


สมบัติของยางคลอรีนตบางส่วน



นางสาว ทศนีย์ ศรีวิไลเลิศ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย


ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-0874-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 21165609

PROPERTIES OF PARTIALLY CHLORINATED RUBBERS



Miss Tussanee Sriwilailert

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

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science


Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-17-0874-2

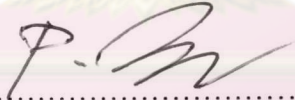
Thesis Title Properties of Partially Chlorinated Rubbers
By Miss Tussanee Sriwilailert
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Pienpak Tassakorn, Ph.D.


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

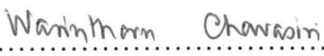

.....Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)


Thesis committee


.....Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Pienpak Tassakorn, Ph.D.)


.....Member
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)


.....Member
(Vipavee Hoven, Ph.D.)

ทัศนีย์ ศรีวิไลเลิศ : สมบัติของยางคลอริเนตบางส่วน. (PROPERTIES OF PARTIALLY CHLORINATED RUBBERS) อาจารย์ที่ปรึกษา : อ.ดร.เพชรพรรค ทัศนัย; 59 หน้า.
ISBN 974-17-0874-2

ยางคลอริเนตบางส่วนเตรียมจาก การคลอริเนตน้ำยางธรรมชาติ น้ำยางพรีวัลคาไนซ์ และ น้ำยางโพลีคลอโรพรีน เพื่อเปรียบเทียบสมบัติในการทำเป็นฟิล์ม ความทนทานต่อสารเคมี และ ความต้านทานต่อโอโซน

น้ำยางที่ผ่านการคลอริเนตที่ได้มีสีขาว ปริมาณคลอรีนในยางร้อยละ 0.02-0.25 โดยน้ำหนัก สำหรับยางธรรมชาติและยางพรีวัลคาไนซ์ ฟิล์มยางคลอริเนตมีผิวเรียบ ตื่น และ มีรอยแตกบนผิว ปรากฏบางแห่ง ฟิล์มยางที่ยังไม่คลอริเนตมีผิวที่ไม่ตื่น และสังเกตเห็นรอยแตกกระจายทั่วไป ส่วน ยางโพลีคลอโรพรีนจะให้ฟิล์มที่มีรอยแตกเหมือนกันไม่ว่าจะผ่านการคลอริเนตหรือไม่ก็ตาม และมี รอยแยกของฟิล์มเป็นบางแห่ง

ยางคลอริเนตที่เตรียมจากยางธรรมชาติละลายได้ในสารละลายไฮโดรคาร์บอน คลอริเน เต็ดไฮโดรคาร์บอนและเอสเทอร์ แต่ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ ยางคลอริเนตยังสามารถ ทนกรด ค่าง น้ำมันพืช และน้ำมันหล่อลื่นได้ดีขึ้น แต่ไม่ทนทานต่อตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน คลอริเนเต็ดไฮโดรคาร์บอน และเอสเทอร์ ส่วนยางโพลีคลอโรพรีนสามารถทนต่อสารเคมีและตัว ทำละลายทุกชนิดที่ทำการทดสอบ สำหรับสมบัติความทนต่อความร้อนและความทนต่อ โอโซน ของยางคลอริเนตนั้นเหมือนกับยางที่ยังไม่คลอริเนต

ศูนย์วิทยพัชกร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต.....

สาขาวิชา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต.....

ปีการศึกษา 2545

4272287023 : MAJOR PRTROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD : CHLORINATED RUBBERS / CHLORINATION

TUSSANEE SRIWILAILERT : PROPERTIES OF PARTIALLY
CHLORINATED RUBBERS. THESIS ADVISOR: PIENPAK TASSAKORN,
Ph.D. 59 pp. ISBN 974-17-0874-2

Partially chlorinated rubbers were prepared by chlorination of natural rubber, pre-vulcanized rubber, and polychloroprene rubber latexes, in order to compare the film forming, chemical resistant and ozone resistant properties.

The rubber latexes obtained from chlorination were the white viscous with 0.02-0.25% chlorine content. Films of chlorinated natural rubber (CNR) and chlorinated pre-vulcanized rubber (CPVR) were flat and slippery. Moreover, they had some cracks on the surface. Compared to non-chlorinated rubber films, which were not slippery, they had a lot of cracks on the surface. For chlorinated polychloroprene rubber (CPC) film, it was brittle and had a lot of cracks.

Chlorinated natural rubber and chlorinated pre-vulcanized rubber could be dissolved in hydrocarbon solvents, chlorinated hydrocarbons, and esters, but not in alcohols. They could resist to acid, base, vegetable oil, and lubricant oil better, but in hydrocarbon solvents, chlorinated hydrocarbon, and ester. Chlorinated polychloroprene rubber resisted the chemicals and solvents tested. The thermal and ozone resistant ability of chlorinated rubbers did not differ from non-chlorinated rubbers.

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Program PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE Student's signature.....

Field of study PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE Advisor's signature.....

Academic year 2002

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to acknowledge her heartfelt gratitude and appreciation to Dr. David G. Coe and her adviser, Dr. Pienpak Tassakorn, for her tireless assistance, suggestion of valuable points of the experiments and constant encouragement throughout this research. To Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assist. Prof. Dr. Warinthorn Chavasiri, Dr. Vipavee Hoven and Assoc. Prof. Dr. Amorn Petsom, the author is highly grateful for their valuable suggestions and advice as thesis examiners.

Special thanks are due to Thai Rubber Co., Ltd., for their kind support of concentrated latex and prevulcanized latex; to Bamco Co., Ltd., for their kind support of polychloroprene latex ; to Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, for providing the facilities in laboratory. The author is also obliged to the Graduate School of Chulalongkorn University, Faculty of Science, Chulalongkorn University for their financial supports throughout this reseach.

Finally, the author would like to extend her gratitude to her family, and friends whose names are not mentioned here for their love and encouragement.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
Abstract in Thai.....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgement.....	vi
Contents.....	vii
List of Figures.....	x
List of Tables.....	xii
List of Abbreviations.....	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 General aspects.....	1
1.2 Reactions of natural rubber.....	2
1.3 Objectives and scope of this research.....	10
CHAPTER II LITERATURE REVIEW.....	12
2.1 Background of chlorinated rubbers.....	12
2.1 Application of chlorinated rubbers.....	13
2.3 Chemical structure of chlorinated rubbers.....	15
2.4 Properties of chlorinated rubbers.....	20
2.5 Theoretical consideration.....	21
2.6 Literature survey.....	22
CHAPTER III EXPERIMENTAL METHOD.....	24
3.1 Materials.....	24
3.2 Apparatus and instruments.....	24

CONTENTS (CONT.)

	Page
3.3 Experimental methods.....	26
3.3.1 Preparation of chlorinated rubbers.....	26
3.3.2 Measurement of chlorine content of chlorinated rubbers.....	27
3.3.3 Solubility of chlorinated rubbers.....	28
3.3.4 Ozone resistance.....	28
3.3.5 Water and chemical resistance.....	28
3.3.6 Thermal stability.....	29
3.3.7 Morphology.....	29
3.3.8 Glass transition temperature.....	29
3.3.9 Permanent set.....	30
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	31
4.1 Preparation of chlorinated rubbers.....	31
4.2 Properties of chlorinated rubbers.....	33
4.2.1 Film forming.....	33
4.2.2 Permanent set.....	34
4.2.3 Solubility.....	35
4.2.4 Ozone resistance.....	36
4.2.5 Water and chemical resistance.....	37
4.2.6 Morphology.....	40
4.2.7 Thermal stability.....	44
4.2.8 Glass transition temperature.....	48

CONTENTS (CONT.)

	Page
CHAPTER V CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS FOR FURTHER STUDY	51
REFERENCES	52
APPENDICES	54
APPENDIX A	55
APPENDIX B	57
APPENDIX C	58
VITAE	59



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 1.1	Mechanism involving free radicals.....	3
Figure 1.2	Mechanism involving ions.....	4
Figure 1.3	Cyclisation mechanism of polyisoprene.....	5
Figure 1.4	Epoxidation of natural rubber.....	6
Figure 1.5	Epoxidation of natural rubber : secondary reactions.....	6
Figure 2.1	Cyclisation during primary stage of rubber chlorination.....	19
Figure 2.2	The chlorination mechanism of natural rubber.....	20
Figure 3.1	Chlorination apparatus for preparing chlorinated rubbers.....	25
Figure 3.2	Combustion apparatus for determining chlorine content.....	25
Figure 4.1	Changes in mass of CNR at different chlorine contents in various chemical reagents: ♦ H ₂ O, ■ 5%wt. NaOH, ▲ 5%wt. HCl, ● vegetable oil, and * lubricating oil.....	39
Figure 4.2	Changes in mass of CPVR at different chlorine contents in various chemical reagents: ♦ H ₂ O, ■ 5%wt. NaOH, ▲ 5%wt. HCl, ● vegetable oil, and * lubricating oil.....	39
Figure 4.3	Scanning electron micrographs of natural rubber films (left) and CNR films (right): (a) Surface (×100) and (b) Cross-section (×300).....	41
Figure 4.4	Scanning electron micrographs of pre-vulcanized rubber films (left) and CPVR films (right): (a) Surface (×1,500) and (b) Cross-section (×300).....	42
Figure 4.5	Scanning electron micrographs of polychloroprene rubber films (left) and CPC films (right): (a) Surface (×150) and (b) Cross-section (×300).....	43

LIST OF FIGURES (CONT.)

		Page
Figure 4.6	The TG and DTG curves of the thermal stability of NR in nitrogen.....	45
Figure 4.7	The TG and DTG curves of the thermal stability of CNR in nitrogen.....	45
Figure 4.8	The TG and DTG curves of the thermal stability of PVR in nitrogen.....	46
Figure 4.9	The TG and DTG curves of the thermal stability of CPVR in nitrogen.....	46
Figure 4.10	The TG and DTG curves of the thermal stability of PC in nitrogen.....	47
Figure 4.11	The TG and DTG curves of the thermal stability of CPC in nitrogen.....	47
Figure 4.12	DSC thermogram of unchlorinated natural rubber.....	48
Figure 4.13	DSC thermogram of chlorinated natural rubber.....	48
Figure 4.14	DSC thermogram of unchlorinated pre-vulcanized rubber.....	49
Figure 4.15	DSC thermogram of chlorinated pre-vulcanized rubber.....	49
Figure 4.16	DSC thermogram of unchlorinated polychloroprene rubber.....	50
Figure 4.17	DSC thermogram of chlorinated polychloroprene rubber.....	50
Figure A-1	Ozone automatic control recorder.....	55
Figure A-2	Appearance of cracking.....	56

LIST OF TABLES

		Page
Table 1.1	World production of natural rubber (1994).....	1
Table 4.1	Chlorine content and specific gravity of CNR and CPVR.....	32
Table 4.2	Chlorine content and specific gravity of CPC.....	33
Table 4.3	The permanent set after elongation.....	34
Table 4.4	Solubility of chlorinated rubbers in different chlorine content.....	35
Table 4.5	The result of ozone test.....	37
Table 4.6	Chemical resistant property of CNR in various chemical reagents.....	38
Table 4.7	Chemical resistant property of CPVR in various chemical reagents.....	38
Table A-1	The classification of cracking.....	56



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

CNR	chlorinated natural rubber
CPC	chlorinated polychloroprene
CPVR	chlorinated prevulcanized rubber
DSC	differential scanning calorimetry
HPLC	high pressure liquid chromatography
NR	natural rubber
NP-9	nonyl phenoxy ethoxylate
PC	polychloroprene
PVR	prevulcanized rubber
pphm	part per hundred million
SEM	scanning electron microscope
s.g.	specific gravity
TG	thermogravimetry
TGA	thermogravimetric analysis

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย