

**COMPARISON OF RUBBER REINFORCEMENT USING
VARIOUS SURFACE MODIFIED SILICAS**

Ms. Nisachon Chinpan

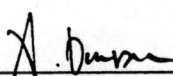
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirments
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College
Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan. The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University
1996
ISBN 974-634-138-3

124 S.A. 2546

I 17684080

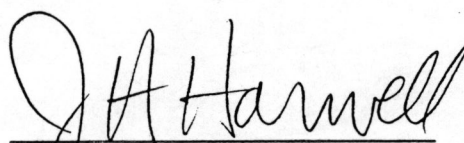
Thesis Title: Comparison of Rubber Reinforcement Using Various
Surface Modified Silicas
By: Ms. Nisachon Chinpan
Program: Petrochemical Technology Program
Thesis Advisors: Prof. Jeffrey H. Harwell
Dr. Shooshat Baramee
Dr. Nuchanat Na-Ranong

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn
University, in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of
Science.

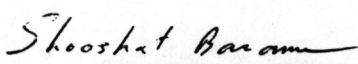


Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

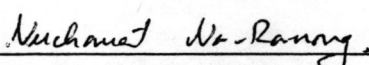
Thesis Committee



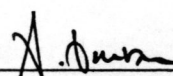
(Prof. Jeffrey H. Harwell)



(Dr. Shooshat Baramee)



(Dr. Nuchanat Na-Ranong)



(Prof. Somchai Osuwan)

ABSTRACT

941007 . : MAJOR PETROCHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS : RUBBER REINFORCEMENT/ SURFACE MODIFICATION

NISACHON CHINPAN : COMPARISON OF RUBBER

REINFORCEMENT USING VARIOUS SURFACE MODIFIED SILICAS.

THESIS ADVISORS : PROF. JEFFREY H. HARWELL. DR. SHOOSHAT

BARAMEE AND DR. NUCHANAT NA-RANONG, 59 pp. ISBN 974-634-138-3

To improve the performance of natural rubber compounds using silica as a reinforcing filler, the silica surface was modified by a four-step process to form an ultrathin film on the solid substrate to produce silica modified with styrene-isoprene copolymers.

The reinforcement of a model natural rubber compound was compared for five surface modified silicas, differing in the amount of co-monomer charged to the reactor. The comparative study of compound physical properties showed that the amount of copolymer charge can significantly affect reinforced rubber compound properties. The modified silica having a reactor charge of 20 grams of copolymer per kg of silica produced the greatest improvement in the largest number of properties. This modified silica afforded the maximum in many of the rubber reinforcing properties, including tensile strength, tear strength and resilience, and gave the minimum in compound cure time, compression set and abrasion loss.

The effect of percent-modified-silica in the rubber compound was also investigated. The results showed that when a reinforcing silica is added to rubber, some tests show a monotonic decrease in desirable properties, others show a monotonic increase in desirable properties, while still others show a maximum or a minimum with loading.

บทคัดย่อ

นิสาชล ชินพันธ์ : เปรียบเทียบผลการปรับสภาพผิวซิลิกาชนิดต่างๆที่มีต่อสมบัติของยาง (COMPARISON OF RUBBER REINFORCEMENT USING VARIOUS SURFACE MODIFIED SILICAS) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. เจฟฟรีย์ เอช ฮาร์เวลล์ (PROF. JEFFREY H. HARWELL), ดร. ชูชาติ บารมี และ ดร. นุชนาฏ วัฒนอง, 59 หน้า ISBN 974-634-138-3

เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่เสริมแรง ซิลิกาจะได้รับการปรับสภาพผิวเพื่อให้เกิด co-polymer บนผิวของซิลิกา ในงานวิจัยนี้ซิลิกาได้รับการปรับสภาพผิวด้วยพอลิเมอร์ styrene-isoprene

การเปรียบเทียบการเสริมแรงยางธรรมชาติด้วยซิลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวชนิดต่างๆ โดยการทดสอบสมบัติทางกายภาพของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกา 5 ชนิดที่มีปริมาณของพอลิเมอร์ styrene-isoprene บนผิวของซิลิกาต่างกัน ปรากฏผลอย่างเด่นชัดว่า ปริมาณของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการปรับสภาพผิวมีผลต่อสมบัติทางกายภาพของยาง ซิลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวโดยใช้จำนวนพอลิเมอร์ 20 กรัมต่อซิลิกา 1 กิโลกรัมจะให้ผลในการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของยางเช่น สมบัติด้าน tensile, ความแข็งแรงต่อการฉีกขาด (tear strength), การกระดอน (resilience), การลดการอยู่ตัวเมื่อถูกอัด (compression set), ความต้านทานต่อการสึก (abrasion loss), และอัตราเร็วในการสุกของยาง (cure time) ได้ดีกว่าซิลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวชนิดอื่นๆ

จากนั้น ทำการศึกษาผลของปริมาณซิลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวในยางต่อสมบัติทางกายภาพของยาง โดยทำการทดสอบสมบัติทางกายภาพของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกาที่มีจำนวนแตกต่างกัน เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวในยาง สมบัติทางกายภาพของยางบางชนิด เช่น การกระดอน (resilience) จะลดลง ในขณะที่สมบัติทางด้าน modulus, ความแข็งแรงต่อการฉีกขาด (tear strength), ความแข็ง (hardness), และการลดการอยู่ตัวเมื่อถูกอัด (compression set) จะเพิ่มขึ้น

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my deep appreciation to the following individuals and organizations:

To Professor Jeffrey H. Harwell, my advisor, for his valuable guidance, encouragement and support throughout my work. His expertise is something that I admire and appreciate. I am very proud of having him as an advisor.

To Dr. Shooshat Baramée, my co-advisor, for his helpful advice, support and for providing all necessary things during my graduate research and education.

To Dr. Nuchanat Na-Ranong, my co-advisor at the Rubber-Based Industry Research and Development Center, Rubber Research Institute of Thailand, for all her valuable advice and discussions on the concept of rubber testing used in this work. Without her constant advice, direction and professional aid, this thesis would never have been completed.

To Dr. John H. O' Haver, the University of Oklahoma, for his help to start the experiment and for his assistance and helpful discussions on the work, and the proof reading of my thesis. Also I am thankful to him and his wife, Kevie, for the days and nights in Oklahoma that I will never forget.

To PPG-Siam Silica Co., Ltd., for providing all silica and information which led to the more detailed investigations of this work.

To Boonyarach Kitiyanan, for his assistance to start the experiment and helpful advice on the work.

To Valeeporn Thammathanukul, for providing some of the important references.

To all staff at Rubber-Based Industry Research and Development Center, Rubber Research Institute of Thailand, for their help on rubber testing and on TGA and FTIR analysis.

To The National Research Council of Thailand (NRCT), for their financial support in the form of research grants.

To The University Development Linkages Project (USAID-UDLP), for the financial support which allowed me to go to the USA to work on this thesis.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
Table of Contents	vii
List of Tables	ix
List of Figures	x
I INTRODUCTION	1
II BACKGROUND	
2.1 Micelle Formation	3
2.2 Solubilization	4
2.3 Surfactant Adsorption	4
2.4 Adsolubilization	8
2.5 Thin Films	9
2.6 Admicellar Polymerized Thin Film Formation	11
III EXPERIMENTAL SECTION	
3.1 Materials	15
3.2 Experimental Procedures	15
3.2.1 Surface Modification Procedure	15
3.2.2 Testing Procedures	17

CHAPTER		PAGE
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
4.1	Surface Characterization and Polymer Analysis	20
4.2	Rubber Compound Testing	47
4.2.1	Effect of the amount of comonomer loading on the silica surface	47
4.2.2	Effect of percent silica loading on model rubber compound	49
V	CONCLUSIONS	53
	REFERENCES	55

LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
3.1 Silica Properties Testing	18
3.2 Rubber Compound Formula	19
3.3 Rubber Compound Test Methods	19
4.1 Silica Physical Properties	21
4.2 Rubber Compound Physical Properties	48
4.3 Rubber Compound Physical Properties after Aging	49
4.4 Rubber Compound Physical Properties	51
4.5 Rubber Compound Physical Properties after Aging	52

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
2.1 A Typical Adsorption Isotherm for an Ionic Surfactant on an Oppositely Charged Substrate.	6
2.2 Ultra-Thin Film Formation.	12
4.1 Transmission electron micrographs of unmodified silica, Hi-Sil [®] 255, at 73,000X Magnification.	22
4.2 Transmission electron micrographs of modified silica, SI-1, at 73,000X Magnification.	23
4.3 Transmission electron micrographs of modified silica, SI-2, at 73,000X Magnification.	24
4.4 Transmission electron micrographs of modified silica, SI-3, at 73,000X Magnification.	25
4.5 Transmission electron micrographs of modified silica, SI-4, at 73,000X Magnification.	26
4.6 Transmission electron micrographs of modified silica, SI-5, at 73,000X Magnification.	27
4.7 Scanning electron micrographs of unmodified silica, Hi-Sil [®] 255, A. at 350X Magnification, B. at 2,000X Magnification, C. at 7,500X Magnification.	28
4.8 Scanning electron micrographs of modified silica, SI-1, A. at 350X Magnification, B. at 2,000X Magnification, C. at 7,500X Magnification.	29
4.9 Scanning electron micrographs of modified silica, SI-2, A. at 350X Magnification, B. at 2,000X Magnification, C. at 7,500X Magnification.	30

FIGURES	PAGE
4.10 Scanning electron micrographs of modified silica, SI-3, A. at 350X Magnification, B. at 2,000X Magnification, C. at 7,500X Magnification.	31
4.11 Scanning electron micrographs of modified silica, SI-4, A. at 350X Magnification, B. at 2,000X Magnification, C. at 7,500X Magnification.	32
4.12 Scanning electron micrographs of modified silica, SI-5, A. at 350X Magnification, B. at 2,000X Magnification, C. at 7,500X Magnification.	33
4.13 FTIR spectra of SI-1, A. Extracted material, B. Silica before extraction, C. Silica after extraction.	35
4.14 FTIR spectra of SI-2, A. Extracted material, B. Silica before extraction, C. Silica after extraction.	36
4.15 FTIR spectra of SI-3, A. Extracted material, B. Silica before extraction, C. Silica after extraction.	37
4.16 FTIR spectra of SI-4, A. Extracted material, B. Silica before extraction, C. Silica after extraction.	38
4.17 FTIR spectra of SI-5, A. Extracted material, B. Silica before extraction, C. Silica after extraction.	39
4.18 TGA of unmodified Silica, Hi-Sil [®] 255.	40
4.19 TGA of modified Silica, SI-1, A. Silica before extraction, B. Silica after extraction.	41
4.20 TGA of modified Silica, SI-2, A. Silica before extraction, B. Silica after extraction.	42
4.21 TGA of modified Silica, SI-3, A. Silica before extraction, B. Silica after extraction.	43

FIGURES	PAGE
4.22 TGA of modified Silica, SI-4, A. Silica before extraction, B. Silica after extraction.	44
4.23 TGA of modified Silica, SI-5, A. Silica before extraction, B. Silica after extraction.	45
4.24 The amount of polymer versus copolymer charge.	46