบบวัสดุประสมที่มีความเข้มข้นโซเลนสูงโดยการดูดซับทางเคมีบนผิวของซิลิกา ซึ่งจะเป็นการสร้างสายใยส่วนแข็ง (hard segment) กับเมทิลเมทาครีเลท

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 DISCUSSION	
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 \blacklozenge chemisorbed silane; \blacksquare physisorbed silane; \blacktriangle 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 \blacklozenge chemisorbed silane; \blacksquare physisorbed silane; \blacktriangle unreacted silane	29
4.8	Dynamic mechanical properties of treated silica filled MMA composites in various silane concentration for 6% silica	31