PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF NR/CLAY NANOCOMPOSITE

Mr. Woothichai Thaijaroen

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

2000

ISBN 974-334-200-1

Thesis Title : Preparation and Mechanical Properties of NR/Clay

Nanocomposite

By : Mr. Woothichai Thaijaroen

Program : Polymer Science

Thesis Advisors: Dr. Rathanawan Magaraphan

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

College Director

(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:

(Dr. Rathanawan Magaraphan)

1. Syl-

Rathannian Magaraph

(Dr. Pitt Suphapol)

(Mr. John W. Ellis)

ABSTRACT

4172035063: POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORD: Natural rubber/ Nanocomposite/ Montmorillonite/ Clay/

Organoclay

Woothichai Thaijaroen: Preparation and Mechanical

Properties of Natural Rubber/Clay Nanocomposite.

Thesis Advisor: Dr. Rathanawan Magaraphan, 51pp.

ISBN 974-334-200-1

Organically modified clays were synthesized via ion-exchange reaction using a series of primary alkylamines and quaternary ammonium salts as modifying agents. Atomic absorption spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and X-ray diffraction (XRD) were applied to verify the incorporation of modifying agents into the structure of clay. Natural rubber (NR)/clay nanocomposites were subsequently prepared by means of solution and melt techniques. The XRD results showed that silicate layers could be exfoliated in the matrix of NR and brought about the improvement in mechanical properties and cure characteristics. Especially, composites prepared by the solution technique showed better properties than those prepared by the melt counterpart. Interestingly, the increases in tensile strength, modulus, and hardness of composites were not significantly sacrificed by the loss of elongation at break.

บทคัดย่อ

นาย วุฒิชัย ไทยเจริญ : การเตรียมและคุณสมบัติเชิงกลของสารนาโนคอมพอสิตของ ยางธรรมชาติกับคิน (Preparation and Mechanical Properties of NR/Clay Nanocomposite) อ.ที่ปรึกษา : อ.คร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 51 หน้า ISBN 974-334-200-1

คินที่ใค้รับการปรับสภาพให้มีคุณสมบัติเป็นสารอินทรีย์มากขึ้นถูกสังเคราะห์ขึ้นโดย ใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งใช้ไพรมารีอัลคิลเอมีน และเกลือควอเตอร์นารีแอมโมเนียม เป็น สารปรับสภาพ AAS, FTIR, TGA และ XRD ถูกนำมาใช้เพื่อตรวจสอบการเข้าไปอยู่ของ สารปรับสภาพในโครงสร้างของคิน หลังจากนั้นสารนาโนคอมโพสิตของยางธรรมชาติและคินที่ ได้รับการปรับสภาพแล้ว ถูกเตรียมขึ้นโดยการใช้เทคนิคสารละลายและเทคนิคหลอมเหลว ผล จาก XRD แสดงให้เห็นว่าโดยการใช้เทคนิคการผสมทั้ง 2 วิธี กลุ่มของชั้นของชิลิเกตสามารถถูก ทำให้แยกตัวเป็นชั้นซิลิเกตเดี่ยวๆได้ และกระจายตัวอย่างดีในตัวกลางของยาง ซึ่งนำไปสู่คุณ สมบัติเชิงกลและคุณสมบัติการเกิดโครงสร้างแบบร่างแหที่ดีขึ้นของสารคอมพอสิต โดยเฉพาะ สารคอมพอสิตที่เตรียมโดยเทคนิคสารละลายให้คุณสมบัติที่ดีกว่าสารคอมพอสิตที่เตรียมโดย เทคนิคหลอมเหลว และที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง คือการเพิ่มขึ้นของความแข็งแรงแบบเทนไซล์, โมคูลัส, และความแข็ง ของสารคอมพอสิตที่สังเคราะห์ขึ้นมาไม่ได้ถูกแลกเปลี่ยนกับการสูญเสีย การยืดตัว ณ จุดขาดอย่างมีนัยสำคัญ

ACKNOWLEDGEMENTS

The author thanks the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for financial support and facilities used in this work. Thanks are due to the Rubber Research Institute of Thailand for generously providing chemicals and permitting the author to use their testing machines. His special gratitude is offered to Dr. Rathanawan Magaraphan and Dr. Pitt Suphapol for their valuable discussions and suggestions on his work. In addition, he would also like to thank Mr. John W. Ellis for his recommendations on this thesis.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	xi
	Abbreviations	xiv
CHAPTER		
I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE SURVEY	
	2.1 Structure, Properties, and Applications of	
	Natural Rubber	3
	2.2 Structure, Properties, and Applications of Clay	4
	2.3 Polymeric Matrix Nanocomposite	6
Ш	EXPERIMENTAL SECTION	
	3.1 Materials	9
	3.2 Equipment	10
	3.2.1 Atomic Absoption Spectroscopy (AAS)	10
	3.2.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR	R) 10
	3.2.3 Thermogravimetric Analysis (TGA)	10
	3.2.4 X-ray Diffraction (XRD)	10

CHAPTER		PAGE
	3.2.5 Two-roll mill	11
	3.2.6 Rheometer	11
	3.2.7 Compression Molding Machine	11
	3.2.8 Tensile Properties and Hardness	11
	3.3 Methodology	11
	3.3.1 Preparation of Organically Modified	
	Montmorillonite	11
	3.3.2 Preparation of NR/Clay Nanocomposite	12
	3.3.2.1 Melt Technique	12
	3.3.2.2 Solution Technique	12
IV	RESULTS AND DISCUSSION	
	4.1 Characterization of Organically Modified	
	Montmorillonites	17
	4.1.1 AAS	17
	4.1.2 FTIR	18
	4.1.3 TGA	20
	4.1.4 XRD	21
	4.2 Characterization of NR/Clay composites	24
	4.3 Cure Characteristics of NR/Clay composites	28
	4.4 Tensile Properties of NR/Clay composites	29
V	CONCLUSIONS	34
	REFERENCES	35

CHAPTER	PAGE
APPENDICES	
Appendix A	38
Appendix B	39
Appendix C	41
Appendix D	46
CURRICULUM VITAE	51

LIST OF TABLES

ΓABLE		PAGE
2.1	Composition of raw NR	3
2.2	Ideal formulas of smectite clays	5
4.1	Na ⁺ exchanged percentage using different modifying agents	17
4.2	Thermal degradation temperatures of modifying agent and	
	organically modified MMT	21
4.3	Basal spacings of organically modified MMT	23
4.4	Cure characteristics of NR/clay composites	27
C1	Tensile strength testing data of organically modified	
	MMT/NR composites prepared by solution technique	41
C2	Tensile strength testing data of organically modified	
	MMT/NR composites prepared by melt technique	41
C3	Tensile strength testing data of organically modified	
	MMT/NR composites prepared by solution technique	
	as a funtion of clay loading	42
C4	Tensile strength testing data of organically modified	
	MMT/NR composites prepared by melt technique	
	as a funtion of clay loading	42
C5	Elongation-at-break testing data of organically modified	
	MMT/NR composites prepared by solution technique	43
C6	Elongation-at-break testing data of organically modified	
	MMT/NR composites prepared by melt technique	43
C7	300 % Modulus testing data of organically modified	
	MMT/NR composites prepared by solution technique	44

TABLE		PAGE
C8	300 % Modulus testing data of organically modified	
	MMT/NR composites prepared by melt technique	44
C9	Shore hardness data of organically modified MMT/NR	
	composites prepared by solution technique	45
C10	Shore hardness data of organically modified MMT/NR	
	composites prepared by melt technique	45

LIST OF FIGURES

FIGUI	FIGURE	
2.1	Structure of the cis-1,4-isoprene unit	3
2.2	Structure of the layered silicate	4
2.3	Types of polymer-layered-silicate composites:	
	(a) conventional composite, (b) intercalated nanocomposite,	
	(c) exfoliated nanocomposite	6
3.1	Chemical structures of modifying agents	9
3.2	Flow diagram of organically-modified-MMT preparation	14
3.3	Flow diagram of NR/clay composite prepared by melt	
	technique	15
3.4	Flow diagram of NR/clay composite prepared by solution	
	technique	16
4.1	FTIR spectra of modifying agents: (a) DO, (b) TET,	
	(c) HEX. (d) OC, (e) HEXT, (f) OCT	18
4.2	FTIR spectra of (a) Na-MMT, (b) DO-MMT, (c) TET-MMT,	
	(d) HEX-MMT, (e) OC-MMT, (f) HEXT-MMT,	
	(g) OTDEC-MMT	19
4.3	TGA thermograms of (a) DO, (b) DO-MMT, (c) Na-MMT	20
4.4	XRD spectra of (a) Na-MMT, (b) DO-MMT, (c) TET-MMT,	
	(d) HEX-MMT, (e) OC-MMT	22
4.5	XRD spectra of (a) Na-MMT, (b) HEXT-MMT,	
	(c) OCT-MMT	22

FIGURE PAGE

4.6	XRD spectra of 7 phr NR-Clay composites prepared by solution	
	technique (a) pure NR. (b) Na-MMT/NR, (c) DO-MMT/NR,	
	(d) TET-MMT/NR, (e) HEX-MMT/NR, (f) OC-MMT/NR,	
	(g) HEXT-MMT/NR, (h) OCTDEC-MMT/NR	24
4.7	XRD spectra of 7 phr NR/clay composites prepared by melt	
	technique (a) pure NR, (b) Na-MMT/NR, (c) DO-MMT/NR,	
	(d) TET-MMT/NR, (e) HEX-MMT/NR, (f) OC-MMT/NR,	
	(g) HEXT-MMT/NR. (h) OCT-MMT/NR	25
4.8	XRD spectra of OC-MMT/NR composites prepared by solution	
	technique with clay loading of (a) 3 phr, (b) 7 phr, (c) 10 phr	27
4.9	XRD spectra of OC-MMT/NR composites prepared by melt	
	technique with clay loading of (a) 3 phr, (b) 7 phr, (c) 10 phr	27
1.10	Tensile strength of NR/clay composites: (a) solution technique,	
	(b) melt technique	30
4.11	Hardness of NR/clay composites: (a) solution technbique,	
	(b) melt technique	30
4.12	300% Modulus of NR/clay composites: (a) solution technbique,	
	(b) melt technique	31
4.13	Elongation at break of NR/clay composites:	
	(a) solution technique, (b) melt technique	32
4.14	Tensile strength of OC-MMT/NR composites as a function	
	of clay loading: (a) solution technique, (b) melt technique	33
Al	Calibration curve of standard Na ⁺ solutions	38
Bl	TGA thermograms of modifying agents: (a) DO, (b) TET,	
	(c) HEX, (d) OC, (e) HEXT, (f) OCT	39
B2	TGA thermograms of primary-alkylamine modified MMTs:	
	(a) DO-MMT, (b) TET-MMT, (c) HEX-MMT, (d) OC-MMT	39

FIGURE		PAGE
В3	TGA thermograms of quaternary-ammonium-salt	
	modified MMTs	40
D1	Torque-time-temperature relationship of NR	47
D2	Torque-time-temperature relationship of Na-MMT/NR	47
D3	Torque-time-temperature relationship of DO-MMT/NR	48
D4	Torque-time-temperature relationship of TET-MMT/NR	48
D5	Torque-time-temperature relationship of HEX-MMT/NR	49
D6	Torque-time-temperature relationship of OC-MMT/NR	49
D7	Torque-time-temperature relationship of HEXT-MMT/NR	50
D8	Torque-time-temperature relationship of OCT-MMT/NR	50

ABBREVIATIONS

MMT = Montmorillonite

Na-MMT = Sodium montmorillonite

DO = Dodecylamine

TET = Tetradecylamine

HEX = Hexadecylamine

OC = Octadecylamine

HEXT = Hexadecyltrimethyl ammonium chloride

OCT — Octadecyltrimethyl ammonium bromide

meq = Milliequivalent

NR = Natural rubber