

ยางธรรมชาติเสริมแรงโดยอินทิซูลิกาที่เกิดขึ้นในสารละลายยางโดยกระบวนการไซล-เจล

นางสาวเบญจวรรณ ชัยเชื้อ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NATURAL RUBBER REINFORCED BY *IN SITU* SILICA GENERATED IN RUBBER
SOLUTION BY SOL-GEL PROCESS


Miss Benjawan Chaichua

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 2008
Copyright of Chulalongkorn University

510807

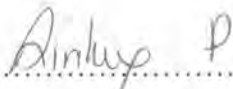
Thesis Title NATURAL RUBBER REINFORCED BY *IN SITU* SILICA
GENERATED IN RUBBER SOLUTION BY SOL-GEL
PROCESS
By Miss Benjawan Chaichua
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Advisor Assistant Professor Sirilux Poompradub, Ph.D.

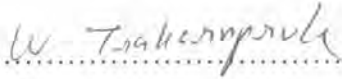
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

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

..... Advisor
(Assistant Professor Sirilux Poompradub, Ph.D.)

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

..... External Examiner
(Assistant Professor Krisda Suchiva, Ph.D.)

เบญจวรรณ ชัยเชื้อ : ยางธรรมชาติเสริมแรงโดยอินซิทูซิลิกาที่เกิดขึ้นในสารละลายยางโดยกระบวนการโซลเจล (NATURAL RUBBER REINFORCED BY *IN SITU* SILICA GENERATED IN RUBBER SOLUTION BY SOL-GEL PROCESS.)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, 78 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์อินซิทูซิลิกาในสารละลายยางธรรมชาติให้มีปริมาณสูงและมีการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกาในตัวกลางยางธรรมชาติที่ดี ศึกษาอิทธิพลของชนิดของตัวทำละลาย ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอททอกซีไซเลน (Tetraethoxysilane) ต่อน้ำ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเกิดอินซิทูซิลิกา ผลการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมที่ผลิตซิลิกาในเนื้อยางธรรมชาติได้สูงถึงร้อยละ 41 โดยน้ำหนัก ใช้นอร์มอลเฮกซิลลามีนเข้มข้น 0.1395 โมลาร์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเตตระไฮโดรฟูแลน และอัตราส่วนโดยโมลของเตตระเอททอกซีไซเลนต่อน้ำเป็น 1 ต่อ 2.7 ภายใต้อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 7 วัน ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุคอมพอสิต ได้แก่ ลักษณะการคงรูป สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อน ผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณอินซิทูซิลิกาส่งผลให้คอมพอสิตใช้ระยะเวลาในการคงรูปเพิ่มขึ้นและปรับปรุงสมบัติการทนต่อแรงดึงได้ดีขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับซิลิกาเกรดทางการค้าและแคลเซียมคาร์บอเนต สมบัติเชิงกลของคอมพอสิตยางธรรมชาติและอินซิทูซิลิกามีค่าดีกว่า แต่ก็ยังคงมีสมบัติเชิงกลที่ต่ำกว่าคอมพอสิตยางธรรมชาติและผงเขม่าดำ การเติมสารคู่ควบส่งผลให้สมบัติเชิงกลของคอมพอสิตอินซิทูซิลิกาดีขึ้นด้วยเช่นกัน โครงสร้างคล้ายตาข่ายของอินซิทูซิลิกามีน้อยจึงส่งผลให้มีความโมดูลัสต่ำ การเติมอินซิทูซิลิกาเข้าไปในยางธรรมชาติทำให้สมบัติทางด้านความร้อนของวัสดุคอมพอสิตถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นอีกด้วย สมบัติที่เป็นเอกลักษณ์เหล่านี้ของวัสดุคอมพอสิตของอินซิทูซิลิกาสามารถอธิบายได้จากลักษณะการกระจายตัวที่ดีของอนุภาคอินซิทูซิลิกาในเนื้อยางธรรมชาติ

สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อผู้คิด...*เบญจวรรณ ชัยเชื้อ*.....

ปีการศึกษา.....2551.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....*ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ*

497 23504 23: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORDS: NATURAL RUBBER / *IN SITU* SILICA / SOL-GEL PREPARATION / NANOCOMPOSITE MATERIALS / RUBBER SOLUTION

BENJAWAN CHAICHUA: NATURAL RUBBER REINFORCED BY *IN SITU* SILICA GENERATED IN RUBBER SOLUTION BY SOL-GEL PROCESS. ADVISOR: ASST. PROF. SIRILUX POOMPRADUB, Ph.D., 78 pp.

In this study, the synthesis of *in situ* silica filled in natural rubber (NR) solution was investigated to find the optimum that produced high *in situ* silica content and good dispersion of silica particle. The effects of solvent, type of catalyst, catalyst concentration, mole ratio of tetraethoxysilane (TEOS) to water, reaction temperature and reaction time on *in situ* silica formation were investigated. The results indicated that the optimum condition produced high silica content (up to 41% by weight) in rubbery matrix obtained from the use of 0.1395 M *n*-hexylamine as the catalyst in tetrahydrofuran and the mole ratio of TEOS to water 1:2.7 under 50 °C for 7 days. Various properties, i.e., curing, mechanical, dynamic mechanical and thermal properties of composite materials were also investigated. The results indicated that the increasing *in situ* silica content affected to increase the cure time and improve the tensile properties of the composite. In comparison with commercial silica and calcium carbonate, the mechanical properties of the *in situ* silica composite material was better; however, it was still lower than mechanical properties of carbon black composite. The addition of coupling agent also improved the mechanical properties of the *in situ* silica composite. The pseudo-network structure of *in situ* silica was low, which resulted in a low storage modulus. By filling *in situ* silica in NR, thermal properties of composite material were also improved. These unique characteristics of the *in situ* silica composite can be ascribed to the well dispersed *in situ* silica particles within the NR matrix.

Field of Study:..Petrochemistry and Polymer Science..Student's Signature: *Benjawan Chaichua*

Academic Year2008.....Advisor's Signature: *Sirilux P.*

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincerest appreciation and deepest thankfulness to my advisor, Asst. Prof. Dr. Sirilux Poompradub for her discerning suggestion encouragement, sacrifice, and forbearance through my course of study. Thanks are also extended to Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich, Asst. Prof. Dr. Krisda Suchiva and Assoc. Prof. Dr. Wimonrat Trakarnpruk for being members of the thesis committee and for their worthy comments and suggestions.

I gratefully acknowledge the funding support from Program of Petrochemistry and Polymer Science, the 90th anniversary of Chulalongkorn university fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund No. GDNS51-061-23-004), National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, (NCE-PPAM), and CU Graduate School Thesis Grant, Chulalongkorn University.

Finally, I would like to express my gratitude to family members for their love, understanding and great support throughout my study. Also, special thanks are expanded to my friends for friendship, encouragements and cheerful moral support.

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	xvi
CHAPTER I: INTRODUCTION.....	1
1.1 Statement of Problems.....	1
1.2 Objectives	2
1.3 Scope of the Investigation.....	2
CHAPTER II: THEORY AND LITERATURE REVIEWS.....	4
2.1 Natural Rubber.....	4
2.2 Vulcanization.....	5
2.2.1 Definition of Vulcanization	5
2.2.2 Description of Curing Parameters.....	6
2.2.3 Effects of Vulcanization on Vulcanizate Properties	7
2.2.4 Sulfur Vulcanization.....	8
2.2.5 Accelerated Sulfur Vulcanization.....	9
2.3 Reinforcement of Rubbers	11
2.3.1 The Reinforcement Concept.....	11
2.3.2 Factors Affecting Filler Reinforcement.....	12
2.3.2.1 Particle Size	12
2.3.2.2 Surface Area.....	13
2.3.2.3 Structure.....	13
2.3.2.4 Surface Activity	13
2.3.3 Measurement of Reinforcement in Rubber Vulcanizates.....	14

2.4 Type of Filler	15
2.4.1 Silica	15
2.4.1.1 Type of Silica.....	15
2.4.1.2 Silane Coupling Agent.....	17
2.4.1.3 Sol-Gel Process.....	19
2.4.1.4 Parameters which Influences the Sol-Gel Process.....	21
2.4.1.5 Network Formation.....	23
2.4.2 Carbon Black	24
2.4.1.1 Chemical Structure of Carbon Black	24
2.4.1.2 Applications of Carbon Black.....	25
2.4.2 Calcium Carbonate	26
2.5 Literature Reviews	26
CHAPTER III: EXPERIMENTALS.....	30
3.1 Chemicals.....	30
3.2 Procedures.....	31
3.2.1 <i>In situ</i> Generation of the Silica in NR Matrix.....	31
3.2.2 Determination of <i>In situ</i> Silica Content in NR Matrix.....	31
3.2.3 Preparation of Rubber Vulcanizates	32
3.2.4 Measurement of Mechanical Properties	33
3.2.4.1 Tensile Testing.....	33
3.2.4.2 Hardness.....	34
3.2.4.3 Abrasion Resistance.....	34
3.2.4.4 Compression Set	35
3.2.5 Dynamic Mechanical Analysis	36
3.2.6 Determination of Network Chain Density	37
3.2.7 Morphology	37
3.2.7.1 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	37
3.2.7.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)	38

CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION	39
4.1 The Effect of Solvent Types on the Sol-Gel Reaction.....	39
4.2 The Effect of Catalyst Type on Sol-Gel Reaction	40
4.3 The Effect of Catalyst Concentration on Sol-Gel Reaction.....	42
4.4 The Effect of Mole Ratio of TEOS to Water on Sol-Gel Reaction	45
4.5 The Effect of Reaction Time and Reaction Temperature on Sol- Gel Reaction	46
4.6 Morphology of <i>In situ</i> Silica in NR Matrix	48
4.7 Cure Characteristics Of NR Filled With Reinforcing Filler	49
4.8 Mechanical Properties NR Vulcanizates Filled With Reinforcing Filler.....	51
4.8.1 The Effects of <i>In situ</i> Silica Content on Mechanical Properties.....	51
4.8.2 Comparison of <i>In situ</i> Silica with Commercial Reinforcing Filler on Mechanical Properties	55
4.8.3 The Effect of Coupling Agent on Mechanical Properties	59
4.9 Morphology of Silica/NR Composites	61
4.10 Dynamic Mechanical Properties of NR/Silica Composites.....	62
4.11 Thermal Properties of NR/Silica Composites.....	64
 CHAPTER V: CONCLUSION AND FUTURE DIRECTION	 66
5.1 Conclusion	66
5.2 Future Direction	67
 REFERENCES	 68
APPENDICES	73
APPENDIX A.....	74
APPENDIX B	76
APPENDIX C	76
CURRICULUM VITAE	77

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Isoprene structure	4
2.2 Structure of polyisoprene isomers: a) 1,4-polyisoprene b) 1,2-polyisoprene c) 3,4-polyisoprene	4
2.3 The formation of a crosslinked molecular network.....	6
2.4 Cure curve from oscillating disk rheometer where A represents scorch safety, B cure rate, C state of cure, D optimum cure, and E reversion.....	7
2.5 Vulcanizate properties as a function of the extent of vulcanization.....	8
2.6 Stress-strain curves of pure gum vulcanizate and pure gum vulcanizate reinforced by carbon black	12
2.7 The optimum loading concept	14
2.8 Structure of silica particle.....	16
2.9 Typical silanol groups on silica.....	16
2.10 Silica particles in NR matrix	17
2.11 Sol-gel process options.....	19
2.12 Effect of pH in the colloidal Silica- water system.....	22
2.13 Structure development of silica gel	23
2.14 Surface chemistry of carbon black.	24
2.15 Atomic structure model: (a) graphite, and (b) carbon black.....	25
3.1 Typical shape of a flat polymer sample used for stress-strain test.	33
3.2 Modes of deformation a) Tensile stretching of a bar; b) Shear of a rectangular block.	33
3.3 The compression set testing device.	35
3.4 Sinusoidal oscillation and response of a linear-viscoelastic material; δ =phase angle.	36
4.1 Effect of catalyst type on the sol-gel reaction: catalyst concentration of 0.093 M and TEOS:H ₂ O mole ratio of 1:2.2 at room temperature.	41
4.2 Speculated formation of <i>in situ</i> silica in TEOS-swollen NR matrix by primary alkylamine with long hydrocarbon segment.....	42

Figure	Page
4.3	Effect of catalyst concentration on the sol-gel reaction: TEOS:H ₂ O mole ratio of 1:2.2 and reaction time of 14 days : (a) <i>n</i> -hexylamine (b) <i>n</i> -butylamine..... 44
4.4	Effect of mole ratio of TEOS:H ₂ O on the sol-gel reaction: 0.093 M <i>n</i> -hexylamine as catalyst at room temperature..... 45
4.5	The effect of reaction time and reaction temperature on sol-gel reaction. 47
4.6	The morphology of <i>in situ</i> silica in natural rubber compound analyzes by SEM x 1000 magnification..... 48
4.7	The effect of <i>in situ</i> silica content on the modulus at 50%, 100% and 300% elongation of <i>in situ</i> silica filled NR vulcanizates..... 51
4.8	The effect of <i>in situ</i> silica content on (a) the tensile strength and (b) the elongation at break of <i>in situ</i> silica filled NR vulcanizates. 52
4.9	The effect of <i>in situ</i> silica content on (a) hardness, (b) compression set and (c) abrasion resistance of <i>in situ</i> silica filled NR vulcanizates. 54
4.10	The stress-strain curve of NR vulcanizates filled with reinforcing filler. 55
4.11	The tensile properties of NR vulcanizates filled with reinforcing filler (a) Modulus at 50%, 100% and 300% elongation (b) Tensile strength (c) Elongation at break. 56
4.12	The mechanical properties of NR vulcanizates filler with reinforcing filler (a) hardness, (b) compression set and (c) abrasion resistance. 58
4.13	The comparison of stress-strain curve of <i>in situ</i> silica and commercial silica filled NR vulcanizates with and without coupling agent. 59
4.14	The effect of coupling agent on (a) hardness, (b) compression set and (c) abrasion resistance of NR vulcanizates filled with silica..... 60
4.15	TEM photographs of NR vulcanizates with (a) <i>in situ</i> silica 30 phr (b) commercial silica 30 phr..... 61
4.16	Dynamic mechanical property analysis of NR, In-30 and Si-30 vulcanizates as described by (a) the storage modulus (<i>E'</i>) and (b) tan δ 63
4.17	Thermogravimetric analysis of NR, In-30 and Si-30 vulcanizates. 65

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Accelerator classes	11
2.2 U.S. End-Use Consumption of Carbon Black in 2000	25
3.1 Formulations for rubber compounding in parts by weight per hundred parts of rubber (phr).....	32
4.1 Physical properties of solvents.	39
4.2 The effect of solvent on the <i>in situ</i> silica content in NR matrix	40
4.3 The effect of catalyst types on <i>in situ</i> silica content in NR matrix.....	41
4.3 The effect of catalyst concentration on <i>in situ</i> silica content in NR matrix.....	43
4.4 The effect of mole ratio of TEOS to water on <i>in situ</i> silica content in NR matrix.	46
4.5 The effect of reaction temperature on sol-gel reaction.....	46
4.6 Mooney viscosity and cure time of NR vulcanizates	50
4.7 Network chain density of <i>in situ</i> silica filled NR vulcanizates.....	53
4.8 Network chain densities of NR vulcanizates filled with reinforcing filler.....	57
4.9 Dynamic mechanical properties of NR vulcanizates.....	62
4.10 Thermal stability parameters of the silica/rubber composites by using Horowitz–Metzger method.....	65
B-1 Mechanical properties of natural rubber composites.....	76
C-1 Material specification of calcium carbonate: CNANO P-62.....	76
C-2 Material specification of carbon black: N550.	76
C-3 Material specification of silica: hi-sil 255	76

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1	Vulcanization of natural rubber crosslinking via free radicals..... 9
2.2	Acceleration of natural rubber vulcanization 10
2.3	Idealized representation of the hydrolysis and condensation of 3-aminopropyltriethoxysilane (APS)..... 18
2.4	A complete coverage of silica surface by TESPT 18
2.5	Hydrolysis and condensation reactions of TEOS to form silica..... 20
2.6	Chemical equation of the sol-gel reaction in acidic environment 20
2.7	Chemical equation of the sol-gel reaction in basic environment..... 21

LIST OF ABBREVIATIONS

ASTM	: American Society for Testing and Materials
°C	: Degree Celsius
CCl ₄	: Carbon tetrachloride
CHCl ₃	: Chloroform
DTA	: Dynamic Thermal Analysis
h	: Hour
mm	: Millimeter
MPa	: Mega Pascal
MBTS	: Mercaptobenzothiazole Disulfide
N	: Newton
nm	: Nanometer
NR	: Natural Rubber
phr	: Part per hundred part of rubber
PEG	: Polyethylene glycol
Si-69	: bis-(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulphide
SEM	: Scanning Electron Microscopy
THF	: Tetrahydrofuran
TEM	: Transmission Electron Microscopy
TEOS	: Tetraethoxysilane
TGA	: Thermal Gravimetric Analysis
ZnO	: Zinc Oxide