ยางธรรมชาติผสมยางไนไทรล์เสริมความเข้ากันได้ด้วยกราฟต์โคพอลิเมอร์ของสไตรีนและอะคริโลไนไทรล์บนยางธรรมชาติ

นางสาวสิริยา อางนานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

NATURAL RUBBER / NITRILE RUBBER BLENDS COMPATIBILIZED BY GRAFT COPOLYMER OF STYRENE AND ACRYLONITRILE ONTO NATURAL RUBBER

Miss Siriya Angnanon

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

510885

Thesis Title	NATURAL RUBBER / NITRILE RUBBER BLENDS COMPATIBILIZED BY GRAFT COPOLYMER OF STYRENE AND ACRYLONITRILE ONTO NATURAL RUBBER
By	Miss Siriya Angnanon
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
(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

.....External Examiner
(Assistant Professor Krisda Suchiva , Ph.D.)

สิริยา อางนานนท์ : ยางธรรมชาติผสมยางไนไทรล์เสริมความเข้ากันได้ด้วยกราฟต์โคพอลิเมอร์ของสไตรีนและอะคริโลไนไทรล์บนยางธรรมชาติ. (NATURAL RUBBER / NITRILE RUBBER BLENDS COMPATIBILIZED BY GRAFT COPOLYMER OF STYRENE AND ACRYLONITRILE ONTO NATURAL RUBBER) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.นพิตา หิญชีระนันทน์, 88 หน้า.

ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่ดีแต่มีความทนทานต่อน้ำมันต่ำ ขณะที่ยางไนไทรล์มีลักษณะเด่นในด้านการทนทานต่อน้ำมัน ดังนั้นจึงคาดว่าการผสมยางทั้งสองชนิดเข้าด้วยกันจะได้ยางผสมที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีและมีความทนทานต่อน้ำมัน อย่างไรก็ตามการผสมยางทั้งสองชนิดนี้โดยตรงทำให้สมบัติเชิงกลของยางผสมต่ำเนื่องจากความไม่เข้ากันของยางซึ่งเกิดจากสภาพขั้วที่แตกต่างกันระหว่างยางทั้งสองชนิด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติโดยผ่านปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนและอะคริโลไนไทรล์บนยางธรรมชาติเพื่อใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ในการผสมยางธรรมชาติกับยางไนไทรล์ ศึกษาปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันในแบบสารละลายโดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์หรือ 2,2´อะโซไอโซบิวทิวโลไนไทรล์เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และแบบอิมัลชันโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตหรือสารผสมระหว่างคิวมีนไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เตตระเอทิลีนเพนทามีนเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน ได้แก่ ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยา อุณหภูมิ และความดันไนโตรเจนที่ใช้ในการทดลอง วิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยวิธีสเปกโตรสโกปี จากการศึกษาพบว่าภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์ คือ ปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลายที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างมอนอเมอร์และยางธรรมชาติคือ 1/1 โดยใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 5 ส่วนโดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 70°ซ ความดันไนโตรเจน 2 บาร์เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้ร้อยละกราฟต์โคพอลิเมอร์เท่ากับ 85.0 นำยางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้ไปใช้เป็นสารเสริมความเข้ากันได้ในการผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางไนไทรล์ พบว่ายางธรรมชาติกราฟต์สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลและความทนทานต่อน้ำมันของยางผสมได้ พื้นผิวรอยขาดของชิ้นงานที่ได้จากการทดสอบความต้านทานแรงดึงโดยใช้ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแสดงให้เห็นถึงการยึดติดกันระหว่างวัฏภาคยางที่ดีภายหลังเติมยางธรรมชาติกราฟต์ลงไปในยางผสม

สาขาวิชา....ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตรพอลิเมอร์...ลายมือชื่อนิสิต.....สิริยา อางนานนท์.....

ปีการศึกษา.....2551.....ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

##4972527223: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: GRAFT COPOLYMERIZATION/ COMPATIBILIZER/NITRILE RUBBER

SIRIYA ANGNANON : NATURAL RUBBER / NITRILE RUBBER BLENDS COMPATIBILIZED BY GRAFT COPOLYMER OF STYRENE AND ACRYLONITRILE ONTO NATURAL RUBBER. ADVISOR: ASST. PROF. NAPIDA HINCHIRANAN, 88 pp.

Natural rubber (NR) has excellent mechanical properties, but has the relatively poor oil resistance which is opposite to nitrile rubber (NBR). Thus, the direct blending of these two rubbers is expected as the solution to enhance the mechanical properties and oil resistance of the blends. However, the mechanical performance of this blends are poor due to the incompatibility caused by difference polarity between these rubbers. Therefore, the modification of NR structure via graft copolymerization of acrylonitrile (ACN) and styrene (ST) onto NR for using as the compatibilizer in NR/NBR blends was the aim of this work. The graft copolymerization was carried out by both of solution method using benzoyl peroxide (BPO) or 2,2′ azoisobutyronitrile (AIBN) as initiators and emulsion method initiated by potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) or cumene hydroperoxide /tetraethylene pentamine; CHPO/TEPA). The influence of reaction parameters: the initiator concentration, reaction temperature and nitrogen pressure was investigated. The structure of grafted copolymer on NR structure was analyzed by spectroscopic techniques. It was found that the optimum condition for preparing the graft NR was carried out by the solution graft copolymerization using wt ratio of ACN/ST 3/1 initiated by 5 parts by weight of BPO at 70°C under 2 bar of nitrogen pressure for 6 h to achieve the maximum percentage of graft copolymer as 85.0%. The graft NR product (GNR) was used as a compatibillizer for NR/NBR blends. The results indicated that the increase in the GNR content in the blends improved the mechanical properties and oil resistance of NR/NBR vulcanizates. The tensile fracture surfaces of NR/NBR blends examined by scanning electron microscope (SEM) showed the better interfacial adhesion between two rubber phases after addition of GNR in the blends.

Field of Study:....Petrochemistry and Polymer Science....Student's Signature:.....
Academic Year:.....2008.....Advisor's Signature:.....

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would not be possible to complete without the support of the following individuals. Firstly, the author would like to express her greatest gratitude to her advisor, Asst. Prof. Dr.Napida Hinchiranan, for invaluable guidance during the course of this work. The author wishes to thank Prof. Dr. Pattarapan Prasassarakich for usual kind support over the accomplishment of her thesis as well as Assoc. Prof. Dr. Nuanphun Chantarasiri and Asst. Prof. Dr. Krisda Suchiva, members of the thesis committee for extending cooperation over her presentation.

The author gratefully acknowledges the Ratchadapiseksompoch Fund, Chulalongkorn University, the Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and the Graduate School of Chulalongkorn University for financial support. Many thanks are going to technicians of the Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing the chemicals and facilities throughout this research.

A warm thank is express to all of her friends in the laboratory for their friendships and help during the course of her graduate research.

Finally, and most of all, the author would like to express her deep gratitude to her family for their love, inspiration and endless encouragement throughout her entire study.

CONTENTS

Page

ABSTRACT (THAI) iv

ABSTRACT (ENGLISH) v

ACKNOWLAGEMENTS vi

CONTENTS vii

LIST OF TABLES xi

LIST OF FIGURES xii

LIST OF ABBREVIATIONS xiv

CHAPTER

I INTRODUCTION 1

II THEORY AND LITERATURE REVIEWS 4

2.1 Natural Nubber 4

2.1.1 Properties of NR 4

2.2 Properties Improvement Methods for NR 5

2.2.1 Blending Method 5

2.2.2 Chemical Modification Method 5

2.3 Chemically Modified NR 6

2.3.1 Cyclization 6

2.3.2 Hydrogenation 6

2.3.3 Halogenation 7

2.3.4 Hydrohalogenation 7

2.3.5 Epoxidization 8

2.3.6 Ene Reaction 9

2.3.7 Graft Copolymersimerization 9

2.3.7.1 Radical Graft Polymerization 10

2.3.7.2 Initiation System 13

2.4 Introduction to Polymer Blends 15

2.4.1 Preparation Method of Polymer Blends 16

2.4.2 Preparation Method of Polymer Blends 16

2.4.2.1 Polymer Proportion 16

CHAPTER Page

2.4.2.2 Polymer Proportion 17
2.4.2.3 Blending Method 17
2.5 Rubber-Rubber Blends..... 17
2.5.1 Introduction of Blends..... 17
2.5.2 Problem of Blends..... 18
2.5.3 NR/Synthetic Rubber Blends..... 18
2.5.3.1 NR/CR Blend..... 18
2.5.3.2 NR/SBR Blend..... 19
2.5.3.3 NR/EPDM Blend..... 19
2.5.3.4 NR/NBR Blend..... 19
2.6 Compatibilization..... 21
2.7 Literature Reviews..... 24
III EXPERIMENTAL.....
3.1 Chemicals..... 27
3.2 Reactor for Synthesis of Graft Copolymer..... 27
3.3 Purification of Monomers..... 28
3.4 Typical Preparation of GNR..... 28
3.4.1 Solution Method..... 28
3.4.2 Emulsion Method..... 29
3.5 Determination of Grafting Properties..... 29
3.6 Characterization of Graft Copolymer..... 30
3.6.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)..... 30
3.6.2 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)..... 30
3.6.3 CHN analyzer..... 31
3.7 Preparation of NR/NBR Blends Compatibilized by GNR 31
3.8 Mechanical and Physical Testing of NR/NBR Vulcanizates..... 31
3.8.1 Tensile Properties..... 31
3.8.2 Hardness..... 31
3.8.3 Measurement of Swelling Behaviors..... 32
3.8.4 Determination of Volume Fraction..... 33

CHAPTER Page

3.8.5 Scanning Electron Microscopy (SEM) 33
3.8.6 Determination of the Morphology of GNR latex 34
3.8.7 Determination of Dynamic Mechanical Properties of Vulcanisates 34
IV RESULTS AND DISCUSSION
4.1 Preparation of Graft Copolymer of ST and ACN onto NR 35
4.1.1 Emulsion Method 35
4.1.2 Solution Method 39
4.2 Characterization of Structure and Composition of NR-*g*-(ST-*co*-ACN) 42
4.2.1 Structure Characterization 42
4.2.2 Determination of Composition of Graft Copolymer 46
4.2.3 Transmission Electron Micrographs (TEM) 48
4.3 Utilization of GNR as Compatibilizer for NR/NBR Blends 50
4.3.1 Cure Characteristics 50
4.3.2 Mechanical Properties of NR/NBR Vulcanizates Containing GNR 52
4.3.3 Dynamic Mechanical Analysis (DMA) 54
4.3.4 Oil Resistance of NR/NBR Vulcanizates Compatibilized by GNR 58
4.3.5 Scanning Electron Microscope (SEM) 60
V CONCLUSION
5.1 The Preparation of GNR 63
5.1.1 Emulsion Method 63
5.1.2 Solution Method 63
5.2 Structure and Composition of Graft Copolymer (NR-*g*-(ST-*co*-ACN)) 64
5.3 Utillization of GNR as compatibilizers for NR/NBR Blends 64
5.4 Recommendations 65
REFERENCES 66

CHAPTER Page

APPENDICES 70

Appendix A: Overall Compositions of Rubbers 71

Appendix B: Mechanism of Graft Copolymerization 73

Appendix C: Data of Graft Copolymerization 79

Appendix D: Determination of Copolymer Compositions of CHN Method 83

Appendix E: Mechanical Properties and Oil Resistance of NR/NBR Vulcanizates Containing GNR 85

VITA 88

LIST OF TABLES

Table **Page**

3.1 Formulation for vulcanization system..... 32

4.1 Effects of initiator concentration, reaction temperature and N_2 pressure on grafting properties of (ST-*co*-ACN) grafted NR by using emulsion method..... 37

4.2 Effects of initiator concentration, reaction temperature and N_2 pressure on grafting properties of (ST-*co*-ACN) grafted NR by using solution method..... 40

4.3 Effect of reaction parameters on the content of ACN ST and isoprene in NR-*g*-(ST-*co*-ACN) obtained from solution method initiated by BPO..... 47

4.4 Effect of the addition of GNR on vulcanization properties of NR/NBR blends (50/50 wt%)..... 50

4.5 Effect of % grafted copolymer and GNR content (phr) on the mechanical properties and volume fraction of NR/NBR (50/50 by wt) blends..... 53

4.6 Glass transition temperature and tan δ of NR/NBR vulcanizates with addition 10 phr of GNR..... 58

4.7 Effect of %graft copolymer and GNR content on oil resistance of NR/NBR vulcanizates at 50/50 wt%..... 59

LIST OF FIGURES

Figure		Page
2.1	Natural rubber or *cis*-1,4-polyisoprene	4
2.2	Scheme of cyclisation of NR	6
2.3	Scheme of hydrogenation of NR	7
2.4	Scheme of hydrohalogenation of NR	8
2.5	Scheme of epoxidation of NR	8
2.6	Scheme of ene derivatives of NR	9
2.7	Graft copolymer	10
2.8	Scheme of chain transfer and copolymer	11
2.9	Scheme of living radical polymerization	13
2.10	Relative amount of polymer B in the immiscible blend	16
2.11	NBR structure	19
2.12	Summarizes most of the common properties of conventional NBR polymer	20
2.13	Schematic diagram showing locations of block and graft copolymers phase interfaces	23
3.1	Diagram of tensile test speciment	32
4.1	The FTIR spectra of (a) NR and (b) NR-*g*-(ST-*co*-ACN)	42
4.2	^{1}H-NMR spectra of (a) NR and (b) NR-*g*-(ST-*co*-ACN)	44
4.3	^{13}C-NMR spectra of (a) NR and (b) NR-*g*-(ST-*co*-ACN)	45
4.4	TEM micrographs of (a) NR latex particles; (b) GNR latex particle (78.7% graft copolymer) initiated by CHPO/TEPA and (c) GNR latex particles (77.8 % graft copolymer) initiated by $K_2S_2O_8$	49
4.5	Model of graft copolymer of ST and ACN on NR backbone	49
4.6	Effect of the addition of GNR on the rheographic profiles of vulcanized NR/NBR blends at 50/50 wt%	51
4.7	Temperature dependence of (a) the storage modulus (E') and (b) the loss tangent (tan δ) for NR, NBR and NR/NBR vulcanizates without the addition of GNR as the compatibilizers	55
4.8	Temperature dependence of (a) the storage modulus (E') and (b) the loss tangent (tan δ) for NR/NBR blends at a ratio of 50/50 wt% with and without the addition of 10 phr of GNR	56

Figure **Page**

4.9 SEM micrographs of the tensile fracture surface of NR/NBR vulcanizates at 50/50 wt% (a) without the addition of the GNR compared to the blends containing 10 phr of the GNR with various % graft copolymer : (b) 53%; (c) 76% and (d) 85%..... 60

4.10 SEM micrographs of the tensile fracture surface of NR/NBR vulcanizates at 50/50 wt% (a) without the addition of the GNR compared to the blends containing the GNR with 85% graft copolymer at : (b) 5 phr; (c) 10 phr; (d) 15 phr and (e) 20 phr..... 62

LIST OF ABBREVIATIONS

AIBN	:	2,2′ azoisobutyronitrile
BPO	:	Benzoyl Peroxide
CBS	:	*N*-Cyclohexylbenzthiazylsulphenamide
CHPO	:	Cumene Hydroperoxide
CV	:	Conventional Vulcanization
DMA	:	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	:	Differential Scanning Calorimetry
E'	:	Storage or Elastic Modulus
E"	:	Loss or viscous Modulus
FITR	:	Fourier Thansform Infrared Spectroscopy
GNR	:	Graft Natural Rubber
$K_2S_2O_8$	:	Potassium Persulfate
MH	:	Maximum Torque
ML	:	Minimum Torque
NMR	:	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
NR	:	Natural Rubber
NBR	:	Nitrile Rubber
phr	:	Parts per hundred of rubber by weight
tc_{90}	:	Optimum cure time
TEPA	:	Tetraethylene Pentamine
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