

**A STUDY OF VISCOELASTIC PROPERTIES
OF FLY ASH/NATURAL RUBBER COMPOSITES**



THANUNYA SAOWAPARK

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
(POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2012**

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

Copyright by Mahidol University

A STUDY OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF FLY ASH/NATURAL RUBBER COMPOSITES

THANUNYA SAOWAPARK 4938073 SCPO/D

Ph.D. (POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)

THESIS ADVISORSY COMMITTEE : CHAKRIT SIRISINHA, Ph.D.,
NARONGRIT SOMBATSOMPOP, Ph.D., PONGDHORN SAE-OUI, Ph.D.

ABSTRACT

Fly ash (FA) as a by-product of power station plants consists of silicon dioxide (SiO_2) similar to precipitated silica. Typically, FA particles are spherical with smooth surfaces having significant influences on mechanical and properties of polymeric composites. According to previous work, only the mechanical properties of FA filled NR have been studied and compared with precipitated silica. Thus, in this research, further investigation in properties of FA filled NR is extended by focusing mainly on the viscoelastic properties. The results obtained reveal that the incorporation of FA in NR increases storage modulus (G') and bulk viscosity under both oscillatory and steady shear flows. Moreover, the higher the FA loading, the larger the magnitude of viscous response in the FA filled NR compounds. The explanation is proposed in terms of a ball-bearing effect of FA particles associated with a molecular degradation of the rubber matrix as induced by the complex substances formed via fatty acids in the non-rubber component of NR together with heavy metals in FA particles. Such complex substances are believed to catalyze the degradation process of rubber molecules leading to storage instability of the compounds. Such a degradation process could effectively be suppressed by the addition of an amine-based antioxidant (6-PPD).

By the incorporation of silanes, namely, Si-69 (bis (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide), Si-264 (3-thiocyanatopropyl triethoxy silane), and VTEO (vinyltriethoxysilane), the increase in G' of compounds is found mainly in the system with Si-69 silane. Also, the pre-surface treatment of milled FA particles is shown to be an appropriate technique for FA surface treatment. With various curing systems, the cure reversion phenomenon is observed in the sulfur system with increased FA loading. On the other hand, the peroxide curing system exhibits the marching phenomenon, particularly at high FA loading greater than 150 phr. Additionally, the NR vulcanizates filled with FA in all curing systems show progressive decrease in tensile strength with increased FA loading, due to poor filler-rubber interactions. By treating FA surfaces with silanes, a marginal improvement in mechanical properties of NR/FA composites is observed in all curing systems with Si-69 silane due to the free sulfur released from the Si-69 during the curing process. On the contrary, insignificant changes in mechanical properties with other silanes are attributed to the small amount of active silanol groups on FA surfaces.

KEY WORDS: FLY ASH/ NATURAL RUBBER/ VISCOELASTIC PROPERTIES/
FILLER/RHEOLOGY

430 pages

การศึกษาสมบัติสภาพหยุ่นหนืดของวัสดุเชิงประกอบของยางธรรมชาติที่มีเถ้าลอยเป็นสารตัวเติม

A STUDY OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF FLY ASH/NATURAL RUBBER COMPOSITES

ธัญญา เสาวภาคย์ 4938073 SCPO/D

ปร.ด. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ชาคริต สิริสิงห, Ph.D., ณรงค์ฤทธิ์ สมบัติสมภพ, Ph.D., พงษ์ธร แช่อยู่, Ph.D.

บทคัดย่อ

เถ้าลอยนั้นเป็นวัสดุผลพลอยได้ที่ได้จากโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้ามีองค์ประกอบคือซิลิกอนไดออกไซด์ เช่นเดียวกับซิลิกา โดยปกติแล้วอนุภาคเถ้าลอยมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีพื้นผิวเรียบซึ่งมีผลต่อสมบัติสภาพเชิงกลซึ่งในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติที่มีเถ้าลอยเป็นสารตัวเติมดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาต่อเนื่องโดยทำการศึกษาสมบัติสภาพหยุ่นหนืดของยางธรรมชาติที่มีเถ้าลอยเป็นสารตัวเติม ผลการทดลองพบว่าการเติมเถ้าลอยลงในยางธรรมชาตินั้นทำให้โมดูลัสการสะสมและความหนืดภายใต้การไหลด้วยแรงเฉือนแบบคงตัว (Steady shear flow) และแบบออสซิลลาทอรี (Oscillatory flow) ของยางคอมพาวด์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าปริมาณของเถ้าลอยที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ปริมาณการตอบสนองต่อเชิงของไหล (Viscous response) ในยางธรรมชาติที่มีเถ้าลอยเป็นสารตัวเติมสูงมากขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากผลของการกีดขวางแบบลูกปืน (Ball bearing effect) ของอนุภาคเถ้าลอยร่วมกับการเกิดการเสื่อมสลายโมเลกุลยางธรรมชาติซึ่งถูกกระตุ้นโดยสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดจากกรดไขมันที่ประกอบอยู่ในส่วนที่ไม่ใช่ยาง (Non-rubber substances) ในยางธรรมชาติ กับโลหะหนักในอนุภาคเถ้าลอย โดยเชื่อว่าสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวสามารถเร่งกระบวนการเสื่อมสลายของโมเลกุลยาง ซึ่งการเสื่อมสลายดังกล่าวสามารถถูกยับยั้งได้อย่างมีประสิทธิภาพได้โดยการเติมสารกั้นเสื่อมประเภทเอมีน (Amine-based antioxidant) จากการเติมสารควบคู่ไซเลน 3 ชนิด คือ Si-69 Si-264 และ VTEO พบว่ามีเพียงสารควบคู่ไซเลน Si-69 ที่ส่งผลให้โมดูลัสการสะสมของสารประกอบของยางธรรมชาติที่มีเถ้าลอยเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่า วิธีการทำการปรับปรุงพื้นผิวของเถ้าลอยที่มีการบดก่อนเป็นวิธีที่เหมาะสมในการปรับปรุงพื้นผิวของเถ้าลอย ในส่วนผลของระบบการคงรูป พบว่าการคงรูปด้วยกำมะถันเกิดปรากฏการณ์ที่โมดูลัสของยางมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของเถ้าลอยนั้นเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์แสดงการเกิดปรากฏการณ์ที่โมดูลัสของยางมีค่าเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะเมื่อมีปริมาณของเถ้าลอยมากกว่า 150 ส่วน เมื่อเทียบกับยาง 100 ส่วน โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยางธรรมชาติที่มีเถ้าลอยเป็นสารตัวเติมในทุกระบบการคงรูปแสดงการลดลงของแรงดึงอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณของเถ้าลอยเพิ่มขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมและยางธรรมชาติมีน้อย เมื่อทำการปรับปรุงเถ้าลอยด้วยสารควบคู่ไซเลน พบว่าสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อใช้สารควบคู่ไซเลน Si-69 ภายใต้ระบบการคงรูปด้วยกำมะถันและเปอร์ออกไซด์เนื่องจากกำมะถันอิสระที่ปล่อยออกจากสารควบคู่ไซเลน Si-69 ระหว่างการคงรูป ในทางตรงกันข้าม สารควบคู่ไซเลนชนิดอื่นไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของยางที่คงรูป เนื่องจากปริมาณที่น้อยของหมู่ไซลานอลบนผิวของอนุภาคเถ้าลอย