

การตัดแปรรายงธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยไวตามินอนอเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิก



นายวิยงค์ กังวานศุภมงคล

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

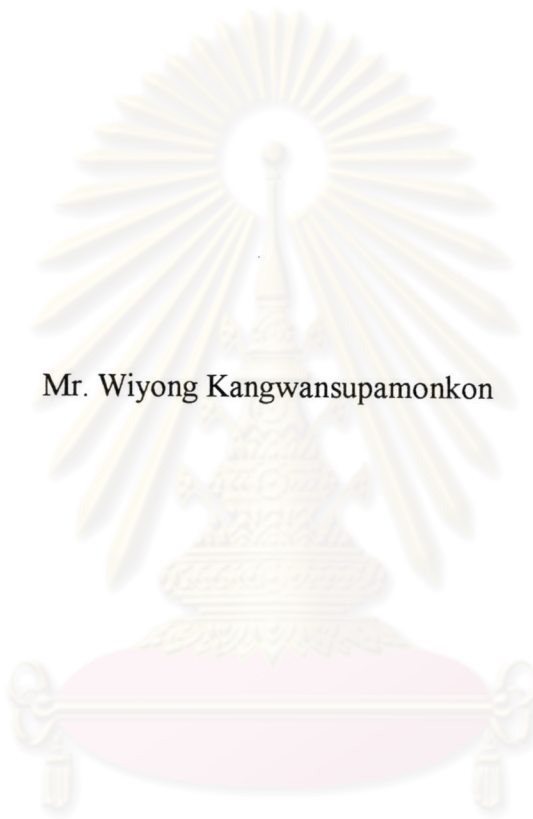
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6270-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

MODIFICATION OF NATURAL RUBBER BY GRAFTING WITH  
HYDROPHILIC VINYL MONOMERS



Mr. Wiyong Kangwansupamonkon

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Doctor of Philosophy in Materials Science

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University


Academic year 2004

ISBN 974-17-6270-4


Thesis Title                    MODIFICATION OF NATURAL RUBBER BY GRAFTING  
   WITH HYDROPHILIC VINYL MONOMERS  
By                                    Mr. Wiyong Kangwansupamonkon  
Field of Study                    Materials Science  
Thesis Advisor                 Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.  
Thesis Co-advisor             Professor Robert G. Gilbert, Ph.D.


---

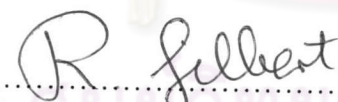
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Doctor 's Degree

  
..... Dean of the Faculty of Science  
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

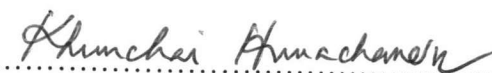
THESIS COMMITTEE

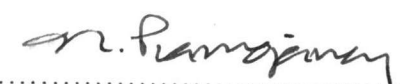
  
..... Chairman  
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit, M.Sc.)

  
..... Thesis Advisor  
(Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

  
..... Thesis Co-advisor  
(Professor Robert G. Gilbert, Ph.D.)

  
..... Member  
(Associate Professor Werusak Udomkichdecha, Ph.D.)

  
..... Member  
(Associate Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D.)

  
..... Member  
(Mr. Nopporn Pramojaney, Ph.D.)

วิงค์ กังวานสุขมงคล : การดัดแปรยางธรรมชาติโดยการกราฟต์ด้วยไวน์ลมอนอเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิก.  
(MODIFICATION OF NATURAL RUBBER BY GRAFTING WITH HYDROPHILIC VINYL  
MONOMERS) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. สุดา เกียรติกำรวงศ์; อ. ที่ปรึกษาร่วม : ศ. ดร. โรเบิร์ต จี กิลเบิร์ต;  
จำนวนหน้า 161 หน้า. ISBN 974-17-6270-4.

งานวิจัยนี้ได้เตรียมพอลิไอโซพรีนลาเท็กซ์ด้วยการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันเพื่อให้ได้สัดของพอลิไอโซพรีน  
ลาเท็กซ์ที่มีขนาดต่างกัน สำหรับศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการกราฟต์บนผิวของอนุภาคพอลิไอโซพรีนด้วยเทคนิค  
แคลอริเมตรี ได้ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อขนาดของพอลิไอโซพรีน ด้วย photon correlation spectroscopy อันได้แก่  
ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา และอุณหภูมิของปฏิกิริยา

เตรียมพอลิเมอร์โคมิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตในสัดพอลิไอโซพรีนลาเท็กซ์โดยใช้ระบบตัวริเริ่มปฏิกิริยา  
คอกซ์แบบสององค์ประกอบ มีควินไฮโดรเพอร์ออกไซด์และเทระเอทิลีนเพนทามีน พบว่าอนุภาคลาเท็กซ์ที่ได้มีชั้น  
ขนของพอลิโคมิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตที่ได้จากการกราฟต์บนผิวด้วยปฏิกิริยาการดึงโปรตอนระหว่างควิมิลออก  
ซิลเรดิคัลและไอโซพรีนภายในเม็ดพอลิเมอร์ ลาเท็กซ์ที่ได้แสดงคุณสมบัติของคอลลอยด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่ำ  
และผลจากการวัดค่ากระเจิงแสงแบบไดนามิกแสดงว่าขนาดของอนุภาคของไวต์ต่อค่าความเป็นกรด-เบส ศึกษาอัตราการ  
พอลิเมอร์ไรเซชันด้วยปฏิกิริยาทางความร้อน พบว่าไม่มีพอลิเมอร์ไรเซชันที่สภาวะนี้ ตรวจสอบจำนวนของโซ่ที่กำลังโต  
เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในทุกอัตราการเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา จากข้อมูลของขนาดอนุภาค ความเสถียรของคอลลอยด์ และ  
ข้อมูลทางความร้อน พบว่าเรดิคัลเกิดขึ้นบนผิวของอนุภาค และการดึงโปรตอนที่บริเวณระหว่างวัฏภาคเป็นเหตุการณ์ที่  
เกิดขึ้นยาก มีหลักฐานแสดงว่าการสร้างเรดิคัลด้วยควิรคอกซ์เกิดขึ้นได้ช้า ขณะที่ปฏิกิริยาการควบคุมทางโทโพโลยีนี้  
ตอบสนองต่อการเกิดชั้นขนและความเสถียรของลาเท็กซ์ การเกิดพอลิโคมิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตที่ไม่ได้กราฟต์  
กลับเป็นกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันส่วนใหญ่

ศึกษาการกราฟต์ไวน์ลมอนอเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิก โคมิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต โคมิลอะมิโนเอทิลอะคริเลต  
และไฮดรอกซิลเอทิลเมทาคริเลต บนยางธรรมชาติโดยการเกิดพอลิเมอร์แบบอิมัลชันด้วยการใช้ระบบตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบ  
รีคอกซ์ ได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน ประสิทธิภาพการกราฟต์ และสมบัติอื่นๆ ได้แก่ การดูดซึมน้ำ  
และมุมสัมผัสของฟิล์มพอลิเมอร์ร่วมที่ได้ รวมถึงความเสถียรของคอลลอยด์ที่ค่าความเป็นกรด-เบสต่ำ อันได้แก่ ระบบตัว  
ริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีคอกซ์ ควินไฮโดรเพอร์ออกไซด์/เทระเอทิลีนเพนทามีน เทอร์-บิวทิลไฮโดรเพอร์ออกไซด์/เทระ  
เอทิลีนเพนทามีน และโพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต/โพแทสเซียมไบซัลไฟต์ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ความเข้มข้นของตัว  
ริเริ่มปฏิกิริยา อุณหภูมิของปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดยืนยันว่าโคมิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลตและโคมิล  
อะมิโนเอทิลอะคริเลต กราฟต์อยู่บนอนุภาคยางธรรมชาติ ตรวจสอบโครงสร้างแบบชั้นขนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน  
โดยการย้อมด้วย ออสเมียมเททรอไซด์ และ กรดฟอสฟอรัส สอดคล้องกับเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของยางกราฟต์ ด้วย  
differential scanning calorimetry มีค่าประมาณ  $-64$  องศาเซลเซียส

ภาควิชา..... วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต..... *Suda Kiatkamongkorn*  
สาขาวิชา..... วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Suda Kiatkamongkorn*  
ปีการศึกษา..... 2547..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *R. Gilbert*

# # 4373836823 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEY WORD : NATURAL RUBBER / EMULSION POLYMERIZATION / GRAFTING / REDOX INITIATOR / HYDROPHILIC VINYL MONOMERS

WIYONG KANGWANSUPAMONKON : MODIFICATION OF NATURAL RUBBER BY GRAFTING WITH HYDROPHILIC VINYL MONOMERS. THESIS ADVISOR : PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : PROF. ROBERT G. GILBERT, Ph.D., 161 pp. ISBN 974-17-6270-4.

Polyisoprene latexes were prepared by conventional emulsion polymerization to obtain seed particles for kinetic studies of surface grafting reactions on these seeds by reaction calorimetry. The effects of the amount of monomer, surfactant concentration, initiator concentration, and reaction temperature on the latex particle size were investigated by photon correlation spectroscopy.

The two-component redox-initiation system, cumene hydroperoxide (CHP) and tetraethylene pentamine (TEPA), was used to polymerize dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) in the presence of synthetic polyisoprene latexes. The modified latex particles are postulated to possess a 'hairy layer' of surface grafted poly (DMAEMA) chains formed via an abstraction reaction between cumyloxyl radicals and the isoprene moieties present in the seed polymer. The modified latexes exhibited enhanced colloidal stability to low pH, and PCS showed that the apparent particle size was sensitive to pH. The rate of polymerization was followed by reaction calorimetry. No steady-state polymerization was observed, with a continual increase in the number of propagating chains at all initiator feed rates investigated. The data for particle size and colloidal stability, together with the calorimetric data, are consistent with radical production at the particle surface, and with abstraction near the interface being a rare event. Further, there is evidence that radical production by the redox couple is relatively slow. While this 'topology-controlled' reaction is responsible for the formation of the hairy layer and latex stability, the dominant polymerization process appears to be the formation of ungrafted poly(DMAEMA) in the water phase.

The grafting of hydrophilic vinyl monomers DMAEMA, dimethylaminoethyl acrylate (DMAEA), and hydroxyethyl methacrylate (HEMA) onto natural rubber latex was also carried out by emulsion polymerization using redox initiation. The effects were investigated arising from the type of redox initiator, and concentration of CHP/TEPA, *t*-butyl hydroperoxide (*t*-BHP)/TEPA, and  $K_2S_2O_8/K_2S_2O_5$ , monomer concentration, and reaction temperature on the conversion, grafting efficiency, water absorption and contact angles of the grafted copolymers films, and colloidal stability of the latexes at low pH. Infrared analysis confirmed that DMAEMA and DMAEA could be grafted onto natural rubber particles. The hairy layer structure of NR-*g*-poly(DMAEMA) latex particles was investigated by transmission electron microscopy using positive and negative staining with  $OsO_4$  and phosphotungstic acid, respectively. The glass transition temperature of the grafted natural rubber determined by differential scanning calorimetry was at about  $-64^\circ C$ .

Department Materials Science Student's signature W. Kangwansupamonkon  
Field of study Materials Science Advisor's signature Suda Kiatkamjornwong  
Academic year 2004 Co-Advisor's signature R. Gilbert

## ACKNOWLEDGMENTS

I would like to acknowledge my heartfelt gratitude and appreciation to my supervisors, Professor Suda Kiatkamjornwong and Professor Robert G. Gilbert, for the support and invaluable guidance given throughout the course of this study. I am indebted to them for their kind supervision, invaluable guidance, constant encouragement review and correction of the dissertation content.

I wish to express my appreciation to the Scientific Project Officer, Dr. Christopher M. Fellows for his input in this study and his thoughtful contributions are highly valued. Collectively, I thank Herbert, Binh, David, Frank and everyone in Key Centre for Polymer Colloids (KCPC) Sydney University, who have in one way or another made my stay in Australia a pleasant experience and one to cherish. Next I wish to thank Lynne Harvey for all the things that she had organized for me and Jelica Strauch, for her assistance in the laboratory during the course of my research.

I also like to thank Thai Rubber Latex Corporation (Thailand) Public Co., Ltd. and Siam Chemical Industry Co., Ltd. for unexhausted supply of natural rubber latex and monomers. I am grateful to the Department of Materials Science, the Department of Imaging and Printing Technology of the Faculty of Science, Chulalongkorn University, and KCPC, School of Chemistry, Sydney University for providing research facilities throughout the research. I would also like to acknowledge the financial support from the Royal Golden Jubilee (RGJ) project of the Thailand Research Fund (TRF) for providing a special research grant, PHD/0041/2543 over the years of my study. Partially financial support of the School of Chemistry of Sydney University and the Graduate School of Chulalongkorn University of my Ph.D. is also gratefully acknowledged.

I am also thankful to my committee members: Assoc. Prof. Saowaroj Chuajuljit, Assoc. Prof. Weresak Udomkichdecha, Assoc. Prof. Khemchai Hemachandra, and Dr. Nopporn Pramojaney for their help and advice.

Finally, I am grateful to my parents for their endless support and encouragement over the years. My sincere thanks are also extended to my friends in Thailand and in Australia for their helpful support during the years of hard work. Thanks to Miss Roongkan Nuisin for her help and support.

# CONTENTS

	<b>Page</b>
ABSTRACT (IN THAI) .....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH) .....	v
ACKNOWLEDGMENTS .....	vi
CONTENTS .....	vii
LIST OF TABLES .....	xii
LIST OF FIGURES .....	xv
ABBREVIATIONS .....	xxi
CHAPTER I GENERAL INTRODUCTION .....	1
1.1 Scientific Rationale .....	1
1.2 Objectives of Research Work .....	3
1.3 Scopes of Research Work .....	4
1.4 Outlines of the Thesis .....	5
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW .....	6
2.1 Free Radical Chain Polymerization and Copolymerization .....	6
2.1.1 Initiation .....	6
2.1.2 Propagation .....	8
2.1.3 Termination .....	9
2.1.4 Chain Transfer .....	12
2.2 Emulsion Polymerization .....	13
Interval I .....	14

## CONTENTS (continued)

	<b>Page</b>
Interval II .....	17
Interval III .....	17
2.3 Natural Rubber Latex .....	18
2.4 Modification of NR in NR latex .....	21
2.5 Grafting Reaction to Create Copolymer .....	22
2.5.1 Reaction Mechanisms .....	24
2.5.2 Grafting in Emulsion Polymerization .....	25
2.5.3 Topological Control and “Hairy Layer” .....	26
2.6 Stability of Colloidal Dispersion .....	28
2.7 Potential Energy of Interaction .....	32
2.8 Colloidal Stability of NR Latex .....	34
2.9 Literature Review .....	37
<b>CHAPTER III EXPERIMENTAL</b> .....	<b>45</b>
3.1 Chemicals .....	45
3.1.1 Monomers .....	45
3.1.2 Initiators and Activators .....	46
3.1.3 Surfactant .....	47
3.1.4 Other Chemicals and Reagents .....	47
3.1.5 Natural Rubber Latex .....	47
3.2 Equipment .....	48



## CONTENTS (continued)

	<b>Page</b>
3.3 Procedures .....	49
3.3.1 Preparation of Polyisoprene Latexes .....	49
3.3.1.1 Preparation of Polyisoprene Latexes in the Bottle	
Polymerizer .....	50
3.3.1.2 Preparation of Polyisoprene Latexes in Mettler RC1	
Reactor .....	52
3.3.2 Grafting of Poly(DMAEMA) on Polyisoprene Seed Latexes .....	55
3.3.3 Grafting of Hydrophilic Monomers on Natural Rubber Latexes ...	57
3.4 Characterization .....	60
3.4.1 Determination of Polymerization Kinetics .....	60
3.4.2 Determination of Solid Content and Conversion .....	61
3.4.3 Determination of Grafting Parameters .....	62
3.4.4 Determination of Particle Size and Polydispersity Index .....	63
3.4.5 $H^1$ -NMR Measurement .....	65
3.4.6 FT-IR Measurement .....	65
3.4.7 Stability of Modified Latex at Low pH .....	65
3.4.8 Determination of Gel Content .....	65
3.4.9 Water Absorption of Modified Film .....	66
3.4.10 Contact Angle Measurement .....	66
3.4.11 Transmission Electron Microscopy .....	67

## CONTENTS (continued)

	<b>Page</b>
3.4.12 Thermal Properties of Graft Natural Rubber .....	69
3.4.13 Tensile Strength Measurement .....	69
<b>CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION .....</b>	<b>70</b>
4.1 Preparation of Polyisoprene Latexes .....	70
4.1.1 Effect of Surfactant Concentration on Particle Size .....	71
4.1.2 Effect of Monomer Concentration on Particle Size .....	72
4.1.3 Effect of Initiator Concentration on Particle Size .....	73
4.1.4 Effect of Reaction Temperature on Particle Size .....	74
4.2 Grafting .....	76
4.2.1 Mechanism of Grafting .....	76
4.2.1.1 The Initiation Process .....	76
4.2.1.2 Polymerization and Termination .....	78
4.2.2 'Hairy Layer' Generated by the Grafting Reaction .....	79
4.2.3 Kinetic of Grafting Reaction from Microcalorimetry .....	84
4.2.3.1 Effect of Initiator Feed Rate .....	91
4.2.3.2 Rate after Initiator Feed Completed .....	95
4.2.4 Inferences .....	95
4.3 Grafting of Hydrophilic Polymers onto Natural Rubber Latexes .....	97
4.3.1 Types of Redox Initiator on Grafting Reaction .....	98
4.3.2 Gel Content Analysis .....	100

## CONTENTS (continued)

	<b>Page</b>
4.3.3 Effect of Monomer Concentration .....	102
4.3.4 Effect of Initiator Concentration .....	108
4.3.5 Effect of Reaction Temperature .....	112
4.3.6 Modification of NRL by Grafting with HEMA Hydrophilic Monomer.....	117
4.3.7 Functional Groups in the Grafting Natural Rubber.....	119
4.3.8 Morphological Observations by TEM.....	122
4.3.9 Thermal Analysis by DSC.....	126
4.3.10 Film Formation.....	129
4.3.11 Tensile Properties.....	130
<b>CHAPTER V CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS .....</b>	<b>132</b>
5.1 Conclusions .....	132
5.2 Suggestions for Further Work .....	137
<b>REFERENCES .....</b>	<b>138</b>
<b>APPENDICES .....</b>	<b>153</b>
<b>VITA .....</b>	<b>161</b>

## LIST OF TABLES

Table	Page
2-1 Components in natural rubber latex .....	19
2-2 Components in the rubber phase .....	20
3-1 The Properties of natural rubber latex (high ammonia grade) .....	48
3-2 Recipes used in batch emulsion polymerization of isoprene in the bottle polymerizer .....	52
3-3 Recipes and conditions used in batch emulsion polymerization of isoprene in the Mettler RC1 reactor microcalorimeter .....	54
3-4 Conditions used in grafting reaction of poly(DMAEMA) on polyisoprene seed latexes .....	56
3-5 Experimental conditions for graft copolymerization of DMAEMA and DMAEA monomers onto natural rubber latex .....	58
4-1 Dependence of the polymer particle diameter on the surfactant concentration .....	71
4-2 Dependence of the polymer particle diameter on the monomer concentration .....	73
4-3 Dependence of the polymer particle diameter on the initiator concentration .....	74
4-4 Dependence of the polymer particle diameter on the reaction temperature .....	75

## LIST OF TABLES (continued)

Table	Page
4-5 Properties of latexes formed by the polymerization of DMAEMA in the presence of small seed .....	80
4-6 Effect of redox initiator systems on the percentage of conversion and grafting efficiency, homopolymer and free NR of NR- <i>g</i> -P(DMAEMA) copolymers .....	98
4-7 Gel content and degree of swelling for cast films of NR, self crosslinked NR, and NR- <i>g</i> -P(DMAEMA) .....	101
4-8 Effect of the monomer concentration on the properties of graft copolymers; initiator concentration 0.5 phr, reaction temperature 25°C, and reaction time 24 h .....	104
4-9 Effect of the initiator concentrations on the properties of graft copolymers; monomer concentration 15 phr, reaction temperature 25°C, and reaction time 24 h .....	109
4-10 Effect of the reaction temperature on the properties of graft copolymers; monomer concentration 15 phr, initiator concentration 0.5 phr, and reaction time 24 h .....	113
4-11 Product appearance of graft copolymerization of HEMA on NRL .....	117
4-12 Absorbance peaks and corresponding functional groups determined by FT-IR spectroscopy of grafted natural rubber .....	120
4-13 $T_g$ data for NR and grafted copolymers .....	130

**LIST OF TABLES (continued)**

<b>Table</b>	<b>Page</b>
4-14 Tensile properties of unmodified NR and NR-g-poly(DMAEMA) latexes .....	131



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2-1 Structure of the persulfate anion .....	7
2-2 Structure of 2,2'-azobisisobutyronitrile .....	7
2-3 Schematic representation of the three intervals in emulsion polymerization .....	14
2-4 Mechanism for particle formation by micelle nucleation .....	15
2-5 Mechanism for particle formation by homogeneous nucleation .....	16
2-6 Structure of <i>cis</i> -1,4-polyisoprene .....	20
2-7 Addition of monomer unit to the radical center in free radical polymerization .....	23
2-8 Abstraction and addition reactions which can lead to grafting to polydiene system. $R^\bullet$ = initiating alkyloxyl radical .....	25
2-9 Graphical representation of a hairy layer of polymer colloid .....	27
2-10 Schematic representation of a diffuse electrical double layer .....	29
2-11 Potential energy of interaction between particles as a function of interparticle separation (a) electrostatic repulsion, van der Waals' attraction and combination, and (b) steric stabilization .....	33
2-12 Schematic arrangement of interfacial region surrounding a rubber particle	36
3-1 The 500-cm <sup>3</sup> reaction vessel for bottle polymerizer .....	51
3-2 The 1.5-dm <sup>3</sup> HP 60 RC1 Mettler Toledo metal reactor .....	53
3-3 The overall schematic experimental process .....	59

## LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
3-4 Demonstration of crosslinking reaction of polymer chains and OsO <sub>4</sub> .....	67
3-5 Illustration of a chamber used for vapor staining in the preparation of TEM sample .....	68
4-1 Structure of the (a) cumyloxyl radical and (b) <i>t</i> -butyloxyl radical .....	76
4-2 Particle size by DLS of the modified latex prepared at different TEPA feed times at 15°C as a function of pH: (o) 0.5 h, (■) 1 h, (▲) 2 h, (×) 4 h, and (◆) 6 h TEPA feed time. The seed had an unswollen diameter of 59 nm .....	81
4-3 <sup>1</sup> H-NMR spectra of (a) organic extraction product of the modified polyisoprene, and (b) aqueous extraction product of the modified polyisoprene at 1 h TEPA-feed time .....	83
4-4 Grafting of DMAEMA onto a polyisoprene latex: heat of reaction against time curves at different TEPA feed rates. In all cases the final TEPA concentration was $5.3 \times 10^{-3}$ M .....	85
4-5 Variation of DMAEMA concentration with time during polymerizations at different TEPA feed times: 0.5, 1, 2, 4, and 6 h, as indicated. To isolate the chain-growth events in the presence of constant monomer feed, each data set is truncated at the time of cessation of TEPA feed .....	86



## LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
4-6 Rates of polymerization as a function of time for different polyisoprene seed sizes, 59 and 137 nm (conditions of Table 3-3); TEPA feed rates are shown as smooth line .....	87
4-7 Equivalent total concentration of polymerizing radicals, $[R^*]_{eq}$ , as a function of time for different TEPA feed times: ( $\Delta$ ) 0.5 h, ( $\times$ ) 1 h, ( $\square$ ) 2 h, (O) 4 h, and ( $\diamond$ ) 6 h .....	92
4-8 Derivative of the data of Figure 4-7, i.e., $d[R^*]_{eq}/dt$ , as a function of the feed rate, i.e. of the reciprocal of the TEPA feed time $t_f$ .....	93
4-9 Heat flow during the grafting reaction of poly(DMAEMA) on polyisoprene after discontinuation of TEPA feed for 30 min (a) no addition, (b) adding $H_2O$ and (c) adding $t$ -BHP. The arrows for each data set show both $Q_r$ and the corresponding feed profile .....	94
4-10 Effect of types of redox initiator systems on percentage of conversion, percentage of grafting efficiency, homopolymer and free NR .....	99
4-11 Effect of DMAEA concentration on the percentage of conversion and grafting efficiency at 25°C, initiator concentration 0.5 phr, and reaction time 24 h .....	105
4-12 Effect of DMAEA concentration on the percentage of homopolymer and free NR at 25°C, initiator concentration 0.5 phr, and reaction time 24 h .....	105

## LIST OF FIGURES (continued)

<b>Figure</b>	<b>Page</b>
4-13 Effect of DMAEMA concentration on the percentage of conversion and grafting efficiency at 25°C, initiator concentration 0.5 phr, and reaction time 24 h .....	106
4-14 Effect of DMAEMA concentration on the percentage of homopolymer and free NR at 25°C, initiator concentration 0.5 phr, and reaction time 24 h .....	106
4-15 Effect of the initiator concentration on the percentage of conversion and grafting efficiency at 25°C, DMAEA concentration 15 phr, and reaction time 24 h .....	110
4-16 Effect of initiator concentration on the percentage of homopolymer and free NR at 25°C, DMAEA concentration 15 phr, and reaction time 24 h .....	110
4-17 Effect of the initiator concentration on the percentage of conversion and grafting efficiency at 25°C, DMAEMA concentration 15 phr, and reaction time 24 h .....	111
4-18 Effect of initiator concentration on the percentage of homopolymer and free NR at 25°C, DMAEMA concentration 15 phr, and reaction time 24 h .....	111

## LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
4-19 Effect of the reaction temperature on the percentage of conversion and grafting efficiency, DMAEA concentration 15 phr, initiator concentration 0.5 phr, and reaction time 24 h .....	114
4-20 Effect of the reaction temperature on the percentage of homopolymer and free NR, DMAEA concentration 15 phr, initiator concentration 0.5 phr, and reaction time 24 h .....	114
4-21 Effect of the reaction temperature on the percentage of conversion and grafting efficiency, DMAEMA concentration 15 phr, initiator concentration 0.5 phr, and reaction time 24 h .....	115
4-22 Effect of the reaction temperature on the percentage of homopolymer and free NR, DMAEMA concentration 15 phr, initiator concentration 0.5 phr, and reaction time 24 h .....	115
4-23 FT-IR spectrum of natural rubber .....	121
4-24 FT-IR spectrum of NR-g-poly(DMAEA) .....	121
4-25 FT-IR spectrum of NR-g-poly(DMAEMA) .....	122
4-26 Transmission electron micrographs of natural rubber latex particles stained with 2% osmium tetroxide (OsO <sub>4</sub> ); bar is for 2 μm .....	123
4-27 Transmission electron micrographs of NR-g-poly(DMAEA) latex particles positively stained with 2% osmium tetroxide (OsO <sub>4</sub> ); bar is for 2 μm .....	124

## LIST OF FIGURES (continued)

Figure	Page
4-28 Transmission electron micrographs of NR-g-poly(DMAEA) latex particles positively stained with 2% osmium tetroxide (OsO <sub>4</sub> ); bar is for 2 $\mu\text{m}$ .....	124
4-29 Transmission electron micrographs of NR-g-poly(DMAEMA) latex particles negatively stained with 1% phosphotungstic acid (PTA); bar is for 2 $\mu\text{m}$ .....	125
4-30 DSC thermogram of NR. Scan rate: 20°C min <sup>-1</sup> .....	127
4-31 DSC thermogram of NR-g-poly(DMAEA). Scan rate: 20°C min <sup>-1</sup> .....	128
4-32 DSC thermogram of NR-g-poly(DMAEMA). Scan rate: 20°C min <sup>-1</sup> .....	128
A-1 Schematic skeleton of the Mettler RC1 reaction calorimeter .....	155
A-2 Energy balance for a batch reactor without condensers .....	156

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ABBREVIATIONS

<i>t</i> -BHP	: <i>tert</i> -butyl hydroperoxide
CHP	: cumene hydroperoxide
CMC	: critical micelle concentration
<i>D</i>	: diffusion coefficient of the latex particle
$\bar{D}_n$	: number average diameter
$\bar{D}_w$	: weight average diameter
$d_i$	: the diameter of particle
DLS	: dynamic light scattering
<i>n</i> -DM	: <i>n</i> -dodecyl mercaptan
DEAMMA	: diethylaminomethyl methacrylate
DMAEA	: dimethylaminoethyl acrylate
DMAEMA	: dimethylaminoethyl methacrylate
DSC	: differential scanning calorimetry
$E_b$	: elongation at break
<i>f</i>	: initiator efficiency
GE	: grafting efficiency
GMA	: glycidyl methacrylate
HEMA	: hydroxylethyl methacrylate
HUFT	: Hansen-Ugelstad-Fitch-Tsai
$\Delta H_p$	: molar enthalpy

**ABBREVIATIONS (Continued)**

$k_B$	: Boltzmann constant
$k_d$	: rate constant of initiator decomposition
$k_i$	: rate constant for initiation step
$k_p$	: rate constant for propagation step
$k_p^1$	: rate constant for propagation of chain of the first degree of polymerization
$k_t$	: rate constant for termination step
$k_{tc}$	: rate constant for termination by combination
$k_{td}$	: rate constant for termination by disproportionation
$k_{tr}$	: rate constant for chain transfer reaction
LCST	: lower critical solution temperature
MMA	: methyl methacrylate
$n_i$	: the number of particles
NMR	: nuclear magnetic resonance spectroscopy
NPGDA	: neopentylglycol diacrylate
NPGDMA	: neopentylglycol dimethacrylate
phr	: part per hundred rubber
PCS	: photon correlation spectroscopy
PDI	: polydispersity index
PTA	: phosphotungstic acid

**ABBREVIATIONS (Continued)**

$Q_r$	: rate of heat generation in the reaction
$R_p$	: rate of reaction
SDS	: sodium dodecyl sulfate
TEM	: transmission electron microscopy
TEPA	: tetraethylene pentamine
$T_g$	: glass transition temperature
$T_s$	: Tensile strength
$V_{aq}$	: total volume of the aqueous phase
$V_{neoD}$	: vinyl <i>neo</i> -decanoate
$\Delta V$	: the change in free energy
$\zeta$	: zeta potential
$\eta$	: viscosity of the medium

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย