

**SURFACTANT BILAYER ADSORPTION AND MPS ADMICELLAR
POLYMERIZATION ON NATURAL RUBBER LATEX PARTICLES**

Salinla Sriyapai

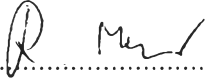
A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole
2013


Thesis Title: Surfactant Bilayer Adsorption and MPS Admicellar
Polymerization on Natural Rubber Latex Particles
By: Salinla Sriyapai
Program: Polymer Science
Thesis Advisor : Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

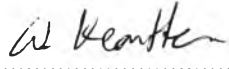
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of
Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)


.....
(Prof. Sumaeth Chavadej)


.....
(Asst. Prof. Wirunya Keawwattana)

ABSTRACT

5472033063: Polymer Science Program

Salinla Sriyapai: Surfactant Bilayer Adsorption and MPS Admicellar Polymerization on Natural Rubber Latex Particles.

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 120 pp.

Keywords: Admicellar polymerization/ Adsorption isotherm/ Natural rubber

The adsorption isotherms of four surfactants (CPC, DBSA, C7BzO and NP30) were considered. From the results revealed that the adsorption isotherms of CPC, DBSA and C7BzO presented the forming of bilayer adsorption which appropriated to use in admicellar polymerization while NP30 revealed the forming of monolayer adsorption for all NR content. Moreover the substrate content, the surfactant chain length, the head group size and the pH of solution affected the amount of surfactant adsorption on the NR particles. The polymethacryloxypropyltrimethoxysilane coated on NR particles at 5 %w/v of NR via admicellar polymerization using CPC and DBSA as a reaction template were characterized by particle size analyzer, FT-IR, TGA, FE-SEM, EDX and TEM. The results from particle size analyzer revealed that the size of PMPS-ad-NR was increased with MPS content. FT-IR spectrum of PMPS-ad-NR exposed the combination of characteristic peaks of NR and PMPS. Furthermore, the peak intensities disposed to be stronger when the MPS concentration increased. The PMPS-ad-NR decomposition curves presented the single transition like one single component of NR. When PMPS content was increased, the tail of the transition was shifted to end at higher temperature together with significant residue content. From FE-SEM and EDX, the synthesized products demonstrated the full coverage of PMPS over NR particles and exhibited the uniform dispersion of Si all over the samples. From TEM exposed that the core NR was fully coated by PMPS.

บทคัดย่อ

สลิลา ศรียาภย์: การดูดซับแบบสองชั้นของสารลดแรงตึงผิวและกระบวนการแอตไมเซลลาโพลิเมอร์ไรเซชันของเอ็มพีเอสบนอนุภาคของยางธรรมชาติ (Surfactant Bilayer Adsorption and MPS Admicellar Polymerization on Natural Rubber Latex Particles)
 อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. รัตนาวรรณ มกรพันธุ์ 120 หน้า

การศึกษาแอตซอบชั้นไอโซเทอมของสารลดแรงตึงผิว (CPC, DBSA, C7BzO และ NP30) บนอนุภาคของยางธรรมชาติ ผลการศึกษาพบว่า สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก CPC, ชนิดประจุลบ DBSA และ C7BzO ชนิดประจุบวกและลบ สามารถเกิดการดูดซับแบบสองชั้น ซึ่งเหมาะสมที่จะนำไปใช้ในกระบวนการแอตไมเซลลาโพลิเมอร์ไรเซชัน ในขณะที่ NP30 สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุเกิดเฉพาะการดูดซับแบบชั้นเดียวบนอนุภาคของยางธรรมชาติ และปริมาณการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวบนอนุภาคยางเป็นผลจากอิทธิพลของ ปริมาณของยางธรรมชาติ ความยาวหางและขนาดหัวของสารลดแรงตึงผิว รวมทั้งค่าพีเอชของระบบ ฟิล์มบางของพอลิเมอร์ชนิดพอลิเมทาคราลอกซีไตรเมทอกซีไซเลน เคลือบบนอนุภาคของยางธรรมชาติจากกระบวนการแอตไมเซลลาโพลิเมอร์ไรเซชัน โดยใช้ชั้นของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวก CPC และชนิดประจุลบ DBSA เป็นตัวช่วย ในการตรวจสอบความสมบูรณ์ของฟิล์มของพอลิเมอร์ที่เคลือบบนอนุภาคยางธรรมชาติ ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ขนาด พบว่าขนาดของอนุภาคยางที่ถูกเคลือบมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น จากนั้นใช้เทคนิคการดูดกลืนแสงรังสีอินฟราเรดแบบฟูเรียทรานสฟอร์มเพื่อยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์ จากสเปกตรัมพบว่าเกิดการรวมกันระหว่างอนุภาคของยางธรรมชาติและพอลิเมทาคราลอกซีไตรเมทอกซีไซเลนและความเข้มของสเปกตรัมเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น การทดสอบคุณสมบัติการทนต่ออุณหภูมิของเม็ดยางที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวแล้วพบว่า การสลายตัวของเม็ดยางที่ถูกเคลือบผิวค่าใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ และปริมาณของขี้เถ้าจากการสลายตัวเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณมอนอเมอร์เพิ่มขึ้น จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราดและการวิเคราะห์ปริมาณธาตุซิลิกอน พบว่าเม็ดยางถูกพอลิเมทาคราลอกซีไตรเมทอกซีไซเลนเคลือบไว้โดยรอบและพบการกระจายตัวของธาตุซิลิกอนอยู่อย่างสม่ำเสมอ เมื่อทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่านพบว่าพอลิเมทาคราลอกซีไตรเมทอกซีไซเลนเคลือบบนผิวของเม็ดยางธรรมชาติอย่างสมบูรณ์

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals:

First of all, the author would like to gratefully give special thanks to her advisor Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for her constructive criticism, very useful suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research work. She also appreciates the efforts of her research committees, Prof. Sumaeth Chavadej and Asst. Prof. Wirunya Keawwattana for their proof-reading of this thesis book.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Finally, the author would like to take her opportunity to thank all of her friends and the staffs at this college for their friendly assistance, creative suggestions, and a strong encouragement. Also, her family is an important source of her inspiration, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love, understanding, and encouragement during this pursuit.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	 3
2.1 Natural Rubber Latex	3
2.2 Surfactant	7
2.3 Surafctant Adsorption	8
2.4 Admicellar Polymerization Technique	12
 III EXPERIMENTAL	 22
3.1 Materials	22
3.2 Equipments	23
3.3 Methodology	23
 IV SURFACTANT BILAYER ADSORPTION	 29
4.1 Abstract	29
4.2 Introduction	30
4.3 Experimental	31
4.4 Results and discussion	34

CHAPTER	PAGE
4.5 Conclusions	44
4.6 Acknowledgement	45
4.7 References	45
V MPS ADMICELLAR POLYMERIZATION ON NATURAL RUBBER LATEX PARTICLES USING CATIONIC SURFACTANT	49
5.1 Abstract	49
5.2 Introduction	50
5.3 Experimental	50
5.4 Results and discussion	52
5.5 Conclusions	57
5.6 Acknowledgement	58
5.7 References	58
VI MPS ADMICELLAR POLYMERIZATION ON NATURAL RUBBER LATEX PARTICLES USING ANIONIC SURFACTANT	61
6.1 Abstract	61
6.2 Introduction	62
6.3 Experimental	63
6.4 Results and discussion	64
6.5 Conclusions	69
6.6 Acknowledgement	70
6.7 References	70
VII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	73
REFERENCES	75

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	79
Appendix A Data of Particle Size Distribution	79
Appendix B Calibration Curve of Surfactant Solution	83
Appendix C Adsorption Isotherms of Surfactant Solution	87
Appendix D Example of Calibration for Surfactant Adsorption Isotherms	108
Appendix E Calibration of Percent Weight Polymethacryloxypropyltrimethoxysilane (PMPS) in Admicellar Modified Natural Rubber	110
Appendix F Data of Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	112
Appendix G Data of Thermogravimetric Analysis	113
Appendix H Appearance of Admicelled PMPS-NR	114
Appendix I The surface tension of surfactants	115
CURRICULUM VITAE	119

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE	
2.1	Typical composition of <i>Hevea</i> Latex	4
2.2	Different types of rubber in Thailand, 2004	6
2.3	Composition of fresh latex and dry rubbers	6
4.1	Parameters to be measured for adsorption isotherms	31
5.1	Parameters to be measured for admicellar polymerization	51
6.1	Parameters to be measured for admicellar polymerization	63
C1	Adsorption isotherm on 5 %w/v of natural rubber latex particles of CPC at pH 8	87
C2	Adsorption isotherm on 10 %w/v of natural rubber latex particles of CPC at pH 8	88
C3	Adsorption isotherm on 20 %w/v of natural rubber latex particles of CPC at pH 8	89
C4	Adsorption isotherm on 5 %w/v of natural rubber latex particles of DBSA at pH 3	90
C5	Adsorption isotherm on 10 %w/v of natural rubber latex particles of DBSA at pH 3	91
C6	Adsorption isotherm on 20 %w/v of natural rubber latex particles of DBSA at pH 3	92
C7	Adsorption isotherm on 5 %w/v of natural rubber latex particles of C7BzO at pH 3	93
C8	Adsorption isotherm on 10 %w/v of natural rubber latex particles of C7BzO at pH 3	94
C9	Adsorption isotherm on 20 %w/v of natural rubber latex particles of C7BzO at pH 3	95

TABLE	PAGE
C10 Adsorption isotherm on 5 %w/v of natural rubber latex particles of C7BzO at pH 8	96
C11 Adsorption isotherm on 10 %w/v of natural rubber latex particles of C7BzO at pH 8	97
C12 Adsorption isotherm on 20 %w/v of natural rubber latex particles of C7BzO at pH 8	98
C13 Adsorption isotherm on 5 %w/v of natural rubber latex particles of NP30 at pH 3	99
C14 Adsorption isotherm on 10 %w/v of natural rubber latex particles of NP30 at pH 3	100
C15 Adsorption isotherm on 20 %w/v of natural rubber latex particles of NP30 at pH 3	101
C16 Adsorption isotherm on 5 %w/v of natural rubber latex particles of NP30 at pH 3.9	102
C17 Adsorption isotherm on 10 %w/v of natural rubber latex particles of NP30 at pH 3.9	103
C18 Adsorption isotherm on 20 %w/v of natural rubber latex particles of NP30 at pH 3.9	104
C19 Adsorption isotherm on 5 %w/v of natural rubber latex particles of NP30 at pH 8	105
C20 Adsorption isotherm on 10 %w/v of natural rubber latex particles of NP30 at pH 8	106
C21 Adsorption isotherm on 20 %w/v of natural rubber latex particles of NP30 at pH 8	107
E1 wt% of PMPS in admicelled PMPS-NR with different concentration of MPS monomer using cationic surfactant	111
E2 wt% of PMPS in admicelled PMPS-NR with different concentration of MPS monomer using anionic surfactant	111

TABLE	PAGE
F1 FT-IR peak assignments for the IR absorption band	112
G1 The degradation temperature of the admicelled rubbers using cationic surfactant	113
G2 The degradation temperature of the admicelled rubbers using anionic surfactant	113
I1 The surface tension of CPC solution at various concentrations	115
I2 The surface tension of DBSA solution at various concentrations	116
I3 The surface tension of C7BzO solution at various concentrations	117
I4 The surface tension of NP30 solution at various concentrations	118

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
2.1	Structure formula of cis-1,4-polyisoprene in natural rubber.	3
2.2	Structure of the NR latex particles.	5
2.3	Structure of surfactant.	8
2.4	Surfactant aggregates.	9
2.5	The point of zero charge on natural rubber surface.	10
2.6	Typical adsorption isotherm of surfactants on a solid surface.	12
2.7	Admicellar polymerization technique.	14
4.1	Adsorption isotherms of CPC at various NR concentrations.	35
4.2	Adsorption isotherms of DBSA at various NR concentrations.	37
4.3	Adsorption isotherms of C7BzO, pH 3 at various NR concentrations.	38
4.4	Adsorption isotherms of C7BzO, pH 8 at various NR concentrations.	40
4.5	Adsorption isotherms of NP30, pH 3 at various NR concentrations.	41
4.6	Adsorption isotherms of NP30, pH 3.9 at various NR concentrations.	43
4.7	Adsorption isotherms of NP30, pH 8 at various NR concentrations.	44
5.1	FT-IR spectra of NR and PMPS-ad-NR at different MPS concentration.	53
5.2	TGA results of NR, PMPS and PMPS-ad-NR at different MPS concentration.	55

FIGURE	PAGE
5.3 The SEM micrographs of (a) PMPS-ad-NR 50 mM, (b) PMPS-ad-NR 100 mM and (c) PMPS-ad-NR 200 mM.	56
5.4 The EDX (Si) micrographs of (a) PMPS-ad-NR 50 mM, (b) PMPS-ad-NR 100 mM and (c) PMPS-ad-NR 200 mM.	56
5.5 The TEM micrographs of (a) NR, (b) PMPS-ad-NR 50 mM, (b) PMPS-ad-NR 100 mM and (c) PMPS-ad-NR 200 mM.	57
6.1 FT-IR spectra of NR and PMPS-ad-NR at different MPS concentration.	65
6.2 TGA results of NR, PMPS and PMPS-ad-NR at different MPS concentration.	66
6.3 The SEM micrographs of (a) PMPS-ad-NR 50 mM, (b) PMPS-ad-NR 100 mM and (c) PMPS-ad-NR 200 mM.	67
6.4 The EDX (Si) micrographs of (a) PMPS-ad-NR 50 mM, (b) PMPS-ad-NR 100 mM and (c) PMPS-ad-NR 200 mM.	68
6.5 The TEM micrographs of (a) NR, (b) PMPS-ad-NR 50 mM, (b) PMPS-ad-NR 100 mM and (c) PMPS-ad-NR 200 mM.	69
A1 Histogram showing the particle size distribution by volume of the natural rubber latex.	79
A2 Histogram showing the particle size distribution by volume of PMPS-ad-NR 50 mM MPS using cationic surfactant.	79
A3 Histogram showing the particle size distribution by volume of PMPS-ad-NR 100 mM MPS using cationic surfactant.	80
A4 Histogram showing the particle size distribution by volume of PMPS-ad-NR 200 mM MPS using cationic surfactant.	80
A5 Histogram showing the particle size distribution by volume of PMPS-ad-NR 50 mM MPS using anionic surfactant.	81
A6 Histogram showing the particle size distribution by volume of PMPS-ad-NR 100 mM MPS using anionic surfactant.	81

FIGURE		PAGE
A7	Histogram showing the particle size distribution by volume of PMPS-ad-NR 200 mM MPS using anionic surfactant.	82
B1	Calibration curve of CPC solution at pH 8.	83
B2	Calibration curve of DBSA solution at pH 3.	83
B3	Calibration curve of NP30 solution at pH 3.	84
B4	Calibration curve of NP30 solution at pH 3.9.	84
B5	Calibration curve of NP30 solution at pH 8.	85
B6	Calibration curve of C7BzO solution at pH 3.	85
B7	Calibration curve of C7BzO solution at pH 8.	86
H1	Appearance of admicelled PMPS-NR with different concentration of MPS monomer using cationic surfactant.	114
H2	Appearance of admicelled PMPS-NR with different concentration of MPS monomer using anionic surfactant.	114
I1	The surface tension of CPC solution at various concentrations.	115
I2	The surface tension of DBSA solution at various concentrations.	116
I3	The surface tension of C7BzO solution at various concentrations.	117
I4	The surface tension of NP30 solution at various concentrations.	118