A NOVEL PROCESSIBLE-WHITE NATURAL RUBBER MODIFIED BY ADMICELLAR POLYMERIZATION OF STYRENE AS NANO-CORE SHELL STRUCTURE

Nattapong Preechasup

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2006

ISBN 974-9937-95-3

Thesis Title:

A Novel Processible-White Natural Rubber Modified by

Admicellar Polymerization of Styrene as Nano-Core Shell

Structure

By:

Nattapong Preechasup

Program:

Polymer Science

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

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

Nantaya Janumet · College Director (Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Nantayon Tanumet.

(Asst. Prof. Mantt Nithitanakul)

ABSTRACT

4772012063: Polymer Science Program

Nattapong Prechasup: A Novel Processible-White Natural Rubber

Modified by Admicellar Polymerization of Styrene as Nano-Core

Shell Structure

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 60 pp. ISBN

974-9937-95-3

Keywords: Admicellar polymerization, Natural rubber, Polystyrene

The evaluation of a new process for promoting the polystyrene thin film coated on surface of natural rubber particles was studied by admicellar polymerization which is a process involving the polymerization of a monomer adsolubilized in adsorbed surfactant aggregates on a substrate surface. Natural rubber was used as a substrate in admicellar polymerization reactions to support surfactant bilayers of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium dodecylsulfate (SDS) which are cationic and anionic, respectively, and styrene was used as a monomer to form a polymer film. The natural rubber round particles of about 0.5-1 μm were successfully coated by polystyrene thin films of thickness about 0.3-0.5μm, as observed by SEM. The polystyrene thin films improved the colour of natural rubber. As investigated by GPC, the molecular weight of polystyrene was found to be about 331,133 and 177,702 in CTAB and SDS, respectively, when using the mole ratio between styrene and initiator at 1:0.04. The molecular weight tended to increase slightly in CTAB but the increasing was significant in SDS under salt condition. From the tensile testing, blending between modified natural rubber and pure polystyrene improved the modulus and stiffness by using high concentration of styrene monomer in modified natural rubber. The values of stress and strain between aging and no aging blended sample were not different for SDS but aging makes poorer stress and strain of the blended sample with CTAB modified NR.

บทคัดย่อ

ณัฐพงศ์ ปรีชาทรัพย์ : นวัตกรรมยางธรรมชาติสีขาวและขึ้นรูปได้ที่ดัดแปรโดยการ สังเกราะห์พอลิเมอร์แอ๊คไมเซลล์ของสไตรีนให้มีโครงสร้างนาโนแกน-เปลือก (A Novel Processible-White Natural Rubber Modified by Admicellar Polymerization of Styrene as Nano-Core Shell Structure) อ. ที่ปรึกษา: รศ.ดร.รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 60 หน้า ISBN 974-9937-95-3

กระบวนการผลิตแบบใหม่ที่สร้างฟิล์มพอลิสไตรีนเคลือบผิวอนุภาคของยางธรรมชาติ ศึกษาได้ด้วยเทคนิคแอ๊คไมเซลล่าพอลิเมอร์ไรเซชั่น โดยเทคนิคนี้เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์พอลิ เมอร์ของมอนอเมอร์ที่ถูกคูคซึมเข้าไปในชั้นของสารลดแรงตึงผิวที่ก่อตัวอยู่บนผิวของอนุภาค ใน การทดลองนี้อนุภาคของยางธรรมชาติจะถูกสารลดแรงตึงผิวสองชนิคคือ CTAB และ SDS ที่มี กุณสมบัติเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุบวก และสารลดแรงตึงผิวประจุลบตามลำคับก่อตัวเป็นชั้น โดยสไตรีนมอนอเมอร์จะถูกคูคซึมเข้าไประหว่างชั้นของสารลคแรงตึงผิว แล้วเกิดปฏิกิริยาเป็น ฟิล์มบางของพอลิสไตรีนขึ้น จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศ์ชนิคส่องผ่านหลังทำปฏิกิริยา สมบูรณ์พบว่า อนุภาคยางธรรมชาติขนาด 0.5-1 ใมครอน ถูกล้อมรอบด้วยฟิล์มพอลิสไตรีนที่มี ความหนาประมาณ 0.3-0.5 ใมครอนอย่างสมบูรณ์ ฟิล์มของพอลิสไตรีนจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติ สีของขางธรรมชาติ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนที่ตรวจสอบค้วยเครื่อง GPC ในสภาวะการทำ ปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโคยโมลระหว่างสไตรีนต่ออินิทิเอเตอร์ 1:0.04 และเติมเกลือพบว่าน้ำหนัก โมเลกุลมีขนาคประมาณ 331,133 กับ 177,702 ในสารลคแรงตึงผิวชนิค CTAB และ SDS ตามลำดับ จากผลการทดสอบพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนที่สังเคราะห์โดยใช้ CTAB จะ มีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยในสภาวะที่มีเกลือ แต่ในการสังเคราะห์โดยใช้ SDS จะมีค่า เปลี่ยนแปลงไปมากเมื่ออยู่ในสภาวะที่เติมเกลือ จากผลการทคสอบความทนต่อแรงคึง พบว่าชิ้น ตัวอย่างที่ผสมระหว่างขางที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพกับเม็คพอลิสไตรีนมีค่ามอคุลัสและค่าความ แข็งตึงเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสไตรีนมอนอเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ในขณะที่ค่าความ เค้น และความเครียคระหว่างชิ้นตัวอย่างที่มีการบ่มและไม่มีการบ่มมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก สำหรับยางสังเคราะห์ที่ได้จากสารลดแรงตึงผิวชนิค SDS แต่ในยางธรรมชาติที่ใช้สารลดแรงตึงผิว ชนิด CTAB ก่าความเค้นและความเครียดจะมีค่าต่ำลงเมื่อผ่านการบ่ม

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author would like to gratefully give special thanks to his advisors, Associated Professor Rathanawan Magaraphan for her intensive suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research work.

Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's faculties who have tendered invaluable knowledge and to the college staff who willingly gave him support and encouragement.

The author gratefully acknowledges the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium). Thailand Research Fund and Research Unit of Polymer Processing and Polymer Nanomaterials

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all his PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. Also, the author is greatly indebted to his parents and his family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

			PAGE
	Title	Page	i
	Abst	ract (in English)	iii
	Abst	ract (in Thai)	iv
	Ackn	nowledgements	. v
	Table	e of contents	vi
	List o	of Figures	ix
	List o	of Tables	xii
CH	APTEI	R	
	I	INTRODUCTION	1
	II	LITERARURE REVIEW	3
		2.1 Surfactant	3
		2.2 Surfactant Adsorption	4
		2.3 Admicellar Polymerization Technique	7
	III	EXPERIMENT	14
		3.1 Materials	14
		3.2 Equipment	14
		3.2.1 Fourier Transform Infared Spectrometer (FTIR)	14
		3.2.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)	14
		3.2.3 Scanning Electron Microscope (SEM)	14
		3.2.4 Optical Microscope (OM)	15
		3.2.5 Gel Permeation Chromatography (GPC)	15
		3.2.6 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)	15
		3.2.7 Barblender Mixing	15
		3.2.8 Compression Molding Machine	15

CHAPTER		PAGE
	3.2.9 Lloyd Universal Testing Machine	15
	3.3 Methodology	16
	3.3.1 Natural Rubber Latex Preparation	16
	3.3.2 Admicellar Polymerization	16
	3.3.3 Admicellar Polymerization Conditions	17
	3.3.4 Specimen Preparation	19
	3.3.5 Modified Natural Rubber Characterization	19
IV	RESULTS AND DISCUSSION	21
	4.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	21
	4.2 Appearance of Modified Natural Rubber	23
	4.3 The Molecular Weight of Polystyrene after Admicellar	
	Polymerization	24
	4.4 Phase Morphology of Modified Natural Rubber	32
	4.5 Thermogravimetric Properties	37
	4.6 Dynamic Mechanical Thermal Analysis	40
	4.7 Tensile Testing	46
\mathbf{v}	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	50
	REFERENCES	51
	APPENDICES	54
	Appendix A Calculation of Percent Weight Polystyrene in	
	Admicellar modified natural rubber	54
	Appendix B Data of Gel Permeable Chromatograph	54
	Appendix C Data of Dynamic Mechanical Thermal Analysis	56
	Appendix D Data of Tensile Testing	58

PAGE

CURRICULUM VITAE

60

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	Molecular structure of a surfactant	4
2.2	The point of zero charge on natural rubber surface	5
2.3	Adsorption isotherm of surfactant from aqueous solution onto	
	strongly charged site adsorbents	6
2.4	Adsorption isotherm of surfactant from aqueous solution onto	
	nonpolar, hydrophobic adsorbents	7
2.5	Admicellar polymerization process	8
2.6	Phenomena of solubilization and adsolubilization	9
	CHAPTER III	
3.1	Calibration curve of styrene standard solution by Gel Permeation	
	Chromatography	15
	CHAPTER IV	
4.1	FTIR spectra of the modified natural rubber with styrene	
	concentration 300mM	21
4.2	FTIR spectra of natural rubber, standard polystyrene and	
	modified natural rubber with styrene concentration 100-300mM	
	by using CTAB surfactant	22
4.3	FTIR spectra of natural rubber, standard polystyrene and	
	modified natural rubber with styrene concentration 100-300mM	
	by using SDS surfactant	23
4.4	The color of modified natural rubber at different concentration	
	of styrene monomer	24

FIGU	FIGURE	
4.5	The molecular weight chromatograms from GPC showing	
	varied styrene monomer from 50-300mM at fixed CTAB	
	concentration of 2800µM without salt	26
4.6	The molecular weight chromatograms from GPC with varied	
	styrene varied styrene monomer from 50-300Mm at fixed	
	CTAB concentration of 2800µM with salt	26
4.7	The molecular weight chromatogram from GPC that varied	
	styrene monomer from 50-300mM and fixed SDS surfactant	
	at $24000\mu M$ under without salt condition	29
4.8	The molecular weight chromatogram from GPC that varied	
	styrene monomer from 50-300mM and fixed SDS surfactant	
	at 24000µM under with salt condition	30
4.9	The molecular weight chromatogram of (a) THF, (b) NR,	
	(c) 1:0.04, (d) 1:0.1 and (e) 1:0.2 were fixed styrene	
	concentration at 200mM and used CTAB surfactant	31
4.10	The phase morphology of emulsion modified natural rubber	
	with (4.10a) SR 50mM, (4.10b) SR 100mM, (4.10c) SR 200mM,	
	(4.10d) SR 300mM by using optical microscope at different	
	of styrene monomer concentration	33
4.11	The phase morphology of modified natural rubber with	
	styrene monomer concentration 300mM	34
4.12	The SEM cross section micrographs of natural rubber in	
	(6a) and modified natural rubber with (6b) SR 50mM,	
	(6c) SR 100mM, (6d) SR 200mM, (6e) SR 300mM at 2000x	
	and (6f) SR 300mM at 5000x	35
4.13	The SEM cross section micrographs of modified natural rubber	
	with and with out salt	36

FIGURE		PAGE
4.14	The SEM cross section micrographs of modified natural rubber	Si Si
	with styrene concentration at 100-300mM by using SDS	
	surfactant under adding salt condition. (Etching by petroleum	
	ether to extract rubber phase before staining with OsO ₄)	37
4.15	The TGA results of natural rubber and modified natural rubber	
	with SR 100mM and SR 300mM by using CTAB surfactant	38
4.16	The DTG results of natural rubber and modified natural	
	rubber with SR 100mM and SR 300mM by using	
	CTAB surfactant	39
4.17	The TGA results of natural rubber and modified natural	
	rubber with SR 100,200 and 300mM by using SDS surfactant	39
4.18	The DTG results of natural rubber and modified natural rubber	
	with SR 100, 200 and 300mM by using SDS surfactant	40
4.19	Tan δ of unaged natural rubber and unaged modified	
	natural rubber with CTAB surfactant	41
4.20	Tan δ of pure natural rubber and modified natural rubber	
	with CTAB and SDS surfactant in aged and unaged condition	45
4.21	The Young's Modulus of pure polystyrene and blend sample	13
	in condition with not aging and aging of CTAB surfactant	47
4.22	The Young's Modulus of pure polystyrene and blend sample	-77
	in condition with not aging and aging of SDS surfactant	47
4.23	The tensile strength of pure polystyrene and blended	7.6
	samples with CTAB surfactant	48
4.24	The tensile strength of pure polystyrene and blended	
	samples with SDS surfactant	49
4.25	Pure polystyrene and blended sample after tensile testing	49

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CVV A POWNER AND	
	CHAPTER III	
3.1	Experimental ratio between styrene and initiator designations	
	used in this study	18
3.2	Experimental designations for study the effect of initiator to	
	the molecular weight	18
3.3	Experimental different concentration of styrene designations	
	used in this study	19
	CHAPTER IV	
4.1	The molecular weight of polystyrene by using CTAB surfactant.	
	Styrene concentrations varied from 50, 100, 200, 300 and	
	the styrene: initiator ratio at 1: 0.04 with and without salt	25
4.2	The molecular weight of polystyrene by using CTAB surfactant.	
	Styrene concentrations varied from 50-300mM and the styrene:	
	initiator ratio at 1: 0.1 with and without salt	25
4.3	The molecular weight of polystyrene by using SDS surfactant.	
	Styrene concentration varied from 50-300mM and	
	the styrene: initiator ratio at 1: 0.04 under condition with	
	and without salt	28
4.4	The effect of varying amount of initiator from 1:0.04, 1:0.1,	
	1:0.2 on the molecular weight of polystyrene	31
4.5	Storage modulus, loss modulus and tan $\boldsymbol{\delta}$ of aged and unaged	
	modified natural rubber at 30°C	46