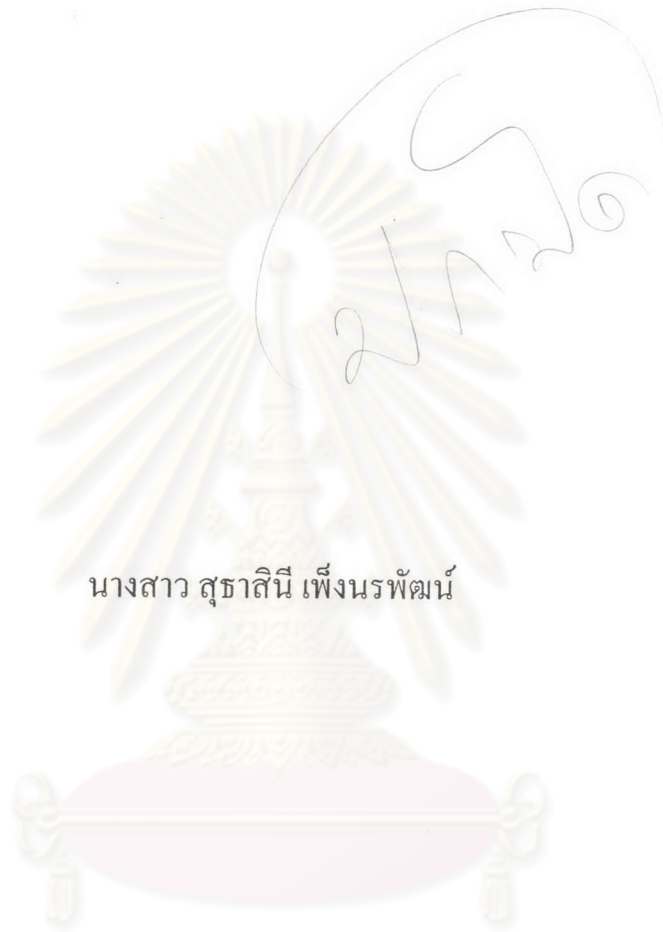


การเกิดโครงตาข่ายที่ผิวระหว่างสควอตินกับซิลิกาที่มีหมู่ไวนิล



นางสาว สุชาตินี เฟื่องนรพัฒน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์  
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-2480-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NETWORK FORMATION AT SQUALENE / VINYL-CONTAINING  
SILICA INTERFACES



Miss Suthasinee Pengnarapat

ศูนย์วิจัยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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 2002

ISBN 974-17-2480-2

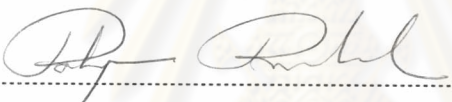
**Thesis Title** Network Formation at Squalene/Vinyl-Containing Silica Interfaces  
**By** Miss Suthasinee Pengnarapat  
**Field of Study** Petrochemistry and Polymer Science  
**Thesis Advisor** Vipavee P. Hoven, Ph.D.

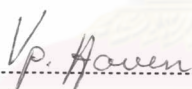
---


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

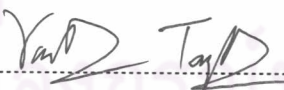
  
..... Dean of Faculty of Science  
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis committee

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

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

  
..... Member  
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

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

สุธาณี เพิ่งนรพัฒน์: การเกิดโครงข่ายที่ผิวระหว่างสควอลีนกับซิลิกาที่มีหมู่ไวนิล  
(NETWORK FORMATION AT SQUALENE/VINYL-CONTAINING SILICA  
INTERFACES อาจารย์ที่ปรึกษา: ดร. วิภาวี โสเว่น; 93 หน้า. ISBN 974-17-2480-2

งานวิจัยนี้รายงานทางเลือกหนึ่งในการสร้างโครงข่ายเชื่อมขวางระหว่างผิวรอยต่อของยางธรรมชาติและซิลิกา การศึกษาแบบจำลองเกี่ยวข้องกับการตัดแปรทางเคมีของพื้นผิวซิลิกอนออกไซด์ (แบบจำลองพื้นผิวเรียบของซิลิกา) ด้วยสารประกอบไซเลนซึ่งมีหมู่ไวนิลเป็นองค์ประกอบ ตามด้วยการทำปฏิกิริยากับสารประกอบสควอลีน (แบบจำลองของยางธรรมชาติ) จากการทดลองพบว่าพื้นผิวซิลิกอนออกไซด์ที่มีโมเลกุลชั้นเดียวของหมู่ไวนิลไดเมทิลไซลิลและไตรไวนิลไซลิลสามารถเกิดเป็นโครงข่ายที่รอยต่อระหว่างพื้นผิวกับสควอลีนในสภาวะที่ใช้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ไม่เกิดกับสควอลีนซึ่งเป็นอนุพันธ์อิ่มตัว จากการศึกษาเปรียบเทียบพบว่าโครงข่ายที่ผิวรอยต่อระหว่างพื้นผิวซิลิกอนออกไซด์และสควอลีนสามารถเกิดขึ้นได้เช่นกันในภาวะที่มีซัลเฟอร์ซึ่งเป็นสารที่นิยมใช้ในการเคียว นอกจากนี้การศึกษาแบบจำลองยังแสดงให้เห็นว่าสามารถควบคุมความหนาของโครงข่ายที่เกิดจากการเชื่อมขวางได้ด้วยการควบคุมภาวะในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ เวลา อุณหภูมิ และพบว่าความหนาและอัตราการเกิดการเชื่อมขวางไม่ได้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของหมู่ไวนิลบนพื้นผิวของซิลิกอนออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าผลจากการศึกษาพฤติกรรมในการเคียวและสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติเชิงประกอบที่มีการเติมซิลิกาซึ่งมีหมู่ไวนิลลงไปสอดคล้องเป็นอย่างดีกับการศึกษาแบบจำลอง ซึ่งเป็นหลักฐานแสดงให้เห็นว่าสามารถใช้ซิลิกาที่มีหมู่ไวนิลนี้เป็นตัวเลือกหนึ่งของสารเสริมแรงให้กับยางธรรมชาติได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ใช้ร่วมกับสารคู่ควบไซเลน เช่น บิส(ไตรเอทอกซิไซลิล)โพรพิลเทตราซิลไฟด์)

ศูนย์ถ่ายทอดวิชาการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร..... ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์..... ลายมือชื่อนิสิต..... สุธาณี..... เพิ่งนรพัฒน์  
สาขาวิชา..... ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ปีการศึกษา..... 2545..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... -



# # 4372412123: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: VINYL-CONTAINING SILANE REAGENT / NATURAL RUBBER  
/SILICA INTERFACES / CHEMICAL CROSSLINKING

SUTHASINEE PENGARAPAT: NETWORK FORMATION AT  
SQUALENE/VINYL-CONTAINING SILICA INTERFACES THESIS  
ADVISOR: VIPAVEE P.HOVEN, Ph.D. 93 pp. ISBN 974-17-2480-2

This work reports an alternative approach to forming crosslinked network at the “interphase” between natural rubber and silica. The model studies involved chemical modification of silicon oxide surface (a flat surface model for silica) by vinyl-containing silane reagents followed by a reaction with squalene (a natural rubber model). Silicon oxide surfaces containing a monolayer of vinyl dimethylsilyl and trivinylsilyl groups were capable of forming interfacial network with squalene as opposed to its saturated analog, squalane, when *p*-toluenesulfonic acid was used as a catalyst. A comparative study indicated that the crosslinked network can also be generated at vinyl-containing silicon oxide/squalene interface in the presence of a conventional sulfur curing agent. The model studies have demonstrated that the thickness of the crosslinked network can be primarily controlled by reaction time and temperature. The thickness and the rate of crosslinked network formation were independent of vinyl group density on silicon oxide surface. The results of curing behavior and mechanical properties of natural rubber composites filled with vinyl-containing silica agree well with the results of model studies. It is thus feasible to use vinyl-containing silica as an alternative reinforced filler for natural rubber, particularly when it was used in a combination with a silane coupling agent such as bis(triethoxy silyl propyl tetrasulfide).

Program Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Suthasinee  
Field of study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature V. P. Hoven  
Academic year 2002 Co-advisor's signature -

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my heartfelt gratitude and appreciation to my advisor, Dr. Vipavee P. Hoven, for her kind supervision, valuable guidance and generous encouragement throughout the course of this research. I am also sincerely grateful to the members of the thesis committee for their comments, suggestions and time to read the thesis.

Special thanks are extended to the National Synchrotron Research Center and the Electronics Research Center, National Metal and Material Technology Center for providing XPS and ellipsometry facilities, respectively. I would like to thank PPG-Siam Silica Co., Ltd, JJ-Degussa Co., Ltd. for material supplies and technical assistance. I appreciate the technical assistance by the staff from the Rubber Research Institute of Thailand and from Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University.

I would like to especially thank my colleagues in Dr. Hoven's and Dr. Tangpasuthadol's group for contributing their assistance, suggestions concerning experimental techniques and the encouragement during the period of this study.

Finally, I would like to express my deep gratitude to my family for their care, love, inspiration and endless encouragement throughout this entire study.

# CONTENTS

	Page
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
ABBREVIATIONS.....	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION	
1.1 Statement of Problems.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Scope of the Investigation.....	3
CHAPTER II THEORETICAL AND LITERATURE REVIEW	
2.1 Natural Rubber.....	5
2.1.1 The Chemical Formula of Natural Rubber.....	5
2.1.2 Composition of Natural Rubber.....	7
2.1.3 Physical Properties .....	8
2.1.4 Natural Rubber in Manufacturing.....	9
a. Smoke Sheet.....	10
b. Standard Thai Rubber.....	11
c. Lump and Scrap.....	11
2.2 Reinforcement of Natural Rubber.....	12
a. Reinforcement.....	12
b. Basic Factor Influencing Elastomer Reinforcement	13
c. The Reinforcement Mechanism.....	13
2.3 Descriptions of Curing Parameters.....	19
2.4 Cure Meters .....	20
2.4.1 Rheometer.....	21

2.4.2 Rotating Disk Viscometer.....	22
2.5 Test For Mechanical Properties.....	23
2.5.1 Stress-Strain Tests.....	23
2.5.2 Tear Test .....	24
2.5.3 Hardness.....	25
2.6 Surface Characterization.....	26
2.6.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS).....	28
2.6.2 Contact Angle.....	30
2.6.3 Ellipsometry.....	32
 CHAPTER III EXPERIMENT	
3.1 Material.....	32
3.2 Chemicals.....	33
3.3 Instrument and Apparatus.....	35
3.4 Experimental Section.....	35
3.4.1 Model Studies.....	35
3.4.1.1 Surface Treatment of Silicon Substrates.....	35
3.4.1.2 Reaction of Silicon Wafers with Vinyl-containing Silanes.....	35
3.4.1.3 Bromination of Vinyl-containing Silicon Surfaces...	36
3.4.1.4 Reactions of Vinyl-containing Silicon Surfaces with Squalane or Squalene using Catalysts.....	36
3.4.1.5 Reactions of Vinyl-containing Silicon Surfaces with Squalane or Squalene in the Presence of Curing Agents.....	36
3.4.1.6 Surface Characterization.....	37
3.4.2 Characterization of silica Particles.....	38
3.4.3 Determination of Curing Behavior and Mechanical Properties .....	39
3.4.3.1 Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets (ASTM D3182-89).....	40
3.4.3.2 Oscillating Disk Cure Meter (ASTM D2084-93)....	40



3.4.3.3 Mooney Viscometer(ASTM D1646-94).....	41
3.4.3.4 Tensile Stress-Strain Properties (ASTM D412).....	41
3.4.3.5 Tear Properties (ASTM D624-91).....	42
3.4.3.6 Hardness Properties (ASTM D 2240).....	43
3.4.4 Determination of Silica Distribution using SEM.....	44
 CHAPTER IV RESULT AND DICUSSION	
4.1 Model Studies .....	45
4.1.1 Preparation of Vinyl-containing Silicon Oxide Surfaces.....	45
4.1.2 Reaction of Vinyl-containing Surfaces with Squalene and Squalane.....	49
4.2 Natural Rubber Composites filled with Surface-treated Silica .....	58
4.2.1 Physical Properties of Surface-treated Silica.....	58
4.2.2 Curing Behavior & Mooney Viscosity.....	59
4.2.3 Mechanical Properties.....	62
4.3 Natural Rubber Composites Filled with VDMS-Si and Vulcanized in the Presence of Si-69.....	66
4.4 Determination of Silica Distribution in Natural Rubber Composites....	70
 CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION	
5.1 Conclusion.....	75
5.2 Suggestion.....	77
REFERENCES.....	79
APPENDICES.....	80
APPENDIX A.....	84
APPENDIX B.....	88
VITAE.....	93

## LIST OF TABLES

TABLE	Page
2.1 Typical composition of fresh <i>Hevea</i> latex.....	8
2.2 Some physical properties of natural rubber .....	9
2.3 International natural rubber type and grade specification.....	10
2.4 Processing materials of STR grade .....	12
3.1 Formulation of silica-filled natural rubber composites.....	39
4.1 Water and hexadecane contact angle data for silicon oxide surfaces after reaction with vinyltrimethylchlorosilane using varied reaction conditions .....	47
4.2 XPS atomic composition data for VDMS-Si and TVS-Si .....	49
4.3 XPS atomic composition of VDMS-Si surface before and after reaction with SqA or SqE .....	51
4.4 XPS atomic composition and layer thickness of VDMS-Si surfaces... before and after reaction with SqA or SqE .....	53
4.5 Physical properties of silica and surface treated silica .....	59
A-1 Water contact angle data and layer thickness of VDMS-Si.....	84
A-2 Water contact angle data and layer thickness of TVS-Si.....	85
A-3 The thickness of crosslinked layer at VDMS-Si/SqE interface as a function of <i>p</i> -TsOH using SqE 10% (mole/mole), at 40 °C for 6h....	85
A-4 The thickness of the crosslinked layer at VDMS-Si/SqE interface as a function of SqE using <i>p</i> - TsOH 5% (mole/mole) at 40°C for 6 h....	86

A-5 The thickness of VDMS-Si/SqE interface using <i>p</i> - TsOH 5% (mole/mole).....	86
A-6 The thickness of TVS-Si/SqE interface using <i>p</i> - TsOH 5% (mole/mole).....	87
A-7 The thickness of VDMS-Si/SqE and TVS-Si/SqE interfaces using sulfur 5% (mole/mole) at 150°C.....	87
B-1 Cure time (min) of natural rubber composites filled with silica.....	88
B-2 Scorch time (min) of natural rubber composites filled with silica...	88
B-3 Mooney viscosity (MV) of natural rubber composites filled with silica.....	88
B-4 Hardness (Shore A) of natural rubber composites filled with silica...	89
B-5 Tensile Strength (MPa) of natural rubber composites filled with silica.....	89
B-6 Tear Strength (N/mm) of natural rubber composites filled with silica	89
B-7 Tensile modulus (M100) of natural rubber composites filled with silica.....	89
B-8 Tensile modulus (M300) of natural rubber composites filled with silica.....	90
B-9 Elongation at break (%) of natural rubber composites filled with silica.....	90

## LIST OF FIGURES

FIGURE	Page
2.1 Isoprene unit .....	6
2.2 Presumed structure of natural rubber .....	7
2.3 Molecule slippage model of reinforcement mechanism .....	14
2.4 Structure: (a) Squalene (b) Squalane .....	18
2.5 Envelope of rheometer cure curve which attains an equilibrium torque.....	22
2.6 Mooney Chamber and rotor.....	23
2.7 a) Tensile stretching of bar; b) Shear of a rectangular block.....	24
2.8 Types of tear specimens.....	25
2.9 The sample/detector geometry of variable angle XPS.....	28
2.10 Contact angle geometry indicating the three-phase equilibrium....	29
2.11 Measurement of advancing/receding contact angles ( $\theta_A/\theta_R$ ).....	30
2.12 Schematic of the geometry of an ellipsometry experiment.....	31
3.1 Instrument set up of Ellipsometer.....	38
3.2 Schematic diagram of tensile test specimen (Type IV).....	42
3.3 Schematic diagram of tear test specimen (Die C).....	43
3.4 Schematic diagram of hardness (Shore A).....	44
4.1 Water contact angle data of silicon oxide surfaces after a reaction with vinyl dimethylchlorosilane as a function of reaction time : advancing contact angle (●); receding contact angle (○).....	48



4.2 Water contact angle data of silicon oxide surfaces after a reaction with trivinylchlorosilane as a function of reaction time.....	48
4.3 XPS spectra of VDMS-Si after a reaction with SqE in the presence of AIBN (a) C <sub>1s</sub> spectra (b) O <sub>1s</sub> spectra.....	52
4.4 The thickness of the crosslinked layer at VDMS-Si/SqE interface as a function of <i>p</i> -TsOH using SqE 10% (mole/mole), at 40 °C for 6h.....	55
4.5 The thickness of the crosslinked layer at VDMS-Si/SqE interface as a function of SqE using <i>p</i> - TsOH 5%(mole/mole)at 40°C for 6h	56
4.6 The thickness of the crosslinked layer at VDMS-Si/SqE interface as a function of time using <i>p</i> - TsOH 5% (mole/mole) .....	
4.7 The thickness of the crosslinked layer at VDMS-Si/SqE interface (●) and TVS-Si/SqE interface (○) using <i>p</i> - TsOH 5% (mole/mole) at 70°C.....	56
4.8 The thickness of the crosslinked layer at VDMS-Si/SqE interface (●) and TVS-Si/SqE interface (○) in the presence of sulfur and other additives at 150°C.....	57
4.9 Cure time ( <i>t</i> <sub>90</sub> ) of natural rubber composites filled with silica.....	
4.10 Scorch time of natural rubber composites filled with silica.....	61
4.11 Mooney viscosity of natural rubber composites filled with silica...	61
4.12 Tensile strength of natural rubber composites filled with silica.....	62
4.13 Tear strength of natural rubber composites filled with silica.....	64

4.14 Hardness of natural rubber composites filled with silica.....	65
4.15 Tensile modulus(M100) of natural rubber composites filled with silica.....	65
4.16 Cure time ( $t_{90}$ ) of rubber composites cured in the presence of Si-69.....	67
4.17 Scorch time of natural rubber composites cured in the presence of Si-69.....	67
4.18 Mooney viscosity of natural rubber composites cured in the presence of Si-69.....	68
4.19 Tensile strength of natural rubber composites cured in the presence of Si-69.....	68
4.20 Tear strength of natural rubber composites composites cured in the presence of Si-69.....	69
4.21 Hardness of natural rubber composites cured in the presence of Si-69.....	69
4.22 Tensile Modulus (M100) of natural rubber composites cured in the presence of Si-69.....	70
4.23 SEM micrographs (left) and mapping images of silica particle distribution (right) of a natural rubber composite without silica.....	72
4.24 SEM micrographs (left) and mapping images of silica particle distribution (right) of natural rubber composites containing (a) silica (b) silica mixed with Si-69.....	73
4.25 SEM micrographs (left) and mapping images of silica particle	

distribution (right) of natural rubber composites containing (a) VDMS-Si (b) TVS-Si.....	74
4.26 An elemental scan on the surface of a natural rubber composite without silica.....	75
4.27 An elemental scan on the surface of a natural rubber composite filled with 30 phr VDMS-Si.....	75
B-1 Elemental scan of natural rubber composites without silica.....	90
B-2 Elemental scan of natural rubber composites filled with 30 phr silica.....	91
B-3 Elemental scan of natural rubber composites filled with VDMS-Si	91
B-4 Elemental scan of natural rubber composites filled with silica and mixed with Si-69.....	92
B-5 Elemental scan of natural rubber composites filled with TVS-Si...	92

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**ABBREVIATIONS**

NR	=	Natural rubber
SqE	=	Squalene
SqA	=	Squalane
<i>p</i> -TsOH	=	<i>p</i> -Toluenesulfonic acid
ASTM	=	American Society for Testing and Materials
VDMS	=	Vinyl dimethylchlorosilane
TVS	=	Trivinylchlorosilane
STR	=	Standard Thai Rubber
AIBN	=	2,2'-Azobisisobutyronitrile
XPS	=	X-ray photoelectron spectroscopy
DIEA	=	Diisopropylethylamine
ZnO	=	Zinc oxide
TMTD	=	Tetramethyl thiuram disulphide
MBTS	=	Mercaptobenzothiazole disulfide
°C	=	Degree Celsius
MPa	=	Mega Pascal
ml	=	Milliliter
Phr.	=	Part per hundred
h	=	Hour