

พอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตและพอลิเมทิลเมทาคริเลต

นางสาวลินดา ธิรภัทรพันธ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-144-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

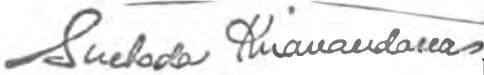
NATURAL RUBBER-G-METHYL METHACRYLATE/
POLY(METHYL METHACRYLATE) BLENDS

Miss Linda Thiraphattaraphun

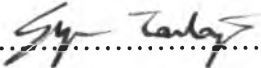
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School Chulalongkorn University
Academic Year 1999
ISBN 974-333-144-1

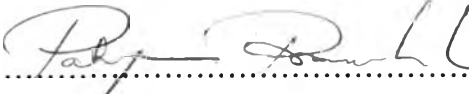
Thesis Title NATURAL RUBBER-G-METHYL METHACRYLATE/
POLY(METHYL METHACRYLATE) BLENDS
By Miss Linda Thiraphattaraphun
Department Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.
Thesis Co-advisor Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.


Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master Degree.

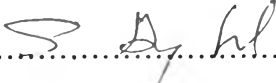

.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)


Thesis Committee


.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)


.....Member
(Professor Somsak Damronglerd, Ph.D.)


.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ลินดา ธีรภัทรพันธ์ : พอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตและพอลิเมทิลเมทาคริเลต (NATURAL RUBBER-G-METHYL METHACRYLATE/POLY(METHYL METHACRYLATE) BLENDS) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. ภัทรพรณ ประศาสน์สารกิจ; อ. ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 98 หน้า. ISBN 974-333-144-1.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการปรับปรุงการใช้งานยางธรรมชาติโดยวิธีปฏิกิริยากราฟต์ยางธรรมชาติโคพอลิเมอร์เซชันของมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลต ศึกษาปัจจัยที่มีต่อภาวะการเตรียมคือ ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลของการศึกษาคือ หาประสิทธิภาพการกราฟต์ โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม ทำการตรวจสอบยางธรรมชาติกราฟต์ด้วย FT-IR สมบัติเชิงกลแบบไดนามิก และสัณฐานวิทยา ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์คือ ปริมาณยาง 100 ส่วน ความเข้มข้นตัวริเริ่ม 0.75 ส่วน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 55°C ความเข้มข้นมอนอเมอร์ 100 ส่วน และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง

นอกจากนี้ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเมทิลเมทาคริเลตและยางธรรมชาติกราฟต์ และสัณฐานวิทยาของผิวด้วย SEM ศึกษาผลของอัตราส่วนของกราฟต์ยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลตต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม โดยทำการผสมด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง และเตรียมชิ้นทดสอบด้วยเครื่องอัดเข้าด้วยความร้อน 170°C พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของพอลิเมทิลเมทาคริเลต ความแข็ง ความทนแรงดึงและความทนทานการฉีกขาดสูงขึ้น สำหรับอัตราส่วนที่เตรียมได้จากการผสมยางธรรมชาติกราฟต์ของมอนอเมอร์เมทิลเมทาคริเลตความเข้มข้น 100 ส่วน กับพอลิเมทิลเมทาคริเลตเพิ่มขึ้นเกิน 30 เปอร์เซ็นต์ ความทนทานการฉีกขาดมีค่าลดลง

ภาควิชา
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิศวกรรมโพลีเมอร์
ปีการศึกษา ๒๕๕๕

ลายมือชื่อนิสิต ลินดา ธีรภัทรพันธ์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4072367323 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: GRAFTED NATURAL RUBBER / METHYL METHACRYLATE / NATURAL RUBBER / POLY (METHYL METHACRYLATE) / THERMOPLASTICELASTOMER

LINDA THIRAPHATTARAPHUN : NATURAL RUBBER-G-METHYL METHACRYLATE/POLY(METHYL METHACRYLATE) BLENDS. THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D.. THESIS CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. 98pp. ISBN 974-333-144-1.

Modification of natural rubber by graft copolymerization with methyl methacrylate monomer (MMA) was studied. The effects of initiator concentration, reaction temperature, monomer concentration and reaction time were investigated. Grafting efficiency of the grafted natural rubber (GNR) was determined by solvent extraction technique. The grafted natural rubber was characterized by FT-IR. Dynamic mechanical properties and morphology of grafted natural rubber was found as follows: the rubber content 100 phr, the initiator concentration 0.75 phr, the reaction temperature 55°C, the monomer concentration 100 phr, and the reaction time 8 hours.

Mechanical properties of the GNR/poly(methyl methacrylate) blends and surface morphology by SEM were studied. The effects of GNR/PMMA ratio were also investigated. Compression molded sheets of various compositions gave the following properties: hardness, stress at maximum load, and tear strength increased with increasing of PMMA content. For GNR100/PMMA blends with PMMA content above 30%, the tear strength decreased with increasing PMMA content.

ภาควิชา..... -

สาขาวิชา..... ปีที่เรียน..... เลขที่.....

ปีการศึกษา..... ๒๕๕๓

ลายมือชื่อนิสิต..... ลินดา ธีระพัทธารพูน

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express her sincere gratitude appreciation to my advisor, Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, and my co-advisor, Associate Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong, for their invaluable guidance, supervision and helpful suggestion throughout of this research. In addition, the author is also grateful the members of the thesis committee for their comments and suggestions are valuable.

The author also thanks Revertex (Thailand) Ltd. and Siam Chemical Industry Co., Ltd. for material supply as well as Thai Research Fund and the Graduate School of Chulalongkorn University for the research financial supports. In addition, Department of Chemical Technology, Faculty of Science and Rubber Technology Division, Rubber Research Institute of Thailand, for equipment and research facilities.

Thanks go towards her friends and everyone whose names are not mentioned here for their suggestions, assistance, advice concerning the experimental techniques and equipment throughout this research.

Last, the author would like express her heartfelt gratefulness and appreciation to her family for their kind moral support, love, understanding, inspiration, and endless encouragement during the period of this study.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLE.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xiii
ABBREVIATION.....	xvii
CHAPTER 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1.1 The Purpose of the Investigation.....	1
1.1.2 Objectives.....	2
1.1.3 Scope of the Investigation.....	2
CHAPTER 2 : THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	3
2.1 Natural Rubber.....	3
2.1.1 Natural Rubber Latex.....	4
2.1.2 The Preservation of Natural Rubber Latex.....	7
2.1.3 The Concentration of Natural Rubber Latex.....	8
2.2 Graft Copolymers of Natural Rubber.....	8
2.2.1 Natural Rubber-graft-Methyl Methacrylate.....	11
2.3 Poly(methyl methacrylate) (PMMA).....	11
2.4 Polymer Blend.....	12
2.5 Thermoplastic Elastomers (TPEs).....	14
2.6 Mixing of Rubber.....	14
2.6.1 Open Mill Mixing.....	15
2.6.2 Internal Mixing.....	15
2.7 Literature Review.....	16

CONTENTS (continued)

	PAGE
CHAPTER 3 : EXPERIMENTAL.....	20
3.1 Chemicals.....	20
3.2 Glasswares.....	20
3.3 Equipments.....	21
3.4 Procedure.....	21
3.4.1 Purification of Monomer.....	21
3.4.2 Preparation of Grafted Natural Rubber.....	22
3.5 Characterization of the Grafted natural Rubber.....	24
3.5.1 Determination of Conversion.....	24
3.5.2 Determination of Grafted Natural Rubber and Grafting Efficiency.....	24
3.5.3 Determination of the Morphology of Grafted Natural Rubber.....	25
3.5.4 Determination of Grafted Natural Rubber Composition.....	25
3.5.5 Determination of Dynamic Mechanical Properties of Grafted Natural Rubber.....	25
3.6 Preparation of Grafted Natural Rubber/PMMA Blends.....	25
3.7 Mechanical Testing.....	26
3.7.1 Hardness (ASTM2240-97).....	27
3.7.2 Tensile Properties (ASTM D638-97).....	27
3.7.3 Tear Strength (ASTM D624-98).....	28
3.7.4 Scanning Electron Microscopy (SEM) Studies.....	28
CHAPTER 4 : RESULTS AND DICUSSION.....	31
4.1 Properties of Natural Rubber Latex.....	31

CONTENTS (continued)

	PAGE
4.2 Preparation of Grafted Natural Rubber.....	32
4.2.1 Effect of Initiator Concentration and Reaction Temperature.....	33
4.2.2 Effect of Reaction Temperature.....	34
4.2.3 Effect of Monomer Concentration.....	45
4.2.4 Effect of Reaction Time.....	46
4.3 Characterization of Grafted Natural Rubber.....	50
4.3.1 Functional Group in the Grafted Natural Rubber	50
4.3.2 Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA).....	53
4.3.3 Grafted Natural Rubber Morphology.....	58
4.4 Blending of Grafted Natural Rubber and PMMA.....	60
4.4.1 Properties of Grafted Natural Rubber Product.....	60
4.4.2 Properties of PMMA.....	62
4.4.3 Mechanical Properties of Grafted Natural Rubber/ PMMA Blends.....	63
4.4.4 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	68
CHAPTER 5 : CONCLUSION AND SUGGESTION.....	72
5.1 Conclusion.....	72
5.1.1 Preparation of Grafted Natural Rubber.....	72
5.1.2 The Production of Grafted Natural Rubber/ PMMA Blends.....	74
5.2 Suggestion for Future Work.....	75
REFERENCES.....	76
APPENDIX A.....	80

CONTENTS (continued)

	PAGE
APPENDIX B.....	87
APPENDIX C.....	92
VITA.....	98

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Typical proportions of composition in natural rubber latex.....	5
2.2 Typical composition of the rubber phase.....	6
2.3 Typical properties of once-concentrated natural rubber latex.....	9
3.1 Experimental conditions for graft copolymerizations.....	24
3.2 Grafted natural rubber and PMMA composition.....	26
4.1 The properties of natural rubber latex (High Ammonia).....	32
4.2 Effect of the initiator concentration of the percentage conversion, percentage grafting efficiency, and percentage grafted natural rubber at 50 - 55°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	35
4.3 Effect of the initiator concentration of the percentage conversion, percentage grafting efficiency, and percentage grafted natural rubber at 60 - 70°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	36
4.4 Effect of the reaction temperature on the percentage conversion, percentage grafting efficiency, and percentage grafted natural rubber; MMA 100 phr, initiator concentration 0.75 – 1.00 phr, and time 8 hr.....	37
4.5 Effect of the monomer concentration and reaction time on the percentage conversion, percentage grafting efficiency, and percentage grafted natural rubber; initiator concentration 0.75 – 1.0 phr and temperature 70°C.....	47
4.6 The importance characteristic peaks for the FT-IR spectrum of the grafted natural rubber.....	50

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
4.7 Glass transition temperature and $\tan \delta$ of the grafted natural rubber by DMTA technique.....	54
4.8 The hardness of grafted natural rubber product in different MMA concentration.....	61
4.9 Grafting properties of grafted natural rubber.....	62
4.10 Typical data of PMMA (Crystallite MF#001).....	63
4.11 Properties of GNR/PMMA blends.....	65
A-1 Effect of initiator concentration, reaction temperature, monomer concentration, and reaction time on the percentage conversion, percentage grafted natural rubber, percentage grafting efficiency.....	82
A-2 The average of the percentage conversion, percentage grafted natural rubber, percentage free NR, percentage free PMMA, and percentage grafting efficiency.....	85
C-1 Hardness of grafted natural rubber and grafted natural rubber/ PMMA blends.....	93
C-2 Stress at maximum load of GNR/PMMA blends.....	94
C-3 Strain at maximum load of GNR/PMMA blends.....	95
C-4 Stress @ 100% modulus of GNR/PMMA blends.....	96
C-5 Tear strength of GNR/PMMA blends.....	97

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Diagrammatic representation of probable structure of natural rubber latex particle.....	6
2.2 Polymer A (dispersed phase) blended with polymer B (continuous phase).....	13
2.3 Compatibilization of polymer A with polymer B.....	13
3.1 Apparatus for copolymerization of MMA monomer onto NR latex.....	23
3.2 Schematic diagram of tensile test specimen (TypeIV).....	28
3.3 Schematic diagram of tear strength (Die C).....	29
3.4 The overall schematic experimental process.....	30
4.1a Effect of the initiator concentration of the percentage grafted natural rubber, percentage free NR, and percentage free PMMA at 50°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	38
4.1b Effect of the initiator concentration on the percentage conversion and percentage grafting efficiency at 50°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	38
4.2a Effect of the initiator concentration of the percentage grafted natural rubber, percentage free NR, and percentage free PMMA at 55°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	39
4.2b Effect of the initiator concentration on the percentage conversion and percentage grafting efficiency at 55°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	39
4.3a Effect of the initiator concentration of the percentage grafted natural rubber, percentage free NR, and percentage free PMMA at 60°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	40

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.3b Effect of the initiator concentration on the percentage conversion and percentage grafting efficiency at 60°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	40
4.4a Effect of the initiator concentration of the percentage grafted natural rubber, percentage free NR, and percentage free PMMA at 70°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	41
4.4b Effect of the initiator concentration on the percentage conversion and percentage grafting efficiency at 70°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	41
4.5 Effect of the initiator concentration on the percentage conversion at 50-70°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	42
4.6 Effect of the initiator concentration on the percentage grafted natural rubber at 50-70°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	42
4.7 Effect of the initiator concentration on the percentage grafting efficiency at 50-70°C; MMA 100 phr and time 8 hr.....	43
4.8 Effect of the reaction temperature on the percentage conversion; MMA 100 phr, K ₂ S ₂ O ₈ 0.75 – 1.00 phr, and time 8 hr.....	43
4.9 Effect of the reaction time on the percentage grafted natural rubber; MMA 100 phr, K ₂ S ₂ O ₈ 0.75 – 1.00 phr, and time 8 hr.....	44
4.10 Effect of the reaction time on the percentage grafting efficiency; MMA 100 phr, K ₂ S ₂ O ₈ 0.75 – 1.00 phr, and time 8 hr.....	44
4.11a Effect of the monomer concentration on the percentage grafted natural rubber, percentage free NR, and percentage free PMMA; K ₂ S ₂ O ₈ 0.75 – 1.00 phr, temperature 55°C, and time 8 hr.....	48

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.11b Effect of the monomer concentration on the percentage conversion and percentage grafting efficiency; K ₂ S ₂ O ₈ 0.75 – 1.00 phr, temperature 55°C, and time 8 hr.....	48
4.12a Effect of the reaction time on the percentage grafted natural rubber, percentage free NR, and percentage free PMMA; MMA 100 phr K ₂ S ₂ O ₈ 0.75 phr, and temperature 55°C,.....	49
4.12b Effect of the reaction time on the percentage conversion and percentage grafting efficiency; MMA 100 phr K ₂ S ₂ O ₈ 0.75 phr, and temperature 55°C.....	49
4.13 FT-IR spectrum of NR.....	51
4.14 FT-IR spectrum of NR-g-MMA (MMA 100phr).....	52
4.15 Effect of MMA concentration on the storage modulus of grafted natural rubber.....	55
4.16 Effect of MMA concentration on the tan δ of grafted natural rubber.....	56
4.17 Dynamic mechanical properties of grafted natural rubber (MMA 60-120 phr).....	57
4.18 Effect of MMA concentration on the T _g of grafted natural rubber.....	58
4.19 Transmission electron micrograph of the grafted natural rubber latex (MMA 100 phr, X22,500).....	59
4.20 Transmission electron micrograph of the grafted natural rubber latex (MMA 100 phr, X30,000).....	56

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.21 Transmission electron micrograph of the grafted natural rubber latex (MMA 100 phr, X45,000).....	60
4.22 Effect of MMA concentration on hardness of grafted natural rubber.....	61
4.23 Effect of PMMA content in the GNR/PMMA blends on hardness.....	66
4.24 Effect of PMMA content in the GNR/PMMA blends on stress at maximum load.....	66
4.25 Effect of PMMA content in the GNR/PMMA blends on strain at maximum load.....	67
4.26 Effect of PMMA content in the GNR/PMMA blends on tear strength.....	67
4.27 SEM photograph of GNR60/PMMA (70/30).....	69
4.28 SEM photograph of GNR100/PMMA (70/30).....	69
4.29 SEM photograph of GNR60/PMMA (60/40).....	70
4.30 SEM photograph of GNR100/PMMA (60/40).....	70
4.31 SEM photograph of GNR60/PMMA (50/50).....	71
4.32 SEM photograph of GNR100/PMMA (50/50).....	71
B-1 Dynamic mechanical properties of grafted natural rubber (MMA 60phr).....	88
B-2 Dynamic mechanical properties of grafted natural rubber (MMA 80phr).....	89
B-3 Dynamic mechanical properties of grafted natural rubber (MMA 100phr).....	90
B-4 Dynamic mechanical properties of grafted natural rubber (MMA 120phr).....	91

ABBREVIATIONS

NR	: Natural Rubber
TPE	: Thermoplastic Elastomer
MMA	: Methyl Methacrylate
PMMA	: Poly(methyl methacrylate)
DRC	: Dry Rubber Content
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectrophotometer
DMTA	: Dynamic Mechanical Thermal Analysis
TEM	: Transmission Electron Microscopy
ASTM	: American Standard of Testing Material
MPa	: Megapascal
SEM	: Scanning Electron Microscopy
GNR	: Grafted Natural Rubber
phr	: Part per hundred
pp.	: page
hr.	: hour
T _g	: Glass Transition Temperature
N	: Newton
mm	: millimeter
Avg.	: Average
GE	: Grafting Efficiency
S.D.	: Standard deviation