

ผลของสารคู่ควบไซเลนต่อการเสริมแรงด้วยอินซิทูซีลิกาของยางธรรมชาติ

โดยปฎิภริยาไซล-เจดในน้ำยาง



นางสาว นันทิดา นิยมพานิช

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-53-1341-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF SILANE COUPLING AGENT ON *IN SITU* SILICA
REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER
BY SOL-GEL REACTION IN LATEX



Miss Nantida Niyompanich

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 2004
ISBN 974-53-1341-6

นันทิดา นิยมพานิช: ผลของสารคู่ควบไซเลนต่อการเสริมแรงด้วยอินซิทูซิลิกาของยางธรรมชาติโดยปฏิกิริยาซิล-เจลในน้ำยาง. (EFFECTS OF SILANE COUPLING AGENT ON *IN SITU* SILICA REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER BY SOL-GEL REACTION IN LATEX) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม: ศาสตราจารย์ ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์; 65 หน้า.

ISBN 974-53-1341-6

ซิลิกาที่มีการปรับปรุงพื้นผิวได้จากกระบวนการซิล-เจลของเทระเอทอกซีไซเลน (TEOS) ซึ่งเป็นตัวเหนียวทำให้เกิดซิลิกาภายในเมทริกซ์ของยาง โดยมีบิส-(3-ไทรเอทอกซีไซلیلโพรพิล) เทระซัลไฟด์ (TESPT) ซึ่งเป็นสารคู่ควบไซเลน กระบวนการซิล-เจลในน้ำยางธรรมชาติเข้มข้น เกิดได้สมบูรณ์โดยใช้เวลา 7 วันที่อุณหภูมิ 50 °ซ. อนุภาคซิลิกาที่เกิดขึ้นมีการกระจายตัวอย่างทั่วถึงในเมทริกซ์ของยาง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับเล็กกว่าไมโครเมตร การศึกษาอิทธิพลของปริมาณ TEOS, TESPT และแอมโมเนียต่อสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตนั้นกระทำโดยใช้การออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลสองระดับ ซึ่งพบว่าปริมาณของ TEOS และ TESPT มีอิทธิพลต่อเทนไซล์มอดุลัสที่ 300 เปอร์เซนต์การยืด ค่าการทนแรงฉีกขาด และค่าความแข็ง โดยไม่มีความจำเป็นต้องเติมแอมโมเนียเพิ่มในน้ำยางธรรมชาติซึ่งมีอยู่แล้วร้อยละ 0.7 นอกจากนี้ TESPT ใช้ในการเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาซัลเฟอร์วัลคาไนเซชัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิติต นันทิดา นิยมพานิช

ปีการศึกษา 2547 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

4572340823: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: NATURAL RUBBER/ TETRAETHOXYSILANE/ SILICA/ SOL-GEL PROCESS/ BIS-(3-TRIETHOXYSILYLPROPYL)TETRASULFIDE

NANTIDA NIYOMPANICH: EFFECTS OF SILANE COUPLING AGENT ON *IN SITU* SILICA REINFORCEMENT OF NATURAL RUBBER BY SOL-GEL REACTION IN LATEX. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. VARAWUT TANGPASUTHADOL, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR: PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D.; 65 pp. ISBN: 974-53-1341-6

Modified silica was generated in NR matrix by a sol-gel process of tetraethoxysilane (TEOS) as a silica precursor in the presence of bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT) as a coupling agent. The sol-gel process carried out in the concentrated NR latex, which was completed within 7 days at 50°C. The silica particles were well dispersed in the NR matrix and the particle diameter was in a submicron range. The influences of the amount of TEOS, TESPT and ammonia on the mechanical properties of the composites were investigated by a statistical analysis of the 'two-level factorial design' experiment. It was found that its tensile modulus at 300% elongation, tear strength and hardness were affected by the TEOS and TESPT content. There was no need to add more ammonia to the concentrated NR latex which contained 0.7% NH₃. Moreover, the use of TESPT in the process increased the rate of sulfur vulcanization.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Nantida Niyompanich
 Academic year 2004 Advisor's signature Asst. Prof. Varawut Tangpasuthadol
 Co-advisor's signature Prof. Suda Kiatkamjornwong

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express gratitude to my advisor, Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol and my co-advisor, Professor Suda Kiatkamjornwong for their invaluable suggestion, guidance and kindness throughout the course of this work.

I am sincerely grateful to Professor Pattarapan Prasassarakich; Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk and Dr. Amarawan Intasiri for their invaluable comments and suggestions as serving as the committee members.

I am also thankful for the research financial supports from Research Team Aid (RTA) Grant, Thailand Research Fund [Professor Suda Kiatkamjornwong] and Thai Government Research Fund [The Bureau of the Budget of the Prime Minister]. I would like to thank JJ-Degussa (Thailand) Co., Ltd. for material supplies. I appreciate the technical assistance by the staff from the Rubber Research Institute of Thailand (RRIT), National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and from Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC), Chulalongkorn University. My special thankfulness is to Dr. Pasaree Laokijcharoen, and the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for their assistances with cryogenic microtome.

Moreover, I appreciate comments, helping, and warm friendship from all members of Varawut and Vipavee groups in Organic Synthesis Research Unit.

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my family for their love, encouragement and support throughout my entire study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiii
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Statement of Problems.....	1
1.2 Objective.....	2
1.3 Scope of the Investigation.....	3
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Natural rubber.....	4
2.1.1 Natural Rubber Latex.....	4
2.1.2 Concentrated Natural Rubber Latex.....	5
2.2 Fillers.....	7
2.2.1 Filler Properties.....	7
2.2.2 Reinforcement Concepts.....	9
2.2.3 Silica.....	10
2.3 Silane Coupling Agents.....	12
2.4 Vulcanization Tests.....	13
2.4.1 Description of Curing Parameters.....	13
2.4.2 Characterization of the Vulcanization Process.....	14
2.5 Mechanical Testing.....	16
2.5.1 Stress-Strain Tests.....	16

	Page
2.5.2 Tear Tests.....	17
2.5.3 Hardness.....	18
2.5.4 Dynamic Mechanical Tests.....	19
2.6 Sol-Gel Process.....	19
2.7 Experimental Design- 2^k Factorial Design.....	20
2.8 Literature Reviews.....	23
 CHAPTER III EXPERIMENTALS.....	 27
3.1 Materials.....	27
3.2 Procedures.....	27
3.2.1 <i>In situ</i> Generation of the Silica in NR Matrix.....	27
3.2.2 Preparation of NR-Silica Vulcanizates.....	28
3.2.3 Measurement of Mechanical Properties.....	28
3.2.4 Determination of Silica Content.....	29
3.2.5 Determination of the Crosslink Density.....	30
3.2.6 Microscopic Analysis.....	30
3.2.7 NMR Analysis of Silica-Rubber Composites.....	30
3.2.8 The Design of Two-Level Factorial Experiments.....	31
3.2.9 Q-Test for Rejection of Outliers.....	32
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	 34
4.1 Optimization of Gelation Time for the Sol-gel Process of Silanes in Latex.....	34
4.1.1 % Conversion of TEOS to Silica.....	34
4.1.2 Distribution and Size of <i>In situ</i> generated Silica in the NR matrix.....	35
4.1.3 Cure Characteristics of NR-Silica Compounds.....	36
4.1.4 Swelling of the NR-Silica Composites.....	37
4.1.5 Mechanical properties of the NR-Silica Composites.....	38

	Page
4.2 Experimental Design for Study on the Influential Factors on the Mechanical Properties of NR-Silica Composites.....	39
4.2.1 Silica Content and %Conversion of TEOS to Silica.....	39
4.2.2 Factors that Influence the Mechanical Properties.....	40
4.3 Effects of TESPT Content on the Properties of NR-Silica Composites.....	43
4.3.1 Morphology and Distribution of Silica in the Composites.....	43
4.3.2 The Size of Silica Particle in the Composites.....	43
4.3.3 Cure Characteristics of NR-Silica Composites.....	44
4.3.4 Solid-State ²⁹ Si NMR.....	45
4.3.5 Mechanical Properties of <i>In Situ</i> Silica-NR Vulcanizates...	46
4.4 Method of Adding the Coupling Agent (TESPT).....	48
CHAPTER V CONCLUSIONS AND FUTURE DIRECTION.....	51
5.1 Conclusions.....	51
5.2 Future Direction.....	52
REFERENCES.....	53
APPENDICES.....	57
APPENDIX A.....	58
APPENDIX B.....	63
VITAE.....	65

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 Cis-1,4-polyisoprene.....	5
2.2 Molecule slippage model of reinforcement mechanism.....	10
2.3 Typical silanol groups on silica.....	11
2.4 Oscillating disk rheometers.....	14
2.5 Type of cure curve. Left curve: cure to equilibrium torque. Middle curve: cure to a maximum torque with reversion. Right curve: cure to no equilibrium or maximum torque.....	15
2.6 Moving-die rheometers.....	16
2.7 a) Tensile stretching of a bar; b) Shear of a rectangular block.....	17
2.8 Types of tear specimens.....	18
2.9 Hydrolysis and condensation reactions of TEOS to form silica.....	20
4.1 SEM micrographs of NR-silica composites, without TESPT (a-c) and with 5 phr TESPT (d-f).....	35
4.2 SEM micrographs of NR-silica composites.....	43
4.3 TEM photographs of the NR-silica composites.....	44
4.4 ²⁹ Si CP/MAS NMR spectra of a) without TESPT and b) with TESPT....	46
4.5 Variation of the properties of silica-NR vulcanizates with TESPT content.....	47
4.6 SEM micrographs of NR-silica composites, 10 phr of TEOS (a-b) and 50 phr of TEOS (c-d).....	49

LIST OF TABLES

Table		page
2.1	Composition of fresh <i>Hevea</i> latex.....	5
2.2	Types of preservative system used in centrifuged NR latex concentrate..	6
2.3	ISO 2004 requirements for centrifuged and cream concentrate latex.....	7
2.4	The design matrix and different notation for the 2^3 design.....	21
2.5	The columns of contrast coefficients for the 2^3 design.....	22
3.1	Compound formulation.....	28
3.2	Factors and levels used in the experimental design.....	31
3.3	Q-test decision level at 90% confidence interval.....	33
4.1	Comparison between silica content and %conversion of TEOS to silica of NR vulcanizates with and without silica reinforcement.....	35
4.2	Comparison between cure characteristics of NR vulcanizates with and without silica reinforcement.....	36
4.3	Comparison between swelling ratio in toluene of NR vulcanizates with and without silica reinforcement.....	37
4.4	Comparison between mechanical properties of NR vulcanizates with and without silica reinforcement.....	38
4.5	Factor level for factorial designed experiments and silica content of the composites.....	39
4.6	The mechanical properties of the <i>in situ</i> silica-NR vulcanizates.....	40
4.7	Values of estimated effect for the 2^3 -factorial design of <i>in situ</i> silica- NR vulcanizates.....	41
4.8	Cure characteristics of <i>in situ</i> silica-NR vulcanizates.....	45
4.9	The silica content and %conversion of TEOS to silica of the sol-gel process in NR.....	49
4.10	Cure characteristics of NR-silica compounds.....	50
4.11	The swelling ratio and mechanical properties of the NR-silica composites.....	50

Table	Page
A-1 Estimated effect for 2 ³ factorial design on tensile modulus at 300 % elongation.....	59
A-2 Calculation of standard error of estimated effect.....	60
A-3 Estimated effect for 2 ³ factorial design on tears strength.....	60
A-4 Calculation of standard error of estimated effect.....	61
A-5 Estimated effect for 2 ³ factorial design on hardness.....	61
A-6 Calculation of standard error of estimated effect.....	62
B-1 The tensile modulus at 300 %elongation of NR-silica vulcanizates.....	63
B-2 The tear strength of NR-silica vulcanizates.....	63
B-3 The hardness of NR-silica vulcanizates.....	64
B-4 The swelling ratio of NR-silica vulcanizates.....	64



 ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

BR	: Butadiene rubber
°C	: Degrees Celsius
CP MAS NMR	: Cross-polarization magic angle spinning
DMA	: Dynamic mechanical analysis
ENR	: Epoxidized natural rubber
HA	: High ammonia
LA	: Low ammonia
MBTS	: Mercaptobenzothiazole disulfide
mm	: Millimeter
MPa	: Mega Pascal
γ -MPS	: γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane
N	: Newton
NBR	: Acrylonitrile-butadiene rubber
NR	: Natural rubber
phr	: Part per 100 grams of rubber
rpm	: Revolution per minute
SBR	: Styrene-butadiene rubber

SEM	: Scanning electron microscopy
TEM	: Transmission electron microscopy
TEOS	: Tetraethoxysilane
TESPT	: Bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide
TMTD	: Tetramethyl thiuram disulfide
ZnO	: Zinc oxide



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย