การเตรียมยางผสมของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเรตผสมโพลิไวนิลครอไรด์

นาย อาซีซัน แกสมาน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-635-905-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 17361801

PREPARATION OF NATURAL RUBBER-G-METHYLMETHACRYLATE/ POLY(VINYL CHLORIDE) BLENDS.

Mr. Azizon Kaesaman

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Program of Polymer Science

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1996

ISBN 974-635-905-3

Thesis Title	PREPARATION OF NATURAL RUBBER-G-METHYL METHACRYLATE/POLY(VINYL CHLORIDE) BLENDS.
By	Mr. Azizon Kaesaman
Department	Petrochemistry and Polymer
Thesis Advisor	Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Nipon Wongvisetsirikul, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for Master's Degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Thesis co-Advisor

(Assistant Professor Nipon Wongvisetsirikul, Ph.D.)

..... Member

(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Prapaipit Chamsuksai Ternai, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อาซีซัน แกสมาน : การเตรียมยางผสมของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเรตผสมโพลิไวนิลครอไรด์ (PREPARATION OF NATURAL RUBBER-G-METHYL METHACRYLATE/POLY(VINYL CHLORIDE) BLENDS. อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ผศ.ดร.นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล, 123 หน้า. ISBN 974-635-905-3.

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิธีการปรับปรุงการใช้งานยางธรรมชาติโดยวิธีทำปฏิกิริยากราฟต์โคโพลิเมอไรเซชันด้วยเมทิลเมทาคริเรต ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสภาวะการเตรียมคือ ปริมาณเมทิลเมทาคริเรต อุณหภูมิ ระยะเวลา และความเข้มข้นของน้ำยางธรรมชาติ ผลการศึกษาคือหาประสิทธิภาพการกราฟต์ โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม และหาเปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลง ทำการตรวจสอบกราฟต์ยางธรรมชาติที่ได้ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยเครื่อง TGA และ DSC และตรวจสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องมอนซานโต-รีโอมิเตอร์

นอกจากนี้ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของโพลิเมอร์ผสมระหว่างพลาสติกโพลิไวนิลคลอไรด์(พีวีซี) และ กราฟต์ยางธรรมชาติ ศึกษาผลของปริมาณเมทิลเมทาคริเรต อัตราส่วนของพีวีซีกับกราฟต์ยางธรรมชาติ และปริมาณสารเสริมสภาพพลาสติกต่อสมบัติของโพลิเมอร์ผสม โดยทำการผสมองค์ประกอบต่างๆ ด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง และเตรียมชิ้นทดสอบด้วยเครื่องอัดเบ้าด้วยความร้อนที่ 165 องศาเซลเซียส พบว่า โมดูลัสที่ 300 เปอร์เซนต์ของการยืด ความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด ความแข็ง และความทนทานต่อน้ำมัน มีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของเมทิลเมทาคริเรต ขณะที่เปอร์เซนต์การยืดจนขาดมีค่าลดลง เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของพีวีซี พบว่าสมบัติทางกายภาพมีค่าลดลง แต่ความทนทานต่อน้ำมันเพิ่มขึ้น อัตราส่วนที่เหมาะสมเตรียมได้จากการผสม GNR-60 กับ PVC-P20 โดยใช้อัตราส่วน 80/20 สมบัติที่ได้คือ โมดูลัสที่ 300 เปอร์เซนต์ของการยืด ความทนทานต่อแรงดึง เปอร์เซนต์การยืดจนขาด ความทนทานต่อการฉีกขาด ความแข็ง และความทนทานการสึกหรอ มีค่าเท่ากับ 20.88 MPa, 22.01 MPa, 323 %, 59.70 N/mm, 94.68 IRHD, และ 0.2368 cm^3/2000 รอบ ตามลำดับ

ภาควิชา สหสาขาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C685135 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD : GRAFTED COPOLYMER/MMA/ NATURAL RUUBER/ PVC/
THERMOPLASTIC ELASTOMER.

AZIZON KAESAMAN : PREPARATION OF NATURAL RUBBER-G-METHYL METHACRYLATE/POLY(VINYL CHLORIDE) BLENDS. THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D; THESIS CO-ADVISOR: ASIST. PROF. NIPON WONGVISETSIRIKUL, Ph.D. , 123 pp.

ISBN 974-635-905-3.

The modification of natural rubber by graft copolymerization with methyl methacrylate (MMA) was studied. The effects of MMA content, reaction temperature, reaction time and NR latex concentration on the graft copolymerization were investigated. The grafting efficiency of grafted NR (GNR) determined by solvent extraction technique and degree of conversion were obtained. The grafted natural rubber was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), the thermal properties were determined by Thermogravimetric Analyzer (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC).

The physical properties of GNR/poly(vinyl chloride) (PVC) blends were studied. The effects of the MMA content, GNR/PVC ratio and the plasticizer content on properties of GNR/PVC blends were also investigated. Each composition was mixed on a two-roll mill; then the sheets were prepared by compression molding at 165°C. It was found that 300% modulus, tensile strength, tear strength, hardness, and solvent resistance were increased with increasing MMA content, while the % elongation at break decreased. The physical properties decreased with increasing the PVC content, but solvent resistance increased. The appropriate composition of GNR-60/PVC-P20 was 80:20. Their properties are as follows: 300% modulus was 20.88 MPa, tensile strength was 22.01 MPa, % elongation at break was 323 %, tear strength was 59.70 N/mm, hardness was 94.68 IRHD and abrasion resistance was 0.2368 cm^3/2000 cycle.

ภาควิชา ..สหสาขาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์..... ลายมือชื่อนิสิต Azizon Kaesaman
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENT

The Author would like to express my sincere thank to advisor, Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich, and co-advisor, Asst. Prof. Dr. Nipon Wongvisetsirikul for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout their research. In addition, I am also grateful to Assoc. Prof. Dr. Supawan Tantayanon, Assoc. Prof. Dr. Suda Kiatkamjornwong, and Asst. Prof. Dr. Prapaipit Chamsuksai Ternai, for serving as chairman and members of thesis commitee, respectively, whose comments are especially valuable.

I also thanks the research financial supports from Chulalongkorn University and many thanks go to the Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Choakhuntahan Ladkrabang (KMITL) and Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University (PSU), for equipment and research facillities.

Thanks go towards everyone who has contributed suggestions and supports throughout this thesis.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

1. INTRODUCTION

The Purpose of the Investigation..... 1

Objectives of the research programe..... 3

2. THEORY AND LITERATURE REVIEW

2.1 Natural Rubber..... 4

2.1.1 Natural Rubber in Thailand..... 5

2.1.2 Properties..... 6

2.1.3 Natural Rubber latex..... 9

2.1.4 Modified Natural Rubber..... 11

2.2 Synthesis of Natural Rubber Block and Graft Copolymers..... 14

2.3 Poly(methyl methacrylate)-grafted Natural Rubber..... 18

2.4 Poly(vinyl chloride)..... 21

2.4.1 Chemical Structure and Molecular Weight..... 21

2.4.2 Production of PVC Polymers..... 24

2.4.3 Polymer Morphology and Some Related Properties..... 25

page

2.5 Polymer blends..... 27
2.6 Thermoplastic Elastomer..... 28
2.6.1 Comparison of TPEs and Thermoset Rubbers..... 31
2.6.2 Thermoplastic Rubber-Plastic Blends..... 33
2.6.3 Rubber and Plastics Used in Blends..... 35
2.6.4 Preparation of Rubber-Plastic Blends..... 36
2.6.5 Rubber-Toughened Plastics..... 37
2.7 Vulcanization..... 38
2.8 Recent literature review..... 41
3. EXPERIMENTAL
3.1 Chemical..... 45
3.2 Glassware..... 48
3.3 Equipment..... 48
3.4 Preparation of Grafted Natural Rubber..... 49
3.5 Characterization of the Grafted natural rubber..... 53
3.6 Preparation of Grafted Natural Rubber/PVC Blends..... 55
3.6.1 Preparation of compound..... 55
3.6.2 Preparation of test specimen..... 57
3.7 Physical Properties Testing..... 58
3.7.1 Hardness 58
3.7.2 Tensile strength..... 59
3.7.3 Tear strength..... 59
3.7.4 Oil resistance..... 61
3.7.5 Abrasion resistance..... 61
3.7.6 Specific gravity Measurement..... 62
3.7.7 SEM Analysis..... 62

page

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Properties of Natural Rubber Latex 63

4.2 Preparation of Grafted Natural Rubber 64

4.2.1 Effect of MMA Content 65

4.2.2 Effect of Reaction Temperature 67

4.2.3 Effect of Latex Concentration 69

4.2.4 Effect of Reaction Time 70

4.3 Characterization of grafted natural rubber 71

4.3.1 FTIR Studies 71

4.3.2 Thermal analysis 74

4.4 Rheometric Studies 78

4.5 Properties of GNR/PVC blends 83

4.5.1 Tensile Properties 83

4.5.2 Tear strength 91

4.5.3 Hardness 93

4.6 Solvent resistance 95

4.7 Abrasion resistance 98

4.8 Electron microscopy study 100

5. CONCLUSION 104

REFERENCES 107

APPENDIX 111

VITA 123

LIST OF TABLES

Table page

2.1 Domestic Consumption of Natural Rubber in Thailand,1994 6

2.2 Typical analysis of Natural Rubber 8

2.3 Approximate concentrations of non-rubber constituentsin centrifuged latex concentrations 9

2.4 Show typical properties of high-ammonia type of centrifuged natural latex 11

3.1 Graft Copolymerization conditions used in this study 51

3.2 PVC and modified NR composition 58

4.1 The properties of Natural Rubber Latex 64

4.2 Effect of MMA content on graft copolymerization: NR of 30% dry rubber content; temp = 30°C; time = 6 hr 66

4.3 Effect of reaction temperature on graft copolymerization: NR of 30% dry rubber content; time = 6 hr 67

4.4 Effect of latex concentration on graft copolymerization: 40 phr of MMA; temp = 30°C; time = 6 hr.: 69

4.5 Effect of reaction time on the graft copolymerization: NR of 40% dry rubber content, 40 phr of MMA, temp = 30°C 70

4.6 Cure characteristics and Physical properties of different grafted NR Compounds 79

4.7a Properties of NR/PVC-P00 and GNR20/PVC-P00 Blends 85

4.7b Properties of GNR40/PVC-P00 and GNR60/PVC-P00 Blends 85

4.8a Properties of NR/PVC-P20 and GNR20/PVC-P20 Blends 85

4.8b Properties of GNR40/PVC-P20 and GNR60/PVC-P20 Blends 86

4.9a Properties of NR/PVC-P40 and GNR20/PVC-P40 Blends 86

LIST OF TABLES (continued)

Table page

4.9b Properties of GNR40/PVC-P40 and GNR60/PVC-P40 Blends..... 86

C1 The summary of 300% Modulus (MPa) of GNR/PVC blends..... 114

C2 The summary of Tensile Strength (MPa) of GNR/PVC blends..... 115

C3 The summary of Elongation at break (%) of GNR/PVC blends..... 116

C4 The summary of Tear Strength (kg/cm) of GNR/PVC blends..... 117

C5 The summary of Hardness (IRHD) of GNR/PVC blends..... 118

C6 The summary of Abrasion resistance, Taber type (Volume loss, cm^3/2000 cycles) of PVC/GNR blends..... 119

C7 The summary of % Solvent Swelling of modified NR vulcanizates..... 120

C8 The summary of % Solvent Swelling of GNR/PVC-P40 blends (40/60, 60/40)..... 120

C9 The summary of % Solvent Swelling of GNR-40/PVC blends (40/60 ratio)..... 120

C10 The summary of % Solvent Swelling of GNR40/PVC-P40 blends..... 121

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure page

2.1 Increase of modulus with methyl methacrylate concentration..... 19

2.2 Effect of the PMMA content of graft on peel strength Dotted lines drawn to illustrate expected response. Use of NR-g-PMMA as an adhesive for natural rubber and poly(vinyl chloride) laminates.....20

2.3 Thermoplastic elastomers bridge the hardness ranges of rubbers and plastics..... 29

2.4 Morphology of elastomeric alloys..... 29

2.5 Thermoplastic elastomer processing consists of a single step, compared to three or more for thermoset rubbers..... 31

2.6 Stress-strain curves for various polymeric materials..... 35

2.7 Stress-strain curves to 600% elongation at break, typical of unvulcanized and vulcanized natural rubber..... 39

2.8 Schematic representation of the effect of extent of vulcanization (cure time) on various physical properties of elastomers..... 39

2.9 Idealized representation of a crosslinked elastomeric network Filled circles indicate crosslink points..... 40

3.1 Apparatus for graft emulsion polymerization of MMA monomer onto NR latex..... 50

3.2 Summary of the research work plan..... 52

3.3 Typical ODR2000..... 54

3.4 Tensile strength specimen Die type C..... 60

3.5 Tear strength specimen Die C..... 60

4.1 Effect of MMA content on graft characteristics of grafted natural rubber..... 66

LIST OF FIGURES (continued)

Figure page

4.2 Effect of temperature on graft characteristics of grafted NR: reaction time, 6 h; NR of dry rubber content, 30%; MMA content, 20 phr 68
4.3 Effect of temperature on graft characteristics of grafted NR: reaction time, 6 h; NR of dry rubber content, 30%; MMA content, 40 phr 68
4.4 Effect of latex concentration on grafting characteristics of grafted NR 71
4.5 Effect of reaction time on percentage of conversion 71
4.6 FTIR spectrum of Natural Rubber 72
4.7 FTIR spectrum of NR-g-MMA (MMA = 20 phr) 72
4.8 FTIR spectrum of NR-g-MMA (MMA = 40 phr) 73
4.9 FTIR spectrum of NR-g-MMA (MMA = 60 phr) 73
4.10 TGA thermogram of Natural Rubber 74
4.11 TGA thermogram of NR-g-MMA (MMA = 20 phr) 75
4.12 TGA thermogram of NR-g-MMA (MMA = 40 phr) 75
4.13 TGA thermogram of NR-g-MMA (MMA = 60 phr) 76
4.14 DSC thermogram of Natural Rubber 76
4.15 DSC thermogram of Natural Rubber and Grafted NR 77
4.16 Monsanto Rheograph of rubber compounds 80
4.17 Effect of MMA content on cure characteristics of rubber compounds 81
4.18 Effect of MMA content on ML and MH of rubber compounds 81

LIST OF FIGURES (continued)

Figure page

4.19 Effect of MMA content on tear strength and hardness of rubber compounds..... 82

4.20 Effect of MMA content on physical properties of rubber compounds..... 82

4.21a Effect of GNR types in GNR/PVC blends (80/20 ratio) on tensile strength..... 87

4.21b Effect of GNR types in GNR/PVC blends (80/20 ratio) on % elongation at break..... 87

4.22a Effect of GNR/PVC-P20 ratio on tensile strength..... 88

4.22b Effect of GNR/PVC-P20 ratio on % elongation at break..... 88

4.23a Effect of GNR/PVC-P40 ratio on tensile strength..... 89

4.23b Effect of GNR/PVC-P40 ratio on % elongation at break..... 89

4.24 Effect of the different GNR in GNR/PVC (80/20) blends on 300% modulus..... 90

4.25 Effect of GNR/PVC-P40 ratio on 300% modulus..... 90

4.26 Effect of the different GNR types in GNR/PVC blends (80/20 ratio) on tear strength..... 91

4.27 Effect of GNR/PVC-P20 ratio on tear strength..... 92

4.28 Effect of GNR/PVC-P40 ratio on tear strength..... 92

4.29 Effect of different GNR types in GNR/PVC blends (80/20 ratio) on hardness..... 93

4.30 Effect of GNR/PVC-P20 blends ratio on hardness..... 94

4.31 Effect of GNR/PVC-P40 blends ratio on hardness..... 94

LIST OF FIGURES (continued)

Figure page

4.32 Effect of the MMA content (0, 20, 40, 60 phr) in grafted natural rubber on solvent resistance..... 96

4.33 Effect of GNR types in GNR/PVC-P40 blends of varying proportions (40/60 and 60/40) on solvent resistance..... 96

4.34 Effect of varying proportions of GNR/PVC-P40 on solvent resistance..... 97

4.35 Effect of the amount of DOP plasticizer in GNR-40/PVC blends (40/60) on solvent resistance..... 97

4.36 Effect of GNR type on abrasion resistance of GNR/PVC blends (80/20 ratio)..... 99

4.37 Effect of GNR/PVC-P20 ratio on abrasion resistance of GNR/PVC-P20 blends..... 99

4.38 Effect of GNR/PVC-P40 ratio on abrasion resistance of GNR/PVC-P40 blends..... 100

4.39 SEM photograph of NR/PVC-P20 = 60/40.....101

4.40 SEM photograph of GNR-60/PVC-P20 = 60/40..... 102

4.41 SEM photograph of GNR-60/PVC-P00 = 60/40..... 102

4.42 SEM photograph of GNR-40/PVC-P40 = 40/60..... 103

B1 Types of Cure Curve..... 112

ABBREVIATIONS

BR	:	Butadiene Rubber
DSC	:	Differential Scanning Calorimetry
EA	:	Elastomeric Alloy
ENR	:	Epoxidized Natural Rubber
FTIR	:	Furior Transform infrared Spectroscopy
GNR	:	Graft Natural Rubber
LDPE	:	Low Density Polyethylene
M_n	:	Number-average molecular weight
M_w	:	Weight-average molecular weight
MMA	:	Methyl Methacrylate
MBT	:	2-Mercaptobenzothiazole
MBTS	:	Benzothiazyl disulfide
NBR	:	Acrylonitrile Butadiene Rubber
NR	:	Natural Rubber
phr	:	part per hundred
PVC	:	Poly(vinyl chloride)
T_g	:	Glass transition temperature
TMTM:		Tetramethylene thiuram monosulfide
TPE	:	Thermoplastic elastomer

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย