THIOACETATE- AND MERCAPTO-MODIFIED HYDROGENATED NATURAL RUBBER AS COMPATIBILIZERS FOR RUBBER BLENDS

Mr. Theerachai Pruttisirikul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตดัดแปรด้วยหมู่ไทโอแอซีเทตและเมอร์แคปโตเป็นสารเสริมความเข้ากันได้สำหรับยางผสม

นาย ธีรชัย พฤฒิสิริกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

510836

Thesis Title	THIOACETATE- AND MERCAPTO-MODIFIED HYDROGENATED NATURAL RUBBER AS COMPATIBILIZERS FOR RUBBER BLENDS
By	Mr. Theerachai Pruttisirikul
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Advisor	Assistant Professor Napida Hinchiranan, Ph.D.

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

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

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

.....Advisor
(Assistant Professor Napida Hinchiranan, Ph.D.)

.....Examiner
(Assistant Professor Voravee P. Hoven, Ph.D.)

.....External Examiner
(Assistant Professor Warunee Ariyawiriyanan, Ph.D.)

ธีรชัย พฤฒิสิริกุล : ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตดัดแปรด้วยหมู่ไทโอแอซีเทตและเมอร์แคปโตเป็นสารเสริมความเข้ากันได้สำหรับยางผสม. (THIOACETATE- AND MERCAPTO-MODIFIED HYDROGENATED NATURAL RUBBER AS COMPATIBILIZERS FOR RUBBER BLENDS) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์, 89 หน้า

ยางธรรมชาติว่องไวต่อการสลายตัวด้วยความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มาก ไฮโดรจิเนชันเป็นวิธีลดความไม่อิ่มตัวของยางธรรมชาติเพื่อให้มีความต้านทานต่อความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชันได้สูงขึ้น ดังนั้นจึงคาดว่าการนำยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตมาผสมกับยางที่ไม่อิ่มตัวสามารถปรับปรุงความต้านทานต่อความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางผสมได้ อย่างไรก็ตามสมบัติเชิงกลและความเข้ากันได้ของยางผสมมีค่าต่ำเนื่องจากความแตกต่างกันของระดับความไม่อิ่มตัวระหว่างยางเหล่านี้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการดัดแปรโครงสร้างยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตด้วยหมู่ไทโอแอซีเทตและเมอร์แคปโตเพื่อใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต ศึกษาผลของความเข้มข้นกรดไทโอแอซีติก ความเข้มข้นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อการดัดแปรยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตด้วยหมู่ไทโอแอซีเทต (HNRTA) จากนั้นนำยางที่สังเคราะห์ได้มาทำปฏิกิริยาเมทาโนไลซิสในสารละลายผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์และเมทานอลโดยปรับเปลี่ยนความเข้มข้นและเวลาเพื่อผลิตยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่มีหมู่เมอร์แคปโต (HNRSH) วิเคราะห์โครงสร้างและปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดบนโครงสร้างด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี การเติม HNRTA หรือ HNRSH เพื่อเป็นสารเสริมความเข้ากันได้ในยางผสมระหว่างยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตและยางธรรมชาติสามารถเร่งการวัลคาไนเซชันและเพิ่มความทนทานต่อแรงดึงของยางผสมได้ ลักษณะทางสัญฐานวิทยาแสดงว่ายางที่มีหมู่ฟังก์ชันสามารถทำให้เกิดวัฏภาคต่อเนื่องบนพื้นผิวที่ได้จากการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของยางผสม ความเข้ากันได้แบบว่องไวยืนยันได้จากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นในการเชื่อมโยงและการลดลงของค่าการกระจายพลังงานจากการวิเคราะห์ความร้อนพลวัต นอกจากนี้ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันยังสามารถปรับปรุงความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพต่อความร้อนและโอโซนของยางผสมได้อีกด้วย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ธีรชัย พฤฒิสิริกุล

ปีการศึกษา 2551 ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก นพิดา

497 23264 23 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: HYDROGENATION / THIOACETATE / MERCAPTO / NATURAL RUBBER / HYDROGENATED NATURAL RUBBER

THEERACHAI PRUTTISIRIKUL: THIOACETATE- AND MERCAPTO-MODIFIED HYDROGENATED NATURAL RUBBER AS COMPATIBILIZERS FOR RUBBER BLENDS. ADVISOR: ASSISTANT PROFESSOR NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D., 89 pp.

Natural rubber (NR) is deteriorated by thermal and oxidative degradation due to its high level of unsaturated carbon double bond. Hydrogenation is the technique that can reduce the unsaturation of NR and thus improve thermal and oxidative resistance. Therefore, the hydrogenated natural rubber (HNR) is expected to improve the thermal and oxidative resistance of rubber blends containing diene-based elastomers. However, the mechanical performance and the compatibility of the blends are poor due to the difference of the unsaturation level between these rubbers. Thus, the modification of the HNR structure with thioacetate and mercapto groups to be used as the competibilizer for of HNR/NR blends was the aim of this work. The effect of thioacetic acid and initiator concentration including reaction time on the extent of reaction was investigated for the functionalized thioacetate in HNR structure. The methanolysis of thioacetate-modified HNR (HNRTA) in NaOH methanolic solution using varied concentration and reaction time provided mercapto-modified HNR (HNRSH). The structure and the content of additional functional groups on the resulting product were analyzed by FT-IR spectroscopy and ^{1}H-NMR spectroscopy. The addition of HNRTA or HNRSH as the compatibilizers in HNR/NR blends could accelerate the vulcanization and increased the tensile strength of the blends. A scanning electron micrographs demonstrated that these functionalized HNRs led a co-continuous morphology in the tensile fracture surface of the blends. The reactive compatibilization was also confirmed by the enhancement of crosslink density and the reduction of damping values characterized by dynamic mechanical analysis. Moreover, the functionalized HNRs improved the thermal and ozone resistance of the blends.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature Theerachai

Academic Year: 2008 Advisor's Signature Napida H

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude to advisor, Assist. Prof. Dr. Napida Hinchiranan for her encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. The author also would like to acknowledge Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assist. Prof. Dr. Voravee P. Hoven and Assist. Prof. Dr. Warunee Ariyawiriyanan for serving as chairman and members of thesis committee, respectively.

The author gratefully acknowledges the Thailand Research Fund and the Commission on the Higher Education for fiscal year 2006 – 2008 (MRG4980065), the Ratchadapiseksompoch Fund, Chulalongkorn University, the Center of Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and the Graduate School of Chulalongkorn University for the financial support. Many thanks are going to technicians of the Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University and Rubber Research Institute of Thailand for providing research facilities throughout the research work.

Thanks are going towards his friends whose names are not mentioned here but contributed their assistance, suggestions, advice concerning the experimental techniques and the encouragement during the period of this study.

Finally, the author wishes to express his deep gratitude to his family for their love, support and encouragement throughout the long year research for the Master degree.

CONTENTS

PAGE

PAGE

PAGE

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

FIGURE PAGE

NOMENCLATURES

ACCN	:	1,1'Azobis(Cyclohexanecarbonitrile)
CBS	:	*N*-Cyclohexylbenzthiazylsulphenamide
3-CPA	:	3-Chloropropionic acid
CV	:	Conventional Vulcanization
DCP	:	Dicumyl peroxide
DMA	:	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	:	Differential Scanning Calorimetry
E'	:	Storage or Elastic Modulus
E"	:	Loss or viscous Modulus
EPDM	:	Ethylene – Propylene Copolymer
EPV	:	Efficient Vulcanization with Peroxide
FTIR	:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HNR	:	Hydrogenated Natural Rubber
HNRTA	:	Thioacetate-modified HNR
HNRSH	:	Mercapto-modified HNR
MDR	:	Moving Die Rheometer
MH	:	Maximum Torque
ML	:	Minimum Torque
NMR	:	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
NR	:	Natural Rubber
phr	:	Parts per hundred of rubber by weight
TAA	:	Thioacetic acid

tc_{90}	:	Optimum cure time
T_g	:	Glass Transition Temperature
T_{id}	:	Initial Decomposition Temperature
T_{max}	:	Maximum Decomposition Temperature
ts_2	:	Scorch time
tan δ	:	Loss Angle or Ratio of E" to E'
TGA	:	Thermogravimetric Analysis
TMTD	:	Tetramethyl thiuram disulphide
ZnO	:	Zinc Oxide