

การย่อยสลายแบบควบคุมของยางธรรมชาติโดยอนุภาคขนาดไมครอน  
ที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์

นางสาวนริสา ณ ลำพูน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-1482-1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTROLLED DEGRADATION OF NATURAL RUBBER BY MICROPARTICLES  
CONTAINING TITANIUM DIOXIDE


Miss Narisa Na Lumpoon

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  
Faculty of Science  
Chulalongkorn University  
Academic Year 2001  
ISBN 974-03-1482-1

Thesis Title                      Controlled Degradation of Natural Rubber by Microparticles Containing  
Titanium Dioxide  
By                                      Miss Narisa Na Lumpoon  
Field of Study                      Petrochemistry and Polymer Science  
Thesis Advisor                      Vipavee P. Hoven, Ph.D.  
Thesis Co-advisor                      Professor Yasuyuki Tanaka, Ph.D.


---

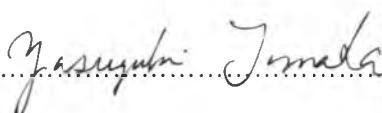
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

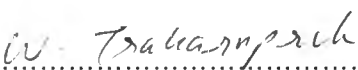
 ..... Duty Dean of Administrative Affairs  
(Associate Professor Pipat Karntiang, Ph.D.) Acting Dean, Faculty of Science

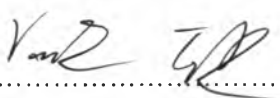
THESIS COMMITTEE

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

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

 ..... Thesis Co-advisor  
(Professor Yasuyuki Tanaka, Ph.D.)

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

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

นริสา ณ ลำพูน: การย่อยสลายแบบควบคุมของยางธรรมชาติโดยอนุภาคขนาดไมครอนที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์. (CONTROLLED DEGRADATION OF NATURAL RUBBER BY MICROPARTICLES CONTAINING TITANIUM DIOXIDE) อ.ที่ปรึกษา: ดร.วิภาวี ไชยเว่น, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ศ.ดร.ทานากะ ยาซุยุกิ: 56 หน้า. ISBN 974-03-1482-1

ยางธรรมชาติเป็นวัตถุดิบที่สำคัญของประเทศไทย ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากยางธรรมชาติเมื่อหมดอายุการใช้งานแล้วจะก่อให้เกิดปัญหาในการกำจัดเนื่องจากยางธรรมชาติไม่สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ การผลิตยางธรรมชาติที่สามารถย่อยสลายได้หรือสามารถควบคุมการย่อยสลายได้นับเป็นแนวทางที่น่าสนใจ ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการย่อยสลายของยางธรรมชาติโดยมีอนุภาคขนาดไมครอนที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเตรียมจากกระบวนการโคเอเซอร์ชันของเจลละติน – กัมอะราบิก โดยใช้ความเร็วรอบในการปั่น 14,000 รอบต่อนาที และใช้เทคนิคฟรีซดรายย้ง ในการทำอนุภาคให้แห้ง ทำการวิเคราะห์อนุภาคที่ได้ด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี พบว่าอนุภาคที่ได้มีเส้นผ่าศูนย์กลางขนาดประมาณ 30 ไมครอนจากการศึกษาการย่อยสลายของยางธรรมชาติที่มีอนุภาคขนาดไมครอนภายใต้รังสีอัลตราไวโอเล็ต และแสงแดด โดยการติดตามน้ำหนักโมเลกุล โดยใช้วิธีการหาความหนืดของสารละลาย พบว่าน้ำหนักโมเลกุลลดลงเมื่อเวลาในการสัมผัสรังสีอัลตราไวโอเล็ตและแสงแดดเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาผ่านไปนานมากพอน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปอนุภาคลดลงมากกว่ายางที่ผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์โดยตรง และน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในสภาวะที่มีน้ำลดลงมากกว่าสภาวะปกติ จากการวิเคราะห์หองค์ประกอบของยางธรรมชาติที่ถูกย่อยโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบพีคที่  $1700 - 1760 \text{ cm}^{-1}$  ที่เป็นหมู่คาร์บอนิล และจากการศึกษาการย่อยสลายของยางวัลคาไนซ์ภายใต้แสงแดดโดยการศึกษสมบัติเชิงกล พบว่าค่าต้านทานแรงดึงของยางที่มีไทเทเนียมไดออกไซด์ในรูปผงและอนุภาคลดลงเมื่อเวลาในการส่องสัมผัสแสงแดดเพิ่มขึ้นและในสภาวะที่มีน้ำ และเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของหมู่ฟังก์ชันบริเวณพื้นผิวของยางด้วยเทคนิคแอกเทนนูเอตโททัลรีเฟรกชันอินฟราเรด พบพีคที่  $1700 - 1760 \text{ cm}^{-1}$  แสดงว่ามีหมู่คาร์บอนิลอยู่บนพื้นผิวแสดงว่าเกิดการย่อยสลายของยาง

ภาควิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
ปีการศึกษา..... 2544

ลายมือชื่อนิสิต..... นริสา ณ ลำพูน  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... Ip. Haeven  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... Yasuyuki Tanaka

## 4272310723: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: Oxidative degradation / Natural rubber / Titanium dioxide

NARISA NA LUMPOON: CONTROLLED DEGRADATION OF NATURAL RUBBER BY  
TITANIUM DIOXIDE . THESIS ADVISOR: VIPAVEE P. HOVEN, THESIS COADVISOR:  
PROFESSOR YASUYUKI TANAKA. pp.56 ISBN 974-03-1482-1

Natural rubber is an important raw material of Thailand. Natural rubber waste becomes the most important problem since it cannot be naturally degraded after used in environment. Producing natural rubber that is degradable or its degradation can be controlled is an attractive method to reduce problem due to natural rubber waste. In this research we studied oxidative degradation of natural rubber by incorporating microparticles containing titanium dioxide. Microparticles were prepared by gelatin–gum arabic coacervation. The emulsion was homogenized at 14,000 rpm. After being recovered, microparticles were dried by freeze–drying method. Size of the microparticles were 30  $\mu\text{m}$  in diameter as analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Degradation of natural rubber under accelerated ultraviolet light and sunlight was studied by following viscosity–average molecular weight of natural rubber. Molecular weight of natural rubber decreased when the time of UV and sunlight exposure increased. When the time was increased, molecular weight of natural rubber<sup>1</sup> having titanium dioxide microparticles decreased more rapidly than the one having titanium dioxide powder. In the presence of water molecular weight of natural rubber decreased more than the normal condition. Degraded natural rubber was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR). IR spectra showed peak in 1700 – 1760  $\text{cm}^{-1}$  region as an indication of carbonyl group. Degradation of vulcanized natural rubber under sunlight was monitored by mechanical property determination. Tensile strength of natural rubber containing titanium dioxide powder and microparticles decreased when the time of sunlight exposure increased and in the presence of water. The surface of degraded natural rubber was characterized by attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR). IR spectra exhibited peaks in the region of 1700 – 1760  $\text{cm}^{-1}$  indicating the existence of carbonyl group at the surface after natural rubber was degraded.

Department Petrochemistry and polymer science

Student's signature.....*Narisa Na L*.....

Field of study Petrochemistry and polymer science

Advisor's signature.....*Vp. Hoven*.....

Academic year.....2001.....

Co-advisor's signature.....*Yasuyuki Tanaka*.....



## ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express her sincere thank to her advisor, Dr.Vipavee P. Hoven, and her co-advisor, Professor Yasuyuki Tanaka, Ph.D. for encouraging guidance, supervision and assistance towards the completion of the thesis. In addition, the author is also grateful to Professor Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, and Dr.Varawut Tangpasuthadol, for serving as the chairman and the members of thesis committee.

She is very grateful to Chemistry Department, Chulalongkorn University and the Program of Petrochemistry and Polymer Sciences, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the use of the equipments, facilities and financial support.

Special thank is due to Scientific and Technology Research Equipment Centre, Chulalongkorn University for the use of the equipments.

Finally, she wishes to express her deepest gratitude to her parents for their financial and moral support, otherwise she could not have completed this work.

# CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
ABBREVIATIONS.....	xiii
<b>CHAPTER 1: INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objectives .....	2
1.2 Scopes .....	2
<b>CHAPTER 2: THEORY AND LITERATURE REVIEWS.....</b>	<b>3</b>
2.1 Natural Rubber.....	3
2.2 Molecular Weight of Polymer.....	5
2.2.1 Molecular weight average.....	6
Number – average molecular weight.....	6
Weight – average molecular weight.....	6
Viscosity – average molecular weight.....	7
2.2.2 Viscosity – average molecular weight determination.....	8
2.3 Degradation of Polymer.....	10
2.3.1 Random chain scission and cross - linking.....	11
2.3.2 Degradation without chain scission.....	12
2.3.3 Oxidative degradation.....	13
2.3.4 Photodegradation.....	14
2.4 Titanium (IV) oxide, titanium dioxide.....	16

	PAGE
2.5 Microcapsule.....	17
2.5.1 Microencapsulation utilizing phase separation from an aqueous solution system.....	18
2.5.2 Gelatin.....	18
2.5.3 Gum arabic.....	19
2.6 Literature review.....	20
<b>CHAPTER 3: EXPERIMENTAL .....</b>	<b>22</b>
3.1 Materials.....	22
3.2 Instruments.....	23
3.3 Procedure.....	24
3.3.1 Purification and determination of gel content of natural rubber.....	24
3.3.2 Molecular weight determination of natural rubber by solution viscosity.....	24
3.3.3 Oxidative degradation of natural rubber in the presence of TiO <sub>2</sub> powder under accelerated condition.....	24
3.3.4 Preparation of microparticles containing TiO <sub>2</sub> powder.....	25
3.3.5 Oxidative degradation of rubber sheet containing TiO <sub>2</sub> powder and TiO <sub>2</sub> microparticles.....	25
3.3.6 Preparation of vulcanized rubber sheets.....	26
3.3.7 Mechanical testing.....	26
<b>CHAPTER 4: RESULTS AND DISCUSSION.....</b>	<b>28</b>
4.1 Preparation of Microparticles Containing Titanium Dioxide Powder.....	28
4.2 Oxidative Degradation of Natural Rubber.....	30
4.2.1 The degradation of rubber solution in the presence of TiO <sub>2</sub> powder under accelerated condition.....	31



## CONTENTS (continued)

ix

	PAGE
4.2.2 Oxidative degradation of natural rubber sheets containing TiO <sub>2</sub> powder and TiO <sub>2</sub> microparticles.....	35
4.2.3 Mechanical properties of natural rubber.....	39
4.2.4 Morphologies of vulcanized rubber sheets before and after sunlight exposure.....	43
 CHAPTER 5: CONCLUSION AND SUGGESTION.....	 45
REFERENCES.....	46
 APPENDICE.....	 49
Appendix A.....	50
 VITA.....	 56

## LIST OF TABLES

x

TABLE		PAGE
2.1	The composition of fresh latex.....	3
2.2	Bond dissociation energies of various single bonds.....	10
2.3	Wavelength of ultraviolet radiation at which various polymers have maximum sensitivity.....	15
2.4	Crystallographic properties of anatase, brookite and rutile.....	16
2.5	Amino acids obtained by complete hydrolysis of gelatin.....	19
3.1	Dimension of dumbbell test pieces prepared for mechanical testing.....	27
3.2	The condition for tensile testing.....	27
4.1	The degradation of natural rubber sheets in the presence of water.....	37
4.2	The degradation of vulcanized natural rubber sheets in the presence of water after exposure to sunlight for 15 days.....	43
A.1	Specific viscosity of natural rubber solution.....	51
A.2	Viscosity-average molecular weight of natural rubber after UV exposure for 15 -120 min.....	52
A.3	Viscosity-average molecular weight of natural rubber + TiO <sub>2</sub> powder after UV exposure for 60 min.....	52
A.4	Viscosity-average molecular weight of rubber sheets after UV exposure for 60 -150 min.....	52
A.5	Viscosity-average molecular weight of rubber sheets + TiO <sub>2</sub> powder after UV exposure for 120 min.....	53
A.6	Viscosity-average molecular weight of rubber sheets + TiO <sub>2</sub> microparticles after UV exposure for 120 min.....	53
A.7	Viscosity-average molecular weight of rubber sheets after exposed to sunlight for 1-4 days.....	53
A.8	Tensile strength of vulcanized rubber after exposed to sunlight for 15 days..	54
A.9	Elongation at break of vulcanized rubber after exposed to sunlight for 15 days.....	55

## LIST OF FIGURES

Figure	PAGE
2.1 Chemical structure of isoprene .....	4
2.2 Head – to – tail arrangement of polyisoprene.....	4
2.3 Cis - polyisoprene.....	5
2.4 Distribution of molecular weights in a typical polymer sample.....	7
2.5 Capillary viscometers commonly used for measurement of polymer solution viscosities.....	8
2.6 Simplified general scheme of polymer oxidation.....	13
2.7 Epoxidation process.....	14
2.8 Products from oxirane.....	14
2.9 Structure of titanium dioxide.....	17
3.1 Schematic of tensile specimen.....	26
4.1 SEM micrograph of an agglomerated microparticle containing TiO <sub>2</sub> obtained after freeze-drying (x 5,000).....	29
4.2 SEM micrograph of an agglomerated microparticle containing TiO <sub>2</sub> obtained after freeze-drying (x 15,000).....	29
4.3 EDX of microparticles.....	30
4.4 X-ray diffractogram of titanium dioxide.....	32
4.5 Viscosity-average molecular weight of natural rubber after UV exposure for 15 – 120 min under accelerated condition.....	32
4.6 Viscosity-average molecular weight of natural rubber containing TiO <sub>2</sub> powder as a function of TiO <sub>2</sub> quantity after UV exposure for 60 min.....	33
4.7 FT-IR spectrum of controlled natural rubber solution.....	33
4.8 FT-IR spectrum of natural rubber solution after UV exposure for 120 min under accelerated condition.....	34
4.9 FT-IR spectrum of natural rubber solution with TiO <sub>2</sub> powder after UV exposure for 120 min under accelerated condition.....	34

## LIST OF FIGURES(continued)

Figure	PAGE
4.10 Viscosity-average molecular weight of natural rubber sheet containing TiO <sub>2</sub> microparticles after exposed to UV light under accelerated condition for 120 min.....	36
4.12 Viscosity-average molecular weight of natural rubber sheets after exposed to UV light for 120 min.....	37
4.13 Viscosity-average molecular weight of natural rubber sheets after exposed to sunlight for 1 – 4 days.....	38
4.14 Tensile strength of vulcanized natural rubber after exposed to sunlight for 5 - 15 days.....	40
4.15 ATR-IR spectrum of controlled vulcanized rubber sheet.....	40
4.16 ATR-IR spectrum of controlled vulcanized rubber sheet after exposed to sunlight for 15 days.....	41
4.17 ATR-IR spectrum of vulcanized rubber sheet containing 1%w/w TiO <sub>2</sub> powder after exposed to sunlight for 15 days.....	41
4.18 ATR-IR spectrum of vulcanized rubber sheet containing 1%w/w TiO <sub>2</sub> particles after exposed to sunlight for 15 day.....	42
4.19 Micrographs of vulcanized rubber sheets before and after sunlight exposure.....	44
A.1 Intrinsic viscosity of natural rubber solution.....	51

## ABBREVIATIONS

ATR-IR	:	Attenuated Total Reflection Infrared Spectrophotometer
°C	:	Degree Celsius
EDX	:	Electron Dispersive X-ray
eV	:	Electron volt
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spectrophotometer
HANR	:	High Ammonia natural rubber
μm	:	Micrometer
min.	:	Minute
ml.	:	Milliliter
mm.	:	Millimeter
nm.	:	Nanometer
rpm	:	Rounds per minute
SEM	:	Scanning Electron Microscopy
UV	:	Ultraviolet