RHEOLOGICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER MODIFIED BY ADMICELLAR POLYMERIZATION OF STYRENE

Saman Isahoh

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 Pétrol
2007

502001

Thesis Title:	Rheological and Physical Properties of Natural Rubber Modified by Admicellar Polymerization of Styrene
By:	Saman Isahoh
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.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

R. Magaraph

(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

Nantaya Yanumet.

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

.....

(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

ABSTRACT

4872019063: Polymer Science Program
Saman Isahoh: Rheological and Physical Properties of Natural Rubber Modified by Admicellar Polymerization of Styrene.
Thesis Advisor: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 82 pp.

Keywords: Admicellar polymerization/Natural rubber/Polystyrene

Admicellar polymerization is a fine-coating technique to form ultrathin polymer films on the charged surface of another polymer that could possibly improve its mechanical properties. According to this technique, the thin polystyrene (PS) film covers each natural rubber (NR) particle by using bilayers of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a reaction template for the admicellar polymerization of PS-NR by varying styrene concentrations from 50 to 300 mM and using a ratio of styrene to initiator at 1:0.04. The confirmation of synthesizing admicelled PS-NR was investigated by FTIR. The TGA curves revealed that the thermal property of the admicelled PS-NR was improved when a higher styrene concentration was used. The cure rate and the minimum torque of admicelled PS-NR with any styrene concentration were lower than that of NR, but the maximum torque was vice versa. In the physical properties study, the cured admicelled PS-NR with 300 mM-styrene has the highest tensile strength, modulus and hardness but lowest elongation at break. The rheological behavior of the admicelled PS-NR, using a Capillary Rheometer, indicated better processability after blending and mixing with 50 wt.% NR and 30 phr silica, respectively.

บทคัดย่อ

สมาน อิสาเฮาะ : สมบัติการไหลและสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอ็ดไมเซลล์ของสไตรีน (Rheological and Physical Properties of Natural Rubber Modified by Admicellar Polymerization of Styrene) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 82 หน้า

แอ็ดไมเซลล่าพอลิเมอร์ไรเซชั่นเป็นเทคนิคการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิเมอร์เคลือบบนผิวอนุภาคของอีกพอลิเมอร์หนึ่ง เนื่องด้วยเทคนิคนี้เอง อนุภาคของยางธรรมชาติจะถูกสารลดแรงตึงผิวประจุบวกชนิด CTAB ที่ก่อตัวเป็นชั้น โดยสไตรีนมอนอเมอร์จะถูกดูดซึมเข้าไประหว่างชั้นของสารลดแรงตึงผิว แล้วเกิดปฏิกิริยาเป็นฟิล์มบางของพอลิสไตรีนขึ้น ในการทดลองนี้ได้ศึกษาถึงสมบัติการไหลและสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบแอ็ดไมเซลล์ของสไตรีน ที่มีจำนวนโมลความเข้มข้นของมอนอเมอร์สไตรีนแปรผันจาก 50 ถึง 300 mM ในสภาวะการทำปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสไตรีนต่อสารริเริ่มปฏิกิริยาที่ 1:0.04 ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR ยืนยันถึงการสังเคราะห์ได้จริงด้วยเทคนิคนี้ อีกทั้งการวิเคราะห์ด้วย TGA พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวของยางธรรมชาติสังเคราะห์ที่ได้ จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของมอนอเมอร์สไตรีนที่ใช้ในการสังเคราะห์ จากการทดสอบการวัลคาไนซ์ พบว่าอัตราการทำให้ยางสุกและค่าทอร์คต่ำสุดของยางธรรมชาติสังเคราะห์ที่ใช้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์สไตรีนแตกต่างกันให้ค่าที่ต่ำกว่ายางธรรมชาติ แต่ให้ผลกลับกันสำหรับค่าทอร์คสูงสุด จากการทดสอบความทนทานต่อแรงดึง พบว่ายางธรรมชาติสังเคราะห์ที่ผ่านการอบสุกแล้วและใช้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์สไตรีนที่ 300 mM มีค่าความทนทานต่อแรงดึง ค่ามอดุลัสและค่าความแข็งสูงที่สุด แต่มีค่าระยะยืดที่จุดขาดน้อยที่สุด นอกจากนี้พฤติกรรมการไหลของยางธรรมชาติสังเคราะห์ที่วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Capillary Rheometer แสดงถึงความสามารถในการแปรรูปที่ดีขึ้นของยางธรรมชาติสังเคราะห์เมื่อนำมาผสมกับยางธรรมชาติ 50 % โดยน้ำหนัก หรือสารตัวเติมชนิด ซิลิกาที่ 30 phr.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work is funded by National Research Council of Thailand. The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand; and Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Research Unit.

He would like to give special thanks to his advisors, Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan for her suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research work. And also appreciates the efforts of his research committees, Assoc. Prof. Nantaya Yanumet and Asst. Prof. Manit Nithitanakul for their proof-reading of this thesis book.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank all of his PPC friends and staffs at this college for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and strong encouragement. Also, the author is greatly indebted to his parents and his family for their support, love and understanding.

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		x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Surfactant	3
	2.2 Ionic Surfactant Adsorption	4
	2.3 Technique of Admicellar Polymerization	6
	2.4 Polymer Rheology	12
III	**EXPERIMENTAL**	17
	3.1 Materials	17
	3.2 Equipment	17
	3.3 Methodology	19
	3.3.1 Preparation of Admicelled PS-NR	19
	3.3.2 Characterizations of Admicelled PS-NR	20
	3.3.3 Testing of Admicelled PS-NR	20
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	24
	4.1 Appearance of Admicelled PS-NR	24
	4.2 Characterizations of Admicelled PS-NR	24
	4.2.1 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	24

CHAPTER **PAGE**

4.2.2 Thermogravimetric Analysis 26

4.3 Rheological Properties 28

4.3.1 Rheological Behavior of Admicelled PS-NR Using Circular Die 28

4.3.2 Rheological Behavior of Admicelled PS-NR Using Slit Die 45

4.4 Physical Properties 49

4.4.1 Crosslink Density 49

4.4.2 Tensile Testing 50

4.4.3 Hardness 53

4.4.4 Cure Characteristics 54

4.4.5 Torque of Mixing 58

4.4.6 Ozone Resistance 58

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 60

REFERENCES 61

APPENDICES 64

Appendix A Calculation of Percent Weight Polystyrene in Admicelled PS-NR 64

Appendix B Data of Protein Content Measurement 65

Appendix C Data of Molecular Weight Measurement 66

Appendix D Chemicals Amount used for Synthesis of Admicelled PS-NR 67

Appendix E Data of Rheology 68

Appendix F Data of Crosslink Density 75

Appendix G Data of Tensile Testing 76

Appendix H Data of Hardness 81

PAGE

CURRICULUM VITAE 82

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Chemical ingredients used in admicelled PS-NR	21
4.1	Decomposition temperatures of admicelled PS-NR	27
4.2	Cure characteristics of admicelled PS-NR	56
4.3	Ozone resistance of cured admicelled PS-NR without antiozonant	59

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Molecular structure of a surfactant	4
2.2	The point of zero charge on natural rubber surface	5
2.3	Typical adsorption isotherm of surfactants on a solid surface	6
2.4	Schematic of admicellar formation	7
2.5	Schematic of monomer adsolubilization	7
2.6	Schematic of polymer formation	7
2.7	Schematic of washing or solvent removal	8
2.8	Rheological parameters acting as a link between molecular structure and processing behavior	13
2.9	Typical viscosity curve of a polyolefin with indication of the shear rate regions of different conversion techniques	13
2.10	Capillary rheology of PP/EPDM-blends (200°C) based on a PP-homopolymer	14
3.1	Polymerization reactor (Büchiglasuster BEP280) and accessories	19
4.1	The appearance of admicelled PS-NR with various styrene concentrations	24
4.2	Infrared spectra of admicelled PS-NR compared with pure PS and NR	25
4.3	TGA results of admicelled PS-NR, pure PS and NR	27
4.4	DTG results of admicelled PS-NR, pure PS and NR	28
4.5	Logarithmic plots of apparent shear stress versus apparent shear rate for admicelled PS-NR with 50 mM and 100 mM-styrene at different temperature	29
4.6	Logarithmic plots of apparent shear viscosity versus apparent shear rate for admicelled PS-NR with 50 mM and 100 mM-styrene at different temperature	31
4.7	Logarithmic plots of apparent shear stress and apparent shear viscosity versus apparent shear rate for admicelled PS-NR using L/D ratio of 0.5	33

FIGURE **PAGE**

4.8 Logarithmic plots of apparent shear stress and apparent shear viscosity versus apparent shear rate for admicelled PS-NR using L/D ratio of 5 34

4.9 Logarithmic plots of apparent shear stress and apparent shear viscosity versus apparent shear rate for admicelled PS-NR using L/D ratio of 20 35

4.10 Plots of die swell versus shear rate for admicelled PS-NR using L/D ratio of 0.5 37

4.11 Plots of die swell versus shear rate for admicelled PS-NR using L/D ratio of 5 38

4.12 Plots of die swell versus shear rate for admicelled PS-NR using L/D ratio of 20 39

4.13 Logarithmic plots of apparent shear stress versus apparent shear rate for 50/50 NR/admicelled PS-NR blends at 150°C (L/D = 7.5) 41

4.14 Logarithmic plots of apparent shear viscosity versus apparent shear rate for 50/50 NR/admicelled PS-NR blends at 150°C (L/D =7.5) 41

4.15 Plots of die swell versus apparent shear rate for 50/50 NR/admicelled PS-NR blends at 150°C (L/D = 7.5) 42

4.16 Logarithmic plots of apparent shear stress versus apparent shear rate for 30 phr-silica filled admicelled PS-NR at 150°C (L/D = 7.5) 43

4.17 Logarithmic plots of apparent shear viscosity versus apparent shear rate for 30-phr silica filled admicelled PS-NR at 150°C (L/D = 7.5) 44

4.18 Plots of die swell versus apparent shear rate for 30-phr silica filled admicelled PS-NR at 150°C (L/D = 7.5) 44

FIGURE **PAGE**

4.19 Logarithmic plots of real shear stress versus real shear rate for 50/50 NR/admicelled PS-NR blends using slit die at 150°C 46

4.20 Logarithmic plots of real shear viscosity versus real shear rate for 50/50 NR/admicelled PS-NR blends using slit die at 150°C 46

4.21 Logarithmic plots of real shear stress versus real shear rate for 30 phr-silica filled admicelled PS-NR using slit die at 150°C 47

4.22 Logarithmic plots of real shear viscosity versus real shear rate for 30 phr-silica filled admicelled PS-NR using slit die at 150°C 47

4.23 Extrudates appearance of admicelled PS-NR samples extruded by slit die (1 mm thickness and 10 mm width) at shear rates of 10, 100 and 600 s^{-1} 48

4.24 Average molecular weight between the network crosslinks (M_c) of cured admicelled PS-NR samples swelled in toluene solvent 50

4.25 Tensile strength of admicelled PS-NR samples 51

4.26 Elongation at break of admicelled PS-NR samples 52

4.27 Young's modulus (at break) of admicelled PS-NR samples 53

4.28 Hardness of admicelled PS-NR samples 54

4.29 Cure curves in conventional system of admicelled PS-NR with various styrene monomer concentrations 55

4.30 Torque of mixing for admicelled PS-NR compounds 56

4.31 Torque of mixing for NR blended admicelled PS-NR 57

4.32 Torque of mixing for NR blended admicelled PS-NR 57