

**CHARACTERIZATION OF SILANE-TREATED HIGH SURFACE  
AREA SILICA FILLED RUBBER**

Ms. Rachanee Chungchamroenkit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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  
and Case Western Reserve University

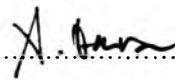
1998

ISBN 974-638-439-2

**Thesis Title** : Characterization of Silane-Treated High Surface Area  
Silica filled Rubber  
**By** : Ms. Rachanee Chungchamroenkit  
**Program** : Polymer Science  
**Thesis Advisors** : Prof. Hatsuo Ishida  
Dr. Suwabun Chirachanchai

---

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

  
..... Director of the College  
(Prof. Somchai Osuwan)

**Thesis Committee**



(Prof. Hatsuo Ishida)



(Dr. Suwabun Chirachanchai)



(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

## ABSTRACT

# # 962008 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEYWORDS : Silane Coupling Agent/ Rubber Reinforcement/ Surface  
Modification/ Chemisorbed Silane/ Physisorbed Silane/  
Media Polarity Effect/ Silane Concentration Effect

Rachanee Chungchamroenkit : Characterization of Silane-Treated  
High Surface Area Silica filled Rubber. Thesis Advisors : Prof. Hatsuo Ishida  
and Dr. Suwabun Chirachanchai, 32 pp. ISBN 974-638-439-2

The optimal condition for bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (Si-69) coupling agent onto fumed silica (diameter 7 nm) is found to be affected by the media polarity and the silane concentration. Chemisorbed silane onto silica studied by quantitative FTIR reveals that polar media, especially water and ethanol, give significant chemisorbed silane than nonpolar media. In contrast, in nonpolar media, physisorbed silane is dominant. In the case of silane concentration effect, the chemisorbed silane increases with silane concentration until the saturation point, after this point the chemisorbed amount is slightly fluctuated due to the higher molecular weight species. By varying silane concentration, physisorbed silane in both polar and nonpolar media are found to be increased as the silane concentration increased.

## บทคัดย่อ

รัชนี จึงจำเรืองกิจ : การศึกษาการปรับสภาพซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวสูงด้วยไซเลนเพื่อเป็นสารเติมแต่งของยาง (Characterization of Silane-Treated High Surface Area Silica filled Rubber) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ฮัตสึโอะ อิชิดะ (Prof. Hatsuho Ishida) และ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย 32 หน้า ISBN 974-638-439-2

การดูดซับของไซเลนบนผิวหน้าของซิลิกามีสองชนิดคือ การดูดซับทางเคมีซึ่งวิเคราะห์ได้โดยฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี(Fourier transform infrared spectroscopy) และการดูดซับทางกายภาพ ซึ่งสามารถทดสอบได้โดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยไซซ์เอกซ์คลูชันโครมาโตกราฟี(Size exclusion chromatography) จากการศึกษาปฏิกิริยาของการดูดซับของบิส[3-(ไตรเอทอกซีไซลิล)โพรพิล]เตตระซัลไฟด์บนผิวหน้าของซิลิกาผิวฟู(ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 นาโนเมตร)พบว่า มีอิทธิพลมาจากตัวแปรสองชนิดคือ ความเป็นขี้ของตัวกลางและความเข้มข้นของไซเลน จากการศึกษาอิทธิพลของความเป็นขี้ของตัวกลางเป็นที่น่าสังเกตว่าตัวกลางที่มีความเป็นขี้สูงโดยเฉพาะน้ำ จะให้ปริมาณการดูดซับทางเคมีมากกว่าตัวกลางที่ไม่มีขี้ ในทางตรงกันข้าม ตัวกลางที่ไม่มีขี้จะให้ปริมาณการดูดซับทางกายภาพสูง จากการศึกษาอิทธิพลจากความเข้มข้นของไซเลนพบว่า เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้น การดูดซับทางเคมีจะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดอิ่มตัว หลังจากจุดนี้แล้วปริมาณการดูดซับทางเคมีจะไม่สม่ำเสมอ ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากการที่ไซเลนจับตัวกันเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น สำหรับการดูดซับทางกายภาพพบว่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไซเลนทั้งในตัวกลางที่มีขี้และไม่มีขี้

## ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to give her special thanks to her U.S. advisor, Prof. Hatsuo Ishida for his kind and his meaningful suggestion about this work. She would also like to express her sincere thanks to her Thai advisor, Dr. Suwabun Chirachanchai, who gave all his capacity for invaluable advice, intensive guidance, and extreme help to complete this research.

She wishes to give great thanks to Dr. Sanong Ekgasit, not only for his valuable help in the FTIR technique, but also his useful recommendation in the research work. Grateful thanks to Assoc. Prof. Amorn Petchsom for his permission for running the FTIR spectrometer, Bruker VECTOR 22, at the Chemistry Department, Chulalongkorn University.

She is also impressed and appreciates Dr. Ruengsak Thitiratsakul, who gave his fully help in the use of SEC.

She wishes to give a sincere thank to Dr. Kanchana Trakulcoo and Dr. Nantaya Yanumet for their help in this thesis working.

She appreciates the National Research Council for Thailand (NRCT) for partly funding this work, and also thanks all Professors who endow precious knowledge to her at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University.

Her appreciation is also extended to JJ. Degussa, Thailand for supporting silane Si-69 and fumed silica AEROSIL 300 for this research. She also thanks the National Metal and Material Technology Center (MTEC) for characterization by SEC technique.

Furthermore, she wishes to thank staff and all of her friends at the Petroleum and Petrochemical College for giving her entire assistance.

Last but not least, she would like to give her sincere thanks to her family for their love, good wishes, kindness and financial support to complete this research.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
List of Table	ix
List of Figures	x
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE SURVEY</b>	
2.1 Natural Rubber	2
2.2 Silane Coupling Agent	5
2.3 Adsorption Behavior of Silane	6
<b>III EXPERIMENTAL SECTION</b>	
3.1 Materials	8
3.2 Instruments and Equipments	8
3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	8
3.2.2 Size Exclusion Chromatography (SEC)	9
3.2.3 Ultrasonic Bath	9
3.2.4 Shaking Water Bath	9
3.2.5 High Speed Refrigerated Centrifuge	9

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
	3.3 Methodology	10
	3.3.1 Media Polarity Effect	10
	3.3.2 Silane Concentration Effect	10
	3.3.3 Procedure	11
	3.3.4 Sample Preparation for the Analysis of Chemisorbed and Physisorbed Silanes	12
	3.3.5 Sample Characterization	13
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	
	4.1 FTIR Analysis	14
	4.2 Media Polarity Effect	17
	4.2.1 Chemisorbed Silane in Polar and Nonpolar Media	18
	4.2.2 Physisorbed Silane in Polar and Nonpolar Media	20
	4.3 Silane Concentration Effect	23
	4.3.1 Chemisorption Analysis	23
	4.3.2 Physisorption Analysis	27
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	<b>29</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>30</b>
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>32</b>



**LIST OF TABLE**

<b>TABLE</b>		<b>PAGE</b>
3.1	Sample formulation for silane treatment as a function of silane concentration	11

**LIST OF FIGURES**

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
2.1	Chemical structure of natural rubber (cis-1,4-polyisoprene)	2
2.2	Improvement of rubber properties by vulcanization	3
2.3	Compatibility of inorganic filler and rubber matrix	4
2.4	Reaction of silane coupling agent	5
2.5	Structure of Si-69 and A189	6
3.1	Schematical reaction for sample preparation	12
4.1	FTIR spectra (a) untreated silica; (b) silane Si-69; (c) treated silica	15
4.2	Baseline correction of the C-H stretching band	16
4.3	Spectral curve fitting of the combination band (a) the obtained peak; (b) each peak component after curve fitting	17
4.1	Effect of media polarity on the relative amount of chemisorbed silane	18
4.5	Proposed model for silane treatment in polar (ethanol, isopropanol) and nonpolar media (dioxane, benzene, and hexane) systems	20
4.6	SEC chromatogram of the physisorbed silane (a) monomer; (b) dimer; (c) higher molecular weight species	21

<b>FIGURE</b>		<b>PAGE</b>
4.7	Relative physisorbed amount of silane as a function of silane concentration in various media	22
4.8	Silane concentration effect on the relative chemisorbed amount of silane in ethanol and hexane media systems	24
4.9	Proposed model for silane concentration effect in polar media	25
4.10	Proposed model for silane concentration effect in nonpolar media	25
4.11	Proposed model for saturation point of chemisorbed silane in polar and nonpolar media systems	27
4.12	Relative amount of physisorbed silane as a function of silane concentration in ethanol and hexane media systems	28