COMPARISON OF SURFACE MODIFIED FILLERS TO CLAY FOR NATURAL RUBBER COMPOSITES

Mr. Rapee Kudisri

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment 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
and Case Western reserve University
1997

ISBN 974-636-044-2

I17684316

Thesis Title	:	Comparison of Surface Modified Fillers to Clay for Natural Rubber Composites
By	:	Mr. Rapee Kudisri
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. Jeffrey H. Harwell Assoc. Prof. Shooshat Barame 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)

.....
(Assoc. Prof. Shooshat Barame)

.....
(Dr. Nuchanat Na-Ranong)

.....
(Dr. Sumaeth Chavadej)

ABSTRACT

##951013 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
KEY WORD : CLAY/SURFACE MODIFICATION
RAPEE KUDISRI : COMPARISON OF SURFACE MODIFIED FILLERS TO CLAY FOR NATURAL RUBBER COMPOSITES. THESIS ADVISORS : PROF. JEFFREY H.HARWELL, ASSOC.PROF.SHOOSHAT BARAME AND DR. NUCHANAT NA-RANONG 41 pp.
ISBN 974-636-044-2

Clay is one of the non-black fillers used in the rubber industry. Its performance is due to its low comparative cost , versatility and stiffening properties even though it classified as a non-reinforcing filler. A new surface modification based on, the in-situ polymerization of organic monomers, is applied to nonblack reinforcing fillers, silica. Therefore, this technique is interesting to carry out clay which is a low cost filler. This research studied the effect of the amount of surfactant and monomer for five conditions on the physical properties compared with the unmodified clay. This process increases the compound cure rate, thereby decreasing t_{90} cure times, while also improving tensile properties, tear strength, hardness except abrasion loss, flex cracking resistance fatigue to failure and compression set. The intermediate condition gives the highest in tensile properties when compare with the others.

บทคัดย่อ

รพี กุฎีศรี : เปรียบเทียบผลการปรับสภาพผิวสารตัวเติมดินขาวที่มีต่อสมบัติของยาง(Comparison of Surface Modified Fillers to Clay for Natural Rubber Composites) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร. เจฟฟรีย์ เอช ฮาร์เวลล์(Prof. Jeffrey H. Harwell) รศ.ดร. ชูชาติ บารมี และ ดร. นุชนาฏ ณ ระนอง 41 หน้า ISBN 974-636-044-2

ในอุตสาหกรรมยาง ดินขาวเป็นสารตัวเติมซึ่งอยู่ในกลุ่มของสารตัวเติมที่ไม่ใช่สีดำ เนื่องจากเป็นสารตัวเติมที่มีราคาถูก ประกอบกับความหลากหลายในตัวเอง ดินขาวจึงเป็นที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย แม้ว่าเป็นสารตัวเติมที่ไม่เสริมแรง และ ด้วยวิธีการปรับสภาพผิววิธีใหม่ ซึ่งเป็นวิธีที่มีพื้นฐานจากการพอลิเมอร์ไรซ์โมโนเมอร์ในชั้นของสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวเติมที่ไม่ใช่สีดำ เช่น ซิลิกา ดังนั้น ดินขาวซึ่งเป็นสารตัวเติมที่มีราคาถูก และเป็นที่สนใจที่จะใช้วิธีการปรับสภาพผิววิธีใหม่นี้

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของยาง เมื่อใช้ดินขาว ซึ่งปรับสภาพผิวด้วยวิธีการใหม่ โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณสารลดแรงตึงผิว และ ปริมาณโมโนเมอร์ 5 เงื่อนไข เทียบกับดินขาวปกติ กระบวนการปรับสภาพผิวด้วยวิธีการใหม่ จะช่วยเพิ่มอัตราการสุกของยาง (cure rate), คุณสมบัติด้าน tensile, ความแข็งแรงต่อการฉีกขาด (tear strength), ความแข็ง (hardness) ยกเว้น ความด้านทานต่อการสึกหรอ (abrasion loss), ความต้านทานต่อการหักงอ (flex cracking resistance) และ ความอยู่ตัวเมื่อถูกแรงอัด (compression set)

ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to acknowledge the assistance of the following individuals and organizations in this work:

First of all, the author is deeply indebted to Professor Jeffrey H.Harwell for serving as my thesis advisor, and for providing constant advice throughout the course of my work. It has been an honor and privilege to work with Professor Harwell.

Dr. Shooshat Barame acted as my thesis co-advisor, provided all necessary things throughout the course of my thesis work.

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.

All the staff at Rubber-Based Industry Research and Development Center, Rubber Research Institute of Thailand, for their assistance on rubber processing

The author would like to extend his sincere thanks to all of the staff of the Petroleum and Petrochemical college for their assistance.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	viii
	List of Figures	ix
I	**INTRODUCTION**	**1**
II	**BACKGROUND**	**3**
	2.1 Surfactant Structure	3
	2.2 Micellization	3
	2.3 Solubillization	4
	2.4 Surfactant Adsorption	5
	2.5 Adsolubilization	8
	2.6 Ultra-Thin Film Formation	11
III	**EXPERIMENTAL SECTION**	**14**
	3.1 Materials	14
	3.2 Methods	14
	3.2.1 Adsorption Isotherm of CTAB on Clay	14
	3.2.2 Surface Modification Procedures	15
	3.2.3 Testing Procedures	16

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	**20**
	4.1 CTAB adsorption on clay and surface characterization	20
	4.2 Rubber compound testing	25
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	**35**
	REFERENCES	**37**
	APPENDIX	**40**
	CURRICULUM VITAE	**41**

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Clay Compositions	17
3.2	Clay Properties Testing	18
3.3	Rubber Compound Formula	18
3.4	Rubber Compound Test Methods	19
4.1	Characteristic of Unmodified and Modified Clays	21
4.2	Comparison of Carbon Content between Measured and Predicted Value	25
4.3	Physical Properties of Vulcanisates Using Various Unmodified and Modified Clays	27
A-1	CTAB Adsorption Isotherm	40

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	A Typical Adsorption Isotherm for an Ionic Surfactant on an Oppositely Charged Substrate	7
2.2	A comparison of solubilization to adsolubilization	10
2.3	The 4 steps surface modification process	13
3.1	Composition of Modified Clays	17
4.1	Adsorption Isotherm of CTAB on Clay	20
4.2	Scanning Electron Micrograph of Unmodified Clay at 350 X Magnification	22
4.3	Scanning Electron Micrograph of Modified Clay SIC # 1 at 2000 X Magnification	22
4.4	Scanning Electron Micrograph of Modified Clay SIC # 2 at 2000 X Magnification	23
4.5	Scanning Electron Micrograph of Modified Clay SIC # 3 at 2000 X Magnification	23
4.6	Scanning Electron Micrograph of Modified Clay SIC # 4 at 2000 X Magnification	24
4.7	Scanning Electron Micrograph of Modified Clay SIC # 5 at 2000 X Magnification	24
4.8	Resilience of Unmodified and Modified Clay	28
4.9	Hardness of Unmodified and Modified Clay	29
4.10	Abrasion Loss of Unmodified and Modified Clay	29
4.11	Compression Set of Unmodified and Modified Clay	30
4.12	Flex Cracking Resistance of Unmodified and Modified Clay	30

FIGURE **PAGE**

4.13 Fatigue to Failure of Unmodified and Modified Clay 31

4.14 The Effect of Amount of Surfactant and Co-monomer on Tensile Strength 32

4.15 The Effect of Amount of Surfactant and Co-monomer on Tear Strength 33

4.16 The Effect of Amount of Surfactant and Co-monomer on Elongation at Break 34