

การสร้างชลิคาแบบอินชิทในยงธรรมชติกรฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลตและสารควบคู่ไซเลน

นางสาว สรัลนุช วัฒนสมย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณทิต
สาขาวิชาปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



IN SITU SILICA FORMATION IN NATURAL RUBBER GRAFTED
WITH METHYL METHACRYLATE AND SILANE COUPLING AGENT

Miss Sarannut Wattanasamai

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

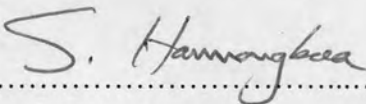
Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

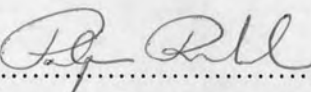
512058

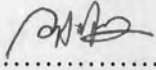
Thesis Title *IN SITU* SILICA FORMATION IN NATURAL RUBBER
GRAFTED WITH METHYL METHACRYLATE AND
SILANE COUPLING AGENT
By Miss Sarannut Wattanasamai
Field of study Petrochemistry and Polymer Science
Advisor Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.
Co-Advisor Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

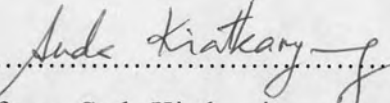
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

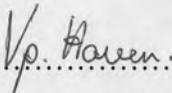
.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

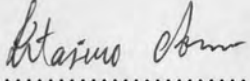
THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Advisor
(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

.....Co-Advisor
(Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Examiner
(Associate Professor Voravee P. Hoven, Ph.D.)

.....Examiner
(Amarawan Intasiri, Ph.D.)

สรุตนุช วัฒนสมัย: การสร้างซิลิกาแบบอินซิทูในยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลตและสารควบคู่ไซเลน (*IN SITU* SILICA FORMATION IN NATURAL RUBBER GRAFTED WITH METHYL METHACRYLATE AND SILANE COUPLING AGENT) อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร.วราวุฒิ ตั้งพสุธาตล, อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 67 หน้า.

การปรับปรุงการยึดติดและความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติ (NR) ที่กราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลต (MMA) กับซิลิกา กระทำขึ้นโดยใช้เกมมาเมทาคริลอกซีโพรพิลไทรเมทอกซีไซเลน (γ -MPS) เป็นสารควบคู่ไซเลน ขั้นแรกเป็นการกราฟต์น้ำยางธรรมชาติ (30%DRC) ด้วย MMA มอนอเมอร์ โดยใช้ควิมีนไฮโดรเพอรออกไซด์/เทตระเอทิลินเพนตามีนเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ อนุภาคยางที่กราฟต์แล้วมีลักษณะที่ส่วนของยางเป็นแกนกลาง และมีชั้นรอบนอกเป็นพอลิเมทิลเมทาคริเลตดังผลวิเคราะห์จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ขั้นต่อมาจึงได้กราฟต์ NR-g-MMA ด้วย γ -MPS หลังจากนั้นจึงได้นำเทตระเอทอกซีไซเลน (TEOS) มาผสมกับน้ำยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วย MMA และ γ -MPS เพื่อสร้างซิลิกาให้เกิดขึ้นภายในยางที่กราฟต์ดังกล่าว อนุภาคลาเท็กซ์ของคอมพอลิตที่ได้มีลักษณะเป็นชั้นซิลิกาที่เกิดขึ้นหุ้มอนุภาคยางที่อยู่เป็นแกนกลาง ขนาดของอนุภาคอินซิทูซิลิกาที่เกิดจาก γ -MPS-TEOS มีแนวโน้มที่จะขนาดเล็กกว่าซิลิกาที่เกิดจาก TEOS เพียงชนิดเดียว เนื่องจาก γ -MPS สามารถป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคโดยหมู่เมทาคริลอิลและเป็นไปได้ว่าสามารถสร้างพันธะเคมีเชื่อมยางกับซิลิกาได้ การเปลี่ยนรูปจาก γ -MPS-TEOS ไปเป็นอนุภาคซิลิกาในคอมพอลิตมีค่าอยู่ระหว่าง 60-90% อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) ของ NR-g-MMA- γ -MPS และยางที่ผสมกับ TEOS มีค่าอยู่ระหว่าง -67.3 ถึง -68.5 $^{\circ}$ C และยังพบหลักฐานที่เป็นไปได้ของการเกิดปฏิสัมพันธ์กันระหว่างอนุภาคอินซิทูซิลิกากับโมเลกุลยางอันได้แก่ค่า T_g ที่สอง ณ ช่วง -10.2 ถึง -11.3 $^{\circ}$ C

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต สรุตนุช วัฒนสมัย

ปีการศึกษา 2551 ลายมือชื่ออ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก [ลายมือ]

ลายมือชื่ออ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์ร่วม [ลายมือ]

4872499223: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: NATURAL RUBBER/ *IN SITU* SILICA/ SOL-GEL PROCESS/
METHYL METHACRYLATE/ GRAFTED NATURAL RUBBER/ GAMMA-
METHACRYLOXYPROPYL TRIMETHOXYSILANE

SARANNUT WATTANASAMAI: *IN SITU* SILICA FORMATION IN
NATURAL RUBBER GRAFTED WITH METHYL METHACRYLATE AND
SILANE COUPLING AGENT. ADVISOR: ASST. PROF. VARAWUT
TANGPASUTHADOL, Ph.D., CO-ADVISOR: PROF. SUDA
KIATKAMJORNWONG, Ph.D., 67 pp.

The improvement in the adhesion and compatibility between natural rubber (NR) grafted with methyl methacrylate (MMA) and silica by the use of γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane (γ -MPS) as a silane coupling agent was reported. In the first step, the NR latex (30%DRC) was grafted with MMA monomer using cumene hydroperoxide/tetraethylene pentamine (CHPO/TEPA) redox system as an initiator. The latex core and PMMA shell feature was found by transmission electron microscopic (TEM) analysis. Graft copolymerization of NR-g-MMA with γ -MPS was then proceeded. The NR-g-MMA- γ -MPS latex was mixed with tetraethoxysilane (TEOS) in order to generate silica in the grafted rubber. The composite latex particles appeared to be a core-shell structure with silica formed in the shell layer. The particle size of *in situ* silica from γ -MPS-TEOS tended to be smaller than the silica from TEOS alone, because γ -MPS was able to prevent particle aggregation by the methacryloyl group, and possible to provide a chemical link between the NR and silica. The conversion of γ -MPS-TEOS to silica particles in the composite was between 60 to 90%. The T_g 's of NR-g-MMA- γ -MPS, and that mixed with TEOS were found to be between -67.3 to -68.5°C. A possible evidence for interaction between the *in situ* silica particles and the rubber molecules was found as second T_g 's at -10.2 to -11.3°C.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature: *Sarannut Wattanasamai*

Academic Year: 2008 Advisor's Signature: *[Signature]*

Co-Advisor's Signature: *Suda Keethary*

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank all supportive individuals during my Master study. My deepest appreciation goes to my advisor, Assistant Professor. Varawut Tangpasuthadol. He has always been extremely generous with his time and knowledge. It was a great pleasure for me to conduct this thesis under his supervision. I am sincerely grateful to my co-advisor, Professor. Suda Kiatkamjornwong for her valuable advice and review the thesis book. I also wish to thank Professor. Pattarapan Prasassarakitch, the thesis committee chairman and Assistant Professor. Voravee P. Hoven and Dr. Amarawan Intasiri, the thesis committee members for their advice and valuable suggestion in this research.

Moreover, I appreciate comments, kindness, and warm friendship from all members in Organic Synthesis Research Unit. Last but not least, I also want to thank my family for their love, encouragement and support throughout my entire study.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES.....	xi
LIST OF SCHEMES.....	xiii
LIST OF ABBREVIATIONS.....	xiv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 The purpose of the investigation.....	1
1.2 Objectives.....	2
1.3 Scope of the investigation.....	3
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Natural Rubber	4
2.1.1 Natural rubber latex.....	5
2.1.2 Modification of natural rubber.....	6
2.2 Polymer grafting on natural rubber	6
2.2.1 Grafting copolymer.....	6
2.2.2 Natural rubber-graft-methyl methacrylate.....	7
2.2.3 Core-shell mechanism.....	12
2.3 Fillers for rubber.....	13
2.3.1 Reinforcing fillers.....	14
2.3.2 Silica.....	15
2.4 Silica formation by sol-gel process of TEOS.....	17

	Page
2.5 Silane coupling agent.....	20
2.6 Swelling.....	26
 CHAPTER III MATERIALS.....	 27
3.1 Materials.....	27
3.2 Procedures.....	27
3.2.1 Preparation of NR grafted with MMA, γ -MPS and TEOS..	27
3.3 Characterization of NR grafted with MMA	29
3.3.1 Grafting efficiency.....	29
3.3.2 Chemical functional group of grafted NR.....	30
3.3.3 Morphology of grafted NR particles in latex	30
3.4 Silica content in the composites	30
3.5 Morphology of silica particles in the composites.....	32
3.6 Thermal Properties.....	32
3.7 ^{29}Si -NMR Analysis.....	32
3.8 Swelling measurements.....	32
 CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSION.....	 33
4.1 Grafting of NR with MMA	33
4.2 Grafting of NR-g-MMA with γ -MPS.....	37
4.2.1 Latex stability.....	38
4.2.2 Silica formation in NR-g-MMA- γ -MPS.....	39
4.2.3 Grafting efficiency of γ -MPS.....	42
4.3 <i>In situ</i> formation of silica from TEOS and γ -MPS in the grafted NR composites.....	42
4.3.1 General observation.....	42
4.3.2 Effect of heating time on silica formation in the latex compound.....	43

	Page
4.3.3 FT-IR Spectroscopy analysis of the <i>in situ</i> silica	44
4.3.4 Morphological investigation of the <i>in situ</i> silica composites.....	46
4.3.5 Content of <i>in situ</i> silica.....	47
4.3.6 Scanning electron micrographs (SEM).....	48
4.3.7 Solid-state ^{29}Si NMR analysis.....	52
4.4 Swelling behaviour.....	54
4.5 Thermal properties.....	55
 CHAPTER V CONCLUSIONS AND SUGGESTION.....	 59
5.1 Conclusions.....	59
5.2 Suggestions for future work.....	60
 REFERENCES.....	 61
VITAE.....	67

LIST OF TABLES

Table	Page
2.1 Composition of fresh <i>Hevea</i> latex	5
3.1 Mixing order of γ -MPS in the latex compound	28
3.2 Formulations of the latex compounds for the preparation of the grafted NR.....	29
4.1 Grafting efficiency of NR latex with MMA.....	34
4.2 The silica content and percentage of γ -MPS conversion to silica.....	41
4.3 The silica content and percentage conversion of γ -MPS and TEOS to silica.....	47
4.4 Designation of the various structural units of silicon atoms in TEOS and γ -MPS.....	53
4.5 Glass transition temperature of the composite films.....	56
4.6 Results from thermo-gravimetric analysis of various composite films...	58

LIST OF FIGURES

Figure	Page
2.1 <i>Cis</i> and <i>trans</i> isomers of natural rubber	5
2.2 Graft copolymerization.....	6
2.3 Scheme of seeded emulsion polymerization leading to graft copolymer. Water-phase polymerization to form homopolymer of water-soluble monomer and cross-linking of the graftable seed polymer within the particle phase	13
2.4 Structure of the material: (1) filler, (2) polymer layer around particles, (3) occluded polymer and (4) matrix	15
2.5 Surroundings of Si in silica: geminal, isolated, vicinal, siloxane bridges	16
2.6 Sketches of primary particle, aggregates and agglomerates occurring in silica	16
2.7 Structure of γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane (γ -MPS).....	22
4.1 Comparison of the transmission electron micrographs of (a) NR and (b) NR-g-MMA.....	34
4.2 Comparison between the FTIR spectra of NR and NR-g-MMA.....	35
4.3 Comparison of the fractured surfaces of (a) NR and (b) NR-g- MMA film by SEM.....	36
4.4 EDX spectra of (a) NR and (b) NR-g-MMA.....	37
4.5 Transmission electron micrographs of (a) NR-g-MMA- γ -MPS2, (b) NR-g- γ -MPS2 and (c) unbound silica particles found in NR-g- γ -MPS2.....	40
4.6 Scanning electron micrographs of (a) NR-g-MMA- γ -MPS1 (1.76 phr of γ -MPS) and (b) NR-g-MMA- γ -MPS2 (3.53 phr of γ -MPS).....	41

	Page
4.7 Photographs of (a) NR-g-MMA, (b) NR-g-MMA-TEOS15, (c) NR-g-MMA- γ -MPS2, (d) NR-g-MMA- γ -MPS2-TEOS15.....	43
4.8 Changes of silica content and %conversion of γ -MPS/TEOS to silica as a function of heating time for the <i>in situ</i> silica/NR-g-MMA- γ -MPS composites at 50°C.....	44
4.9 FT-IR spectra of (a) NR, (b) NR-g-MMA, (c) NR-g-MMA-TEOS, (d) NR-g-MMA- γ -MPS, (e) NR-g-MMA- γ -MPS-TEOS, (f) NR-TEOS, (g) NR-g- γ -MPS.....	45
4.10 Transmission electron micrograph of (a) NR-g-MMA-TEOS15, (b) NR-g-MMA- γ -MPS2-TEOS15 and (c) NR-g-TEOS15 (d) silica particles of unbound TEOS found in NR-TEOS sample.....	46
4.11 Scanning electron micrographs of the composite films: (a) NR-g-MMA-TEOS5, (b) NR-g-MMA-TEOS10, (c) NR-g-MMA-TEOS15, (d) NR-g-MMA- γ -MPS1-TEOS5, (e) NR-g-MMA- γ -MPS1-TEOS10, (f) NR-g-MMA- γ -MPS1-TEOS15, (g) NR-g-MMA- γ -MPS2-TEOS5, (h) NR-g-MMA- γ -MPS2-TEOS10, (i) NR-g-MMA- γ -MPS2-TEOS15...	49
4.12 EDX spectra of NR-g-MMA- γ -MPS-TEOS.....	52
4.13 ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of (a) NR-g-MMA- γ -MPS2 (b) NR-g-MMA- γ -MPS2-TEOS15.....	54
4.14 Degree of swelling of the (1) NR, (2) NR-g-MMA, (3) NR-g-MMA- γ -MPS, (4) NR-g-MMA-TEOS and (5) NR-g-MMA- γ -MPS-TEOS composite films.....	54
4.15 DSC curves of the NR-g-MMA and the generated silica inside the NR-g-MMA.....	56
4.16 Thermo-gravimetric curves of various composite films.....	57

LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
2.1 Mechanism of the graft copolymerization of MMA onto NR.....	11
2.2 Hydrolysis and condensation reaction of TEOS to form silica.....	17
2.3 Differences in mechanism depending on the type of catalyst used in the silicon-based sol-gel process.....	18
2.4 Hydrolysis and condensation of trialkoxysilane to give poly-silsesquioxane.....	21
3.1 Polymerization reaction of TEOS to silica.....	31
3.2 Polymerization reaction of γ -MPS to alkylated silica	31

LIST OF ABBREVIATIONS

°C	Degrees Celsius
CHPO	Cumene hydroperoxide
DRC	Dry rubber content
DSC	Differential scanning calorimetry
EDXS	Energy dispersive X-ray spectrometer
FT-IR	Fourior transform infrared spectroscopy
GE	Grafting efficiency
HA	High ammonia
MMA	Methyl methacrylate
γ -MPS	γ -Methacryloxypropyl trimethoxysilane
NR	Natural rubber
phr	Parts per hundred parts of rubber
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
SDS	Sodium dodecyl sulfate
SEM	Scanning electron microscopy
T _g	Glass transition temperature
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxide
TEM	Transmission electron microscopy

TEOS	Tetraethoxysilane
TEPA	Tetraethylenepentamine
TGA	Thermal gravimetric analysis