


การสลายตัวแบบโฟโตออกซิเดทีฟของยางธรรมชาติด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์



นางสาวจิตติมา ดีประเสริฐวงศ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN: 974-17-5370-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION OF NATURAL RUBBER BY  
TITANIUM DIOXIDE



Miss Jittima Deeprasertwong

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University


Academic Year 2003

ISBN: 974-17-5370-5

**Thesis Title** Photooxidative degradation of natural rubber by titanium dioxide  
**By** Miss Jittima Deeprasertwong  
**Field of Study** Petrochemistry and Polymer Science  
**Thesis Advisor** Vipavee P. Hoven, Ph.D.

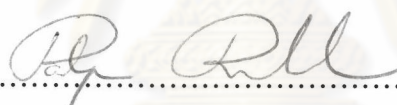
---

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

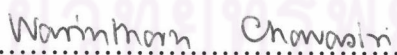
  
.....Dean of the Faculty of Science

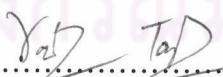
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

Thesis committee

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

  
.....Thesis Advisor  
(Vipavee P. Hoven, Ph.D.)

  
.....Member  
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

  
.....Member  
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

จิตติมา ดีประเสริฐวงศ์: การสลายตัวแบบโฟโตออกซิเดทีฟของยางธรรมชาติด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์ (PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION OF NATURAL RUBBER BY TITANIUM DIOXIDE) อาจารย์ที่ปรึกษา: ดร. วิภาวี ไฮเว่น; 65 หน้า. ISBN: 974-17-5370-5

งานวิจัยนี้ศึกษาการย่อยสลายแบบโฟโตออกซิเดทีฟของยางธรรมชาติที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ตและแสงแดด โดยติดตามการย่อยสลายของยางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านการวัลคาไนซ์ทั้งในภาวะที่เป็นสารละลายและของแข็งโดยการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลแบบเฉลี่ยโดยตัวเลขด้วยเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี และติดตามการย่อยสลายของยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์โดยการศึกษาสมบัติเชิงกล จากการศึกษาพบว่าสัดส่วนการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในภาวะสารละลายเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้น ในทางกลับกันการย่อยสลายของยางธรรมชาติในภาวะของแข็ง (ทั้งในรูปแบบที่ผ่านการวัลคาไนซ์และไม่ผ่านการวัลคาไนซ์) เป็นส่วนกลับกับปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปซึ่งแสดงให้เห็นว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ทำหน้าที่หลักเป็นตัวทำให้เสถียรแทนที่จะเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง ผู้วิจัยเชื่อว่าการรวมตัวกันของอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสงของมันมีค่าต่ำ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเอสอีเอ็มพบว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปในแผ่นยางธรรมชาติมีแนวโน้มในการเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-2 ไมโครเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่ใหญ่เพียงพอที่สามารถสะท้อนแสงยูวีได้ การปรากฏรอยแตกหักทั่วพื้นผิวของยางธรรมชาติทั้งที่มีและไม่มีไทเทเนียมไดออกไซด์บ่งชี้ว่าการย่อยสลายของยางธรรมชาติส่วนใหญ่ไม่ได้เกิดขึ้นเพียงแต่ที่ผิวรอยต่อระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์กับยางธรรมชาติเท่านั้น

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อนิสิต.....*จิตติมา ดีประเสริฐวงศ์*

ปีการศึกษา.....2546.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....*วิภาวี ไฮเว่น*



## 4473402123: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE  
KEYWORD: NATURAL RUBBER/ PHOTODEGRADATION / TITANIUM  
DIOXIDE / ULTRAVIOLET

JITTIMA DEEPRASERTWONG: PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION  
OF NATURAL RUBBER BY TITANIUM DIOXIDE. THESIS ADVISOR:  
VIPAVEE P. HOVEN, Ph.D.; 65 pp. ISBN: 974-17-5370-5

Photooxidative degradation of natural rubber by titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) under accelerated ultraviolet light and sunlight was investigated. Degradation of unvulcanized natural rubber both in solution phase and solid phase was determined by following number-average molecular weight using gel permeation chromatography. While the degradation of vulcanized natural rubber was determined as a function of mechanical properties. Extent of molecular weight reduction of natural rubber in solution phase was increased when the amount of titanium dioxide was increased. In contrast, the degradation of natural rubber in solid phase (both as vulcanized and unvulcanized form), was inversely proportional to the amount of  $\text{TiO}_2$  incorporated. This indicates that  $\text{TiO}_2$  plays a major role as a stabilizer instead of a photocatalytic agent. Agglomeration of  $\text{TiO}_2$  is believed to account for its poor photocatalytic activity. As demonstrated by SEM analysis,  $\text{TiO}_2$  filled in solid natural rubber tended to aggregate into particles having the diameter of 1-2  $\mu\text{m}$  which are large enough to reflect UV light. The appearance of fracture all over the surface of natural rubber sheets despite the presence of  $\text{TiO}_2$  after UV exposure suggested that the degradation of natural rubber in solid phase did not predominantly occur at the interface between  $\text{TiO}_2$  and natural rubber.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Jittima Deepsertwong  
Academic year 2003 Advisor's signature V.P. Hoven

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere thank to my advisor, Dr. Vipavee P. Hoven, for her encouragement, guidance, supervision and assistance towards the completion of this thesis. In addition, I am also grateful to the members of the thesis committee, Prof. Pattarapan Prasassarakich, Asst. Prof. Warinthorn Chavasiri, Asst. Prof. Varawut Tangpasuthadol for their comments, suggestions and time to read the thesis.

Special thanks go to Rubber Research Institute, Scientific and Technology, Research Equipment Centre, National Metal and Materials Technology Center, Chulalongkorn University and Dow Chemical Pacific Co., Ltd for the use of equipments and facilities.

Finally, I would like to specially thank my supervisors for their support, my mother, and my sister for their love, kindness and encouragement throughout my entire study.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS .....	xiv
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 REVIEW.....	4
2.1 Natural Rubber.....	4
2.2 Natural Rubber Composition.....	6
2.2.1 Dispersed Phase.....	6
2.2.2 Non-rubber Materials in the Serum.....	7
2.2.3 Adsorbed Non-rubber Materials.....	8
2.3 Prevulcanization of Natural Rubber (NR) Latex.....	9
2.3.1 Definition and Importance.....	9
2.3.2 Sulfur Prevulcanization.....	9
2.4 Vulcanization.....	10
2.4.1 Definition of Vulcanization.....	10
2.4.2 Effects of Vulcanization on Vulcanizate Properties.....	11
2.4.3 Sulfur Vulcanization.....	13

## CONTENTS (Continued)

	Page
2.5 Molecular Weight of Polymer.....	15
2.5.1 Molecular Weight Average.....	15
2.5.2 Molecular Weight Measurement.....	17
2.6 Degradation of Polymer.....	20
2.6.1 Random Chain Scission and Crosslinking.....	22
2.6.2 Degradation without Chain Scission.....	23
2.6.3 Oxidative Degradation.....	24
2.6.4 Photodegradation.....	25
2.6.4.1 Photo-oxidation.....	26
2.6.4.2 Sensitization by Pigments.....	27
2.7 Titanium (IV) oxide, titanium dioxide (TiO <sub>2</sub> ).....	28
2.8 Literature Review.....	31
 CHAPTER III : EXPERIMENTAL.....	 35
3.1 Materials.....	36
3.2 Equipments.....	37
3.3 Procedure.....	37
3.3.1 Purification and Determination of Gel Content of Natural Rubber.....	37
3.3.2 Oxidative Degradation of Natural Rubber Solution in the Presence of TiO <sub>2</sub> under Accelerated Condition.....	37
3.3.3 Oxidative Degradation of Unvulcanized Natural Rubber Sheet Filled with TiO <sub>2</sub> under Accelerated Condition.....	38
3.3.4 Molecular Weight Determination of Natural Rubber by Gel Permeation Chromatography.....	38
3.3.5 Preparation of Vulcanized Natural Rubber Sheet Filled with TiO <sub>2</sub> .....	38



## CONTENTS (Continued)

	Page
3.3.6 Mechanical Testing.....	39
CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION.....	41
4.1 Degradation of Rubber Solution in the Presence of TiO <sub>2</sub> ....	41
4.2 Oxidative Degradation of Natural Rubber Sheets containing TiO <sub>2</sub> .....	45
4.3 Oxidative Degradation of Vulcanized Natural Rubber Sheets containing TiO <sub>2</sub> .....	51
CHAPTER V : CONCLUSIONS AND SUGGESTION.....	56
REFERENCES.....	58
APPENDIX.....	61
VITAE.....	65

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Chemical structure of isoprene.....	5
2.2 Head-to-tail arrangement of polyisoprene.....	5
2.3 Cis-polyisoprene.....	6
2.4 The molecular weight distribution of NR latex rubber (LA-TZ)..	7
2.5 A diagrammatic representation of network structure of sulfur vulcanized rubber.....	10
2.6 Network formation after vulcanization.....	11
2.7 Mechanical properties as a function of the extent of vulcanization.....	12
2.8 General mechanism of accelerated sulfur vulcanization .....	14
2.9 Distribution of molecular weights in a typical polymer sample...	17
2.10 The size exclusion effect.....	18
2.11 An illustration of the modules that make up GPC instrumentation.....	19
2.12 Illustration of the GPC experiment.....	19
2.13 Structures of titanium dioxide (a) rutile, (b) anatase .....	30
3.1 Schematic of tensile specimen.....	39
4.1 Particle size distribution of titanium dioxide (TiO <sub>2</sub> ).....	42
4.2 % Reduction of number-average molecular weight of natural rubber solution after UV exposure for 5-150 min under accelerated condition, controlled NR solution (○), 0.5% TiO <sub>2</sub> (●), 10% TiO <sub>2</sub> (□), 20% TiO <sub>2</sub> (■), 100% TiO <sub>2</sub> (△).....	42

## LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
4.3 FT-IR spectra of (a) controlled natural rubber solution before UV exposure, (b) controlled natural rubber solution without TiO <sub>2</sub> and (c) natural rubber solution with TiO <sub>2</sub> after UV exposure for 30 min under accelerated condition .....	44
4.4 % Reduction of number-average molecular weight of natural rubber sheet as a function of time after UV exposure under accelerated condition, controlled NR sheet (○), 0.1% TiO <sub>2</sub> (●), 0.5% TiO <sub>2</sub> (□), 1% TiO <sub>2</sub> (■), 5% TiO <sub>2</sub> (△), 10% TiO <sub>2</sub> (▲).....	46
4.5 % Reduction of number-average molecular weight of natural rubber sheet as a function of TiO <sub>2</sub> after 12 h of UV exposure (○), 20 h of sunlight exposure (●).....	46
4.6 SEM micrographs of unvulcanized natural rubber sheets with and without TiO <sub>2</sub> before and after UV exposure under accelerated condition.....	47
4.7 Physical appearance of unvulcanized natural rubber sheets with and without TiO <sub>2</sub> before UV exposure.....	48
4.8 % Reduction of number-average molecular weight of natural rubber sheet containing TiO <sub>2</sub> (Riedel) or TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) after UV exposure under accelerated condition, controlled NR sheet (○), 0.5% TiO <sub>2</sub> (Riedel) (●), 0.5% TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) (□), 1% TiO <sub>2</sub> (Riedel) (■), 1% TiO <sub>2</sub> (Degussa P25) (△).....	49
4.9 Particle size distribution of (a) TiO <sub>2</sub> (Riedel) and (b) TiO <sub>2</sub> (Degussa P25).....	50
4.10 SEM micrographs of unvulcanized natural rubber sheets with (a) 0.5% w/w TiO <sub>2</sub> (Riedel) and (b) TiO <sub>2</sub> (Degussa P25).....	51

## LIST OF FIGURES (Continued)

Figure	Page
4.11 Tensile strength of vulcanized natural rubber sheet after exposed to UV under accelerated condition, controlled vulcanized NR (○), 0.5 % TiO <sub>2</sub> (●), 3% TiO <sub>2</sub> (□), 5% TiO <sub>2</sub> (■).....	52
4.12 Elongation at break of vulcanized natural rubber sheet after exposed to UV under accelerated condition, controlled vulcanized NR (○), 0.5 % TiO <sub>2</sub> (●), 3% TiO <sub>2</sub> (□), 5% TiO <sub>2</sub> (■)	53
4.13 SEM micrographs of vulcanized natural rubber sheets with and without TiO <sub>2</sub> before and after UV exposure under accelerated condition.....	54
4.14 ATR-IR spectra of (a) controlled vulcanized natural rubber sheet before UV exposure, (b) controlled vulcanized natural rubber sheet after 8 h UV exposure and (c) vulcanized natural rubber sheet with 0.5% w/w TiO <sub>2</sub> after 8 h UV exposure .....	55

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Types of preservation system used in centrifuged NR latex concentrate.....	5
2.2 Overall compositions in percentage by weight of lattices and total solids films.....	8
2.3 Bond dissociation energies of various single bonds.....	21
2.4 Wavelength of ultraviolet radiation at which various polymers have maximum sensitivity.....	26
2.5 Crystallographic properties of anatase, brookite and rutile.....	31
3.1 Formulation of sulfur pre-vulcanization.....	38
3.2 Dimension of dumbbell test pieces (type C) prepared for mechanical testing.....	40
3.3 The condition for tensile testing.....	40
A.1 Number-average molecular weight of natural rubber solution.....	61
A.2 Number-average molecular weight of unvulcanized natural rubber sheets containing 0-0.5% w/w TiO <sub>2</sub> .....	61
A.3 Number-average molecular weight of unvulcanized natural rubber sheets containing 1-10% w/w TiO <sub>2</sub> .....	62
A.4 Number-average molecular weight of unvulcanized natural rubber sheets as a function of TiO <sub>2</sub> after 12 h of UV exposure...	62
A.5 Number-average molecular weight of unvulcanized natural rubber sheets as a function of TiO <sub>2</sub> after 20 h of sunlight exposure.....	62
A.6 Tensile strength of vulcanized natural rubber sheets after UV exposure under accelerated condition.....	63
A.7 Elongation at break of vulcanized natural rubber sheets after UV exposure under accelerated condition.....	64

## LIST OF ABBREVIATIONS

ATR-IR	: Attenuated total reflectance infrared spectroscopy
FT-IR	: Fourier transform infrared spectrophotometer
GPC	: Gel permeation chromatography
HANR	: High-ammonia natural rubber latex
$\bar{M}_n$	: Number-average molecular weight
$\bar{M}_w$	: Weight-average molecular weight
$\bar{M}_v$	: Viscosity-average molecular weight
$\mu\text{m}$	: Micrometer
MWD	: Molecular weight distribution
NR	: Natural rubber
Phr	: Per hundred rubber
SEM	: Scanning electron microscopy
SEC	: Size exclusion chromatography
UV	: Ultraviolet
UVB	: Ultraviolet in the range of 290-315 $\text{cm}^{-1}$
ZDEC	: Zinc diethyl dithiocarbamate