

สมบัติเชิงกลของคอมโพสิตยางธรรมชาติ/นานาเคลเรียนคาร์บอนเนต

นางสาววิไลรัตน์ เชื้อฟัก



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตร์รวมหน้าบันทึก

สาขาวิชาปฏิรูปเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN: 974-53-2035-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

19906048

MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER/NANOCALCIUM
CARBONATE COMPOSITES

Miss Wilairat Chuafak

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 2005
ISBN: 974-53-2035-8

Thesis Title Mechanical Properties of Natural Rubber/Nanocalcium Carbonate Composites
By Miss Wilairat Chuafak
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.
Thesis Co-advisor Associate Professor Somsak Woramongkolchai, Ph.D.

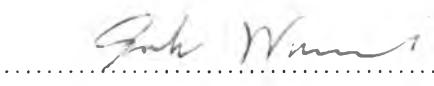
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

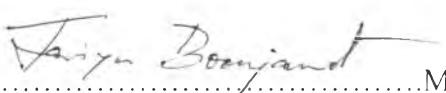

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

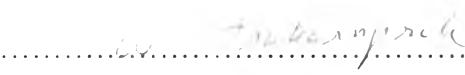
THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Associate Professor Somsak Woramongkolchai, Ph.D.)


.....Member
(Associate Professor Jariya Boonjawat, Ph.D.)


.....Member
(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

วิไลรัตน์ เสือฟัก : สมบัติเชิงกลของคอมโพสิตยางธรรมชาติ/นาโนแคลเซียมคาร์บอนเนต
 (MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER/NANOCALCIUM CARBONATE COMPOSITES). อ.ที่ปรึกษา: ศ.ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ,
 อ.ที่ปรึกษาร่วม: รศ. ดร. สมศักดิ์ วรรณาลัย, 75 หน้า ISBN: 974-53-2035-8

คอมโพสิตยางธรรมชาติ/นาโนแคลเซียมคาร์บอนเนตได้ถูกเตรียมขึ้นโดยใช้เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งและเครื่องคัดขี้นรูปเพื่อศึกษาสมบัติเชิงกล ตัวแปรที่ศึกษา ได้แก่ ขนาดอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอนเนต การเคลือบผิวของสารตัวเติม และปริมาณสารตัวเติม ทำการเปรียบเทียบการเสริมแรงของนาโนแคลเซียมคาร์บอนเนตกับสารตัวเติมเสริมแรง เช่น แม่ด้าและซิลิกา ผลการศึกษาพบว่าเวลาใน การคงรูปของคอมโพสิตยางกับนาโนแคลเซียมคาร์บอนเนตที่มีการเคลือบผิวลดลงและมีค่าต่ำกว่า คอมโพสิตของนาโนแคลเซียมคาร์บอนเนตที่ไม่มีการเคลือบผิวและแคลเซียมคาร์บอนเนตขนาดอนุภาค 2 มไมโครเมตร เนื่องจากการผสมเข้ากันได้ดีระหว่างสารตัวเติมและไฮดรอฟิลิกพอลิเมอร์ การปรับปรุง การเคลือบผิวเพื่อการกระจายตัวสามารถยืนยันจากผลของสันฐานวิทยา เมื่อทำการเปรียบเทียบ ลักษณะการคงรูปของคอมโพสิตยางธรรมชาติ/นาโนแคลเซียมคาร์บอนเนตกับสารตัวเติมซิลิกา พบร่วมกัน ว่า มีเวลาในการคงรูปของยางต่ำกว่าอย่างชัดเจน เมื่อทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตยางธรรมชาติ/นาโนแคลเซียมคาร์บอนเนตชนิดที่มีการเคลือบผิวพบว่าให้ค่าการเสริมแรงและยังคงสมบัติ การยึดตัวของยางอยู่ชั่งสามารถประยุกต์ใช้เป็นประโยชน์ในงานยางผสมสีได้

สาขาวิชา..... ปีตรุนีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนักเรียน.....
 ปีการศึกษา..... 2548 ลายชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

##4573413123: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: NATURAL RUBBER/ NANOCALCIUM CARBONATE

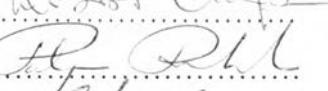
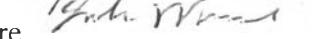
WILAIRAT CHUAFAK: MECHANICAL PROPERTIES OF NATURAL
RUBBER/ NANOCALCIUM CARBONATE COMPOSITES. THESIS

ADVISOR: PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., THESIS

COADVISOR: ASSOC. PROF. SOMSAK WORAMONGKOLCHAI, Ph.D.,

75 pp. ISBN: 974-53-2035-8

Natural rubber/nanocalcium carbonate composite was prepared by two-roll mill and compression molding. The mechanical properties of rubber composites were investigated. The variables were particle size of calcium carbonate, filler coatings and filler loading. The reinforcement by nanocalcium carbonate was compared with carbon black and silica. It was found that the curing time of coated nanocalcium carbonate rubber composite was reduced and lower than that of uncoated nanocalcium carbonate and 2 μ -calcium carbonate composite according to a good compatibility between the fillers and hydrophobic polymer. The modification of properties for dispersing the fillers was coating surface, which was confirmed by morphology. The cure characteristics of rubber filled with nanocalcium carbonate exhibit the lower values than that filled with silica. The mechanical properties of the coated nanocalcium carbonate exhibited the reinforcing effect while retained the elasticity of the elastomer, which is very useful for the color rubber application.

Petrochemistry and polymer science
Field of study..... Student's signature..... 
Academic year..... 2005..... Advisor's signature..... 
Co-advisor's signature..... 



ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express the grateful appreciation to her advisor, Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D. and co-advisor, Associate Professor Somsak Woramongkolchai, Ph.D. for providing valuable advice, encouragement and assistance throughout the course of this research. In addition, the arthor also wishes to express deep appreciation to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Associate Professor Jariya Boonjawat, Ph.D. and Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D., serving as the chairman and members of her thesis committee, respectively, for their valuable suggestions and comments.

Appreciation is also extended to the Program of Petrochemistry and Polymer Science, the Department of Chemical Technology and the Department of Chemistry Faculty of Science, Chulalongkorn University and Department of Industrial Chemistry Faculty of Science, King Monkut's Institutue of Technology Ladkrabang for providing experimental facilities.

Futher acknowledgement is extend to her friends for their friendship, helpfulness, cheerfulness, suggestion, and encouragement. Finally, the author is very appreciate to her parents for their support, understanding and patience during this pursuit.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT IN THAI.....	iv
ABSTRACT IN ENGLISH.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF FIGURES.....	x
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiv
CHAPTER I : INTRODUCTION.....,	1
1.1 The Statement of Problem.....	1
1.2 Objective	2
1.3 Scope of the Investigation.....	2
CHAPTER II : THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	3
2.1 Natural Rubber.....	3
2.2 Processing and Compounding.....	4
2.3 Vulcanisation and Acceleration.....	5
2.3.1 Sulphur Vulcanisation and Acceleration.....	7
2.3.2 Peroxide of Free Radical Vulcanisation System.....	9
2.3.3 Crosslinking Density.....	10
2.4 Reinforcing Fillers for Rubber.....	11
2.4.1 Strain Crystallization in Rubber.....	12
2.4.2 The Interaction of Strain Crystallization and Filler Particles in a Rubber.....	12
2.4.3 Tear Strength and Filler Reinforcement.....	13
2.4.4 Stress Softening or Mullins Effect.....	14
2.4.5 Condition for Reinforcement.....	16
2.4.6 Measurement of Reinforcement in Rubber Vulcanisates.....	17

	PAGE
2.4.7 Filler Activity and Reinforcement.....	18
2.4.8 Filler Structure.....	20
2.4.9 Physical and Chemical Interaction at the Filler Surface.....	20
2.4.10 Chemical Functionality of Rubber Surfaces..	21
2.5 Nanomaterials Technology.....	24
2.5.1 Nano-Technology.....	24
2.5.2 Benefits of Nanoscopic Materials in Application.....	24
2.6 Literature Reviews.....	24
 CHAPTER III : EXPERIMENTAL.....	28
3.1 Chemicals.....	28
3.2 Equipments.....	28
3.3 Procedure.....	29
3.3.1 Characterization of Calcium Carbonate.....	29
3.3.2 Preparation of Natural Rubber/Nanocalcium Carbonate Composites.....	29
3.4 Determination of Viscosity.....	31
3.5 Determination of Cure Characteristics.....	32
3.6 Mechanical Testing.....	33
3.6.1 Tensile Properties.....	33
3.6.2 Hardness.....	34
3.7 Determination of Specific Gravity.....	34
3.8 Crosslinking Density.....	34
 CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSION.....	36
4.1 Properties of Natural Rubber STR5L.....	36
4.2 Properties of Nanocalcium Carbonate.....	37

	PAGE
4.3 Characteristic of Fillers.....	38
4.3.1 Morphology of Nanocalcium Carbonate and 2 micrometer-sized Calcium Carbonate.....	38
4.3.2 Characterization of Nanocalcium Carbonate.....	39
4.4 Effect of Particle Size and Surface Modification....	39
4.4.1 Mooney Viscosity.....	39
4.4.2 Cure Characteristics.....	42
4.4.3 Mechanical Properties of Composite.....	45
4.4.4 Crosslinking Density.....	49
4.4.5 Morphology.....	52
4.5 Compare Nanocalcium Carbonate with Conventional Reinforcement Fillers.....	54
4.5.1 Mooney Viscosity.....	54
4.5.2 Cure Characteristic.....	55
4.5.3 Mechanical Properties of Composite.....	57
4.5.4 Crosslinking Density.....	60
CHAPTER V : CONCLUSIONS AND FUTURE WORK.....	61
5.1 Conclusion.....	61
5.2 Future Work.....	62
REFERENCES	63
APPENDICES	66
APPENDIX A	67
APPENDIX B	69
APPENDIX C	72
APPENDIX D	74
VITA.....	75

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Two Roll Mill.....	4
2.2 Network Formation.....	5
2.3 The Concept of Rubber Vulcanisation.....	5
2.4 Common Rubber Structures for the Classification of Vulcanisation Properties.....	6
2.5 The Progressive Stage of Rubber Vulcanisation.....	7
2.6 Sulphur Crosslink Structures.....	8
2.7 Crosslinking, Decomposition and Desulphuration Reactions that Proceed in a Rubber Vulcanisation Process.....	8
2.8 Delayed Action Vulcanisation According to Choice of Accelerator	9
2.9 A Schematic Diagram of the Stretching Process in Natural Rubber with Active Fillers.....	13
2.10 The Load-Sharing Actions of Fillers When a Rubber Chain Breaks.....	14
2.11 The Action of Reinforcing Fillers (Stress-Softeners).....	15
2.12 The Mechanism of Stress Softening.....	14
2.13 The Optimum Loading Concept.....	17
2.14 General Relationship Between Inactive and Active Fillers and Rubber Properties.....	19
2.15 Basic Types of Mineral Filler Shapes.....	22
3.1 The Overall Schematic Experiment Process.....	30
3.2 The Mooney Viscosity Curve of Rubber.....	32
3.3 The Cure Curve of Rubber.....	33
3.4 Dimensions of the Tensile Specimen	34
4.1 Transmission Electron Micrographs of Calcium Carbonate.....	38
4.2 IR Spectrum of Nanocalcium Carbonate.....	40
4.3 Effect of Filler Loading on Mooney Viscosity of Rubber Compounds...	41
4.4 Effect of Filler Loading on: a) Cure time. b) Scorch time, and c) Cure rate Index of Rubber Compounds.....	44

FIGURE	PAGE
4.5 Effect of Filler Loading on: a) Tensile strength, b) Ultimate Elongation, and c) Modulus 100% of Rubber Composites.....	47
4.6 Effect of Filler Loading on; a) Modulus 300%, b) Tear strength, and c) Hardness of Rubber Composites.....	48
4.7 Effect of Filler Loading on Crosslinking Density of Rubber Composites.	50
4.8 Relationship between Crosslinking Density with; a) Strength, b) Modulus, and c) Elongation of Coated Nanocalcium carbonate.....	51
4.9 SEM Micrographs of Fracture Surface; a) Coated Nanocalcium Carbonate b) Uncoated Nanocalcium Carbonate c) 2 μ -calcium Carbonate. (x 200 and x 500 Magnification).....	53
4.10 Effect of Filler Types (40 phr Loading) on Mooney Viscosity of Rubber Compounds.....	54
4.11 Effect of Filler Type on; a) Scorch time, b) Cure time, and c) Cure rate Index on Rubber Compounds at 40 phr Loading.....	56
4.12 Effect of Filler Type on; a) Tensile Strength, b) Ultimate Elongation, and c) Modulus 100% of Rubber Composites at 40 phr Loading.....	58
4.13 Effect of Filler Type on; a) Modulus 300%, b) Tear Strength, and c) Hardness of Rubber Composites at 40 phr Loading.....	59
4.14 Effect of Filler Type on Crosslinking Density of Rubber Composites at 40 phr Loading.....	60
D-1 IR Spectrum of Stearic Acid.....	74

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Particle Size for Rubber Reinforcement.....	16
2.2 Influences of the Structure and Particle Size.....	18
2.3 BET Values for Inactive and Active White Fillers.....	20
3.1 Mould Dimensions.....	29
3.2 Compound Formulation.....	31
4.1 The Properties of Natural Rubber STR 5L.....	36
4.2 The Properties of Nanocalcium Carbonate.....	37
4.3 Effect of Filler Content and Particle Size of Filler on Viscosity of Rubber Compound.....	41
4.4 Effect of Filler Content, Filler Type, Particle Size of Filler and Surface Modification on Cure Properties of Rubber Compound.....	43
4.5 Effect of Filler Content, Particle Size of Filler and Surface Modification on Mechanical Properties of Rubber Composites.....	46
4.6 Effect of Filler Content, Filler Type, Particle Size of Filler and Surface Modification on Crosslinking Density of Rubber Compounds.....	50
4.7 Effect of Filler Type on Mooney Viscosity of Rubber Compounds.....	54
4.8 Effect of Filler Type of Filler on Cure Properties of Rubber Compounds.	55
4.9 Effect of Carbon Black on Mechanical Properties.....	57
4.10 Effect of Carbon Black on Crosslinking Density	60
A-1 Material Specification of Calcium Carbonate Omyacarb 2.....	67
A-2 Material Specification of Silica Tokusil UR-T.....	67
A-3 Material Specification of Carbon Black Thaiblack N330.....	68
B-1 Tensile Strength of Compound according to ASTM D412-98a.....	69
B-2 Ultimate Elongation of Compound according to ASTM D412-98a.....	69
B-3 100% Modulus of Compound according to ASTM D412-98a.....	70
B-4 300% Modulus of Compound according to ASTM D412-98a.....	70
B-5 Tear strength of Compound according to ASTM D624.....	70
B-6 Hardness (shore A) of Compound according to ASTM D2240-97.....	71
B-7 Specific Gravity of Compound.....	71

TABLE	PAGE
B-8 Original and Swollen Polymer Weight for Crosslinking Density Calculation.....	71

LIST OF ABBREVIATIONS

°C	:	Degree Celsius
g.	:	gram
kg	:	Kilogram
mg	:	Milligram
MW	:	Molecular Weight
µm	:	Micrometer
%wt	:	Percent by weight
avg	:	Average
nm	:	Nanometer
phr	:	Part per hundred
ASTM	:	The American Society for Testing and Material
TEM	:	Transmission electron microscopy
SEM	:	Scanning electron microscopy
MBTS	:	2-2'- dithiobisbenzothiazole
DPG	:	Diphenylguanidine
FT-IR	:	Fourier-transform infrared spectroscopy
hr	:	Hour