

๒๓๖๒

การเสริมแรงทางธรรมชาติด้วยซิลิกาที่ได้จากกระบวนการโซล-เจลของไซเลนในน้ำยาง



นางสาว จีราวรรณ สิริมานนท์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-2239-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER BY SILICA GENERATED
FROM SOL-GEL PROCESS OF SILANES IN LATEX



Miss Jirawan Siramanont

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 2005

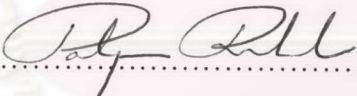
ISBN 974-14-2239-3

Thesis Title Reinforcement of Natural Rubber by Silica Generated from Sol-Gel Process of Silanes in Latex
By Miss Jirawan Siramanont
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


..... Deputy Dean for Administrative Affairs,
Acting Dean, the Faculty of Science
(Associate Professor Tharapong Vitidsant, 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
(Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)


.....Member
(Nuchanat Na-Ranong, Ph.D.)

จิราวรรณ สิริมานนท์: การเสริมแรงยางธรรมชาติด้วยซิลิกาที่ได้จากกระบวนการโซล-เจลของไซเลนในน้ำยาง. (REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER BY SILICA GENERATED FROM SOL-GEL PROCESS OF SILANES IN LATEX) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วราวุฒิ ตั้งพลสุธาตล, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: อาจารย์ ดร. อมรราวรณ อินทศิริ; 57 หน้า. ISBN 974- 974-14-2239-3

ใช้แอลคิลไทรเอทอกซีไซเลนและเททระเอทอกซีไซเลน (TEOS) เป็นสารตั้งต้นในการสร้างซิลิกาในน้ำยางธรรมชาติโดยผสมไซเลนทั้งสองชนิดเข้ากับน้ำยางชั้นซึ่งมีแอมโมเนียอยู่ร้อยละ 0.7 และให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วันเพื่อให้ไซเลนทั้งสองชนิดเกิดกระบวนการโซล-เจลอย่างสมบูรณ์ เอทอกซีไซเลนสี่ชนิดที่นำมาศึกษาคือ เททระเอทอกซีไซเลน (TEOS), ไวนิลไทรเอทอกซีไซเลน (VTOS), เอทิลไทรเอทอกซีไซเลน (ETOS) และไอโซบิวทิลไทรเอทอกซีไซเลน (BTOS) พบว่า การเปลี่ยนไซเลนไปเป็นซิลิกาภายในยางนั้นขึ้นกับขนาดและความมีขั้วของหมู่แอลคิลในแอลคิลไทรเอทอกซีไซเลน ได้ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลคิลไทรเอทอกซีไซเลนและ TEOS ต่อสมบัติทางด้านสัญญาณวิทยาและสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตอนุภาคซิลิกาที่ดัดแปลงที่ได้จากไซเลนผสมนี้กระจายตัวดีในเนื้อยางโดยการสังเกตด้วยเทคนิค SEM และ TEM ยังได้วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของซิลิกาที่ถูกสร้างขึ้นภายในนี้ด้วยเทคนิคเอ็นเอ็มอาร์แบบวิภาคของแข็งของซิลิกอน-29 เมื่อวิเคราะห์ค่าเทนไซล์มอดุลัส ค่าแรงเทนไซล์ และค่าการทนแรงฉีกขาดของคอมโพสิตที่คงรูปด้วยกัมมะถันแล้วพบว่า การใช้ VTOS/TEOS (ปริมาณ VTOS เป็นร้อยละ 5, 10 และ 20 โดยโมล) ให้ค่าเหล่านี้สูงกว่าคอมโพสิตที่ใช้ TEOS เพียงชนิดเดียว จากผลของสมบัติเชิงกลนี้ทำให้สรุปได้ว่าหมู่ไวนิลจาก VTOS น่าจะมีส่วนร่วมในกระบวนการวัลคาไนเซชัน นอกจากนี้ยังได้ตรวจสอบลักษณะเฉพาะของการคงรูปและการบวมตัวในโพลูอื่นด้วย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออนิสิต จิราวรรณ สิริมานนท์

ปีการศึกษา 2548

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4672233423: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: NATURAL RUBBER/ TETRAETHOXYSILANE/ SILICA/ SOL-GEL
PROCESS/ ALKYLTRIETHOXYSILANE

JIRAWAN SIRAMANONT: REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER
BY SILICA GENERATED FROM SOL-GEL PROCESS OF SILANES IN
LATEX. THESIS ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR VARAWUT
TANGPASUTHADOL, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: AMARAWAN
INTASIRI, Ph.D.; 57 pp. ISBN: 974-14-2239-3

Alkyltriethoxysilanes and tetraethoxysilane (TEOS) were used as precursors to generate silica in concentrated natural rubber latex. Both silanes were mixed with the concentrated latex incorporated 0.7% NH_3 , and heated at 50°C for 5 days in order to complete the sol-gel process of both silanes. Four types of ethoxysilanes; tetraethoxysilane (TEOS), vinyltriethoxysilane (VTOS), ethyltriethoxysilane (ETOS), and *i*-butyltriethoxysilane (BTOS), were studied. The conversion of silane to silica particles inside the rubber depended on size and polarity of the alkyl group in the alkyltriethoxysilane. The influences of various molar ratios between alkyltriethoxysilane and TEOS on the morphology and mechanical properties of the composites were investigated. The modified silica particles obtained from the mixed silanes were well dispersed in the NR matrix as observed by SEM and TEM. Silicon-29 solid-state NMR technique was also used to analyze the chemical structures of the *in situ* generated silica. For sulfur-cured composites, the use of VTOS/TEOS (5, 10 and 20 mol% VTOS) resulted in an increase of tensile modulus, tensile strength, and tear strength over to the composite prepared from only TEOS. The mechanical properties results lead to a conclusion that the vinyl group from VTOS most probably participates in the sulfur vulcanization. Cure characteristic and swelling behavior in toluene were also investigated.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Jirawan Siramanont

Academic year 2005 Advisor's signature [Signature]

Co-advisor's signature [Signature]

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express gratitude to my advisor, Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D. and my co-advisor, Dr. Amarawan Intasiri for their invaluable suggestion, guidance and kindness throughout the course of this work.

I am sincerely grateful to Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.; Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D. and Dr. Nuchanat Na-Ranong for their invaluable comments and suggestions as serving on the committee members.

I am also thankful for the research financial supports from Research Team Aid (RTA) Grant, Thailand Research Fund contract number RTA 4780004 [Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.]. I appreciate the technical assistance by the staff from the Rubber Research Institute of Thailand (RRIT), National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and from Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC), Chulalongkorn University. My special thankfulness is to Dr. Pasaree Laokijcharoen, and the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for their assistances with cryogenic microtome.

Moreover, I would like to acknowledge Mr. Nithiwatthn Choosakul for his help and love. I appreciate comments, help, and warm friendship from all members of Varawut and Vipavee groups in Organic Synthesis Research Unit.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my family for their love, encouragement and support throughout my entire study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xii
LIST OF SCHEMES.....	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Statement of Problems.....	1
1.2 Objective.....	2
1.3 Scope of the Investigation.....	2
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Natural rubber.....	4
2.1.1 Natural Rubber Latex.....	4
2.2 Fillers for Rubbers.....	6
2.2.1 Filler Properties.....	6
2.2.2 Reinforcing Fillers.....	7
2.2.3 Silica.....	8
2.2.4 Organotrialkoxysilane.....	10
2.3 Sol-Gel Process.....	10
2.4 Vulcanization.....	11
2.4.1 Description of Curing Parameters.....	12
2.4.2 Characterization of the Vulcanization Process.....	13
2.5 Mechanical Testing.....	16

	Page
2.5.1 Tensile Stress-Strain.....	16
2.5.2 Tear Resistance.....	17
2.5.3 Hardness.....	19
2.5.4 Abrasion Resistance.....	19
2.6 Swelling.....	20
2.7 Literature Reviews.....	21
2.7.1 Sol-Gel Process of TEOS	21
2.7.2 Sol-Gel Process of Organotrialkoxysilanes	22
2.7.3 Modification of Silica Surfaces by Sol-Gel Process.....	23
 CHAPTER III EXPERIMENTALS.....	 25
3.1 Materials.....	25
3.2 Procedures.....	25
3.2.1 <i>In situ</i> Generation of the Silica in NR Matrix.....	25
3.2.2 Silica Content in the Composites.....	26
3.2.3 Preparation of NR-Silica Vulcanizates.....	26
3.2.4 Measurement of Mechanical Properties.....	27
3.2.5 Swelling Measurements of NR-Silica Composites.....	29
3.2.6 Microscopic Analysis.....	29
3.2.7 NMR Analysis of NR-Silica Composites.....	30
3.2.8 Q-Test for Rejection of Outliers.....	30
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	 31
4.1 Sol-Gel Process of Alkyltriethoxysilanes in Latex.....	31
4.1.1 Conversion of Silanes to Silica.....	31
4.1.2 Morphology and Distribution of Silica in the Composites..	33
4.2 Sol-Gel Process of TEOS/Alkyltriethoxysilanes in Latex.....	34
4.3 Preparation of <i>In Situ</i> Silica-NR Composites.....	35
4.3.1 Silica Content and %Conversion of Silanes to Silica.....	35

	Page
4.3.2 Morphology and Distribution of Silica in the Composites..	36
4.3.3 The Size of Silica in the Composites.....	39
4.3.4 Solid-State ²⁹ Si NMR Analysis.....	40
4.3.5 Cure Characteristics of NR-Silica Compounds.....	42
4.3.6 Swelling of the NR-Silica Composites.....	43
4.3.7 Mechanical Properties of the NR-Silica Composites.....	45
 CHAPTER V CONCLUSIONS AND FUTURE DIRECTION.....	 48
5.1 Conclusions.....	48
5.2 Future Direction.....	49
 REFERENCES.....	 50
APPENDIX.....	53
APPENDIX A Characterization of the NR vulcanizates	54
VITAE.....	57

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Cis-1,4-polyisoprene.....	4
2.2 Mechanisms of reinforcement of elastomers by carbon black: (a) Takayanagi model approach; (b) on stretching, some chains (A) will become taut before others (B, C); (c) chain slippage on filler surface maintains polymer-filler bonds.....	8
2.3 Silica surface groups: siloxane (-Si-O-Si-) and isolated, vicinal, and geminal silanols (-Si-O-H).....	9
2.4 Silica particle and its morphology in rubber matrix.....	9
2.5 Cross linking	12
2.6 Oscillating disk rheometers	14
2.7 Typical curves from an ODR	15
2.8 Moving-die rheometers.....	16
2.9 Typical shape of a flat polymer sample used for stress-strain test.....	17
2.10 a) Tensile stretching of a bar; b) Shear of a rectangular block.....	17
2.11 Shaping of standard tear specimens, A, B, C, and T.....	18
3.1 Instruments of mechanical test: (a) tensile tester; (b) tear tester; (c) hardness tester; (d) abrasion tester.....	28
4.1 Chemical structures of TEOS, VTOS, ETOS and BTOS used in this study.....	32
4.2 SEM micrographs of the <i>in situ</i> silica-filled NR composites.....	33
4.3 Scanning electron micrographs of NR vulcanizate filled with mechanically mixed silica (A) and NR vulcanizates filled with <i>in situ</i> silica (B-E).....	38
4.4 TEM images of the <i>in situ</i> silica-filled NR vulcanizates.....	39
4.5 ²⁹ Si CP/MAS NMR spectra of A) T100, B) V20T80 and C) B20T80.....	41
4.6 Scorch and cure times of the silica-filled NR vulcanizates.....	43

4.7	Degree of swelling of the silica-filled NR vulcanizates	44
4.8	Mechanical properties of the silica-filled NR vulcanizates	47



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table	page
2.1 Composition of fresh <i>Hevea</i> latex.....	5
2.2 Types of preservative system used in centrifuged NR latex concentrate..	5
3.1 Compound formulation.....	27
4.1 Analysis of the content and %conversion of <i>in situ</i> generated silica in the NR composites prepared from various types of ethoxysilanes	32
4.2 Analysis of the content and %conversion of <i>in situ</i> generated silica in the NR composites prepared from various amounts and types of ethoxysilanes. The amount of latex used was 20 grams.....	34
4.3 Analysis of the content and %conversion of <i>in situ</i> generated silica in the NR composites prepared from various amounts and types of ethoxysilanes. The amount of latex used was 670 grams.....	36
A-1 The scorch time of NR vulcanizates prepared by the sol-gel process of the mixed TEOS/alkyltriethoxysilanes in the concentrated latex	54
A-2 The cure time of NR vulcanizates prepared by the sol-gel process of the mixed TEOS/alkyltriethoxysilanes in the concentrated latex	54
A-3 The degree of swelling (%) of NR vulcanizates prepared by the sol-gel process of the mixed TEOS/alkyltriethoxysilanes in concentrated latex ...	55
A-4 The M300 of <i>in situ</i> silica-NR vulcanizates prepared by the sol-gel process of the mixed TEOS/alkyltriethoxysilanes in the concentrated latex	55
A-5 The tensile strength of NR vulcanizates prepared by the sol-gel process of the mixed TEOS/alkyltriethoxysilanes in the concentrated latex	56
A-6 The tear strength of <i>in situ</i> silica-NR vulcanizates prepared by the sol-gel process of the mixed TEOS/alkyltriethoxysilanes in the concentrated latex	56

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1 Hydrolysis and condensation of trialkoxysilanes to give polysilsesquioxane.....	10
2.2 Hydrolysis and condensation reaction of TEOS to form silica.....	11
2.3 a) hydrolysis and condensation reactions of TEOS, b) hydrolysis and condensation reactions of VTOS.....	24
3.1 Hydrolysis and condensation of alkyltriethoxysilanes to give polysilsesquioxane.....	26



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

BR	: Butadiene rubber
BTOS	: <i>iso</i> -butyltriethoxysilane
°C	: Degrees Celsius
CP MAS NMR	: Cross-polarization magic angle spinning
ETOS	: Ethyltriethoxysilane
HA	: High ammonia
LA	: Low ammonia
MBTS	: Mercaptobenzothiazole disulfide
MEMO	: Methacryloxypropyltrimethoxysilane
mm	: Millimeter
MPa	: Mega Pascal
N	: Newton
NBR	: Acrylonitrile-butadiene rubber
NR	: Natural rubber
phr	: Part per 100 grams of rubber
PI	: Polyimide
PTEOS	: Phenyltriethoxysilane
PTMO	: <i>n</i> -propyltrimethoxysilane

PVSSQ	: Poly(vinylsilsesquioxane)
rpm	: Revolution per minute
SBR	: Styrene-butadiene rubber
SEM	: Scanning electron microscopy
TEM	: Transmission electron microscopy
TEOS	: Tetraethoxysilane
TESPT	: bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide
TMTD	: Tetramethyl thiuram disulfide
VTMO	: Vinyltrimethoxysilane
VTOS	: Vinyltriethoxysilane
ZnO	: Zinc oxide

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย