

**COMPARISON OF COUPLING EFFECTIVENESS AMONG
AMINO-, CHLORO-, AND MERCAPTO SILANE IN
CHLOROPRENE RUBBER**



CHOMSRI SIRIWONG

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

2014

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

COMPARISON OF COUPLING EFFECTIVENESS AMONG AMINO-, CHLORO-, AND MERCAPTO SILANE IN CHLOROPRENE RUBBER

CHOMSRI SIRIWONG 5337958 SCME/D

Ph.D. (MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING)

THESIS ADVISORY COMMITTEE: CHAKRIT SIRISINHA, Ph.D., PONGDHORN SAE-OUI, Ph.D., KALYANEE SIRISINHA, Ph.D., TOEMSAK SRIKHIRIN, Ph.D.

ABSTRACT

This research was divided into 2 parts. Part I, silica surface modification and characterization: the 3 types of silane coupling agent (SCA) were used to modify surfaces of precipitated silica (PSi) by silanization reaction. The characteristics of surface-modified PSi were determined by BET technique, particle size analysis, Sear number, Zeta potential, elementary analysis, DRIFT and ^{29}Si NMR spectroscopy. Also, a relative grafting ratio of silane onto surfaces of PSi prepared under different conditions was calculated. The 3 types of SCAs used in this work were: 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES), 3-chloropropyl triethoxysilane (CPTES) and bis (3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) with various loadings up to 8 % by weight of PSi. Results revealed that the highest performance of grafting at a given SCA loading is found in TESPT-modified PSi. Part II was focused on the influence of PSi surface modification on properties of rubber compounds and vulcanizates. Polychloroprene rubber (CR) was mixed with unmodified and silane-modified PSi. Cure, viscoelastic, mechanical and dynamic properties of PSi filled CR were investigated. The Payne effect magnitude and bound rubber content were used to demonstrate the reinforcement behavior and the rubber-filler interaction of PSi filled CR, respectively. Moreover, the properties of rubber compounds as affected by different surface treatment techniques (i.e., in-situ and pre-modified techniques) were compared. Among APTES, CPTES and TESPT silanes, both APTES and TESPT were capable of reducing the filler network formation to a greater extent than the CPTES, leading to the superior compound processability especially when prepared by the in-situ technique. Mechanical properties of vulcanizates were investigated, and the results reveal that the type and loading of SCAs affect not only the compound processability, but also the vulcanizate mechanical properties. Moreover, the amino and mercapto groups of APTES and TESPT, respectively, significantly enhance the mechanical properties of CR vulcanizates more effectively than the chloro groups of CPTES. This might be ascribed to the combined effects of enhanced rubber-filler interaction, improved filler dispersion and state-of-mix as evidenced by Payne effect and SEM results.

KEY WORDS: POLYCHLOROPRENE RUBBER/
SILANE COUPLING AGENT/ SURFACE MODIFICATION/
PRECIPITATED SILICA/MECHANICAL PROPERTY

274 pages

<p>การเปรียบเทียบประสิทธิภาพการเชื่อมประสานของอะมิโน คลอโร และเมอร์แคปโตไซเลนในยางคลอโรพรีน</p> <p>COMPARISON OF COUPLING EFFECTIVENESS AMONG AMINO-, CHLORO-, AND MERCAPTO SILANE IN CHLOROPRENE RUBBER</p> <p>โคมศรี ศิริวงศ์ 5337958 SCME/D</p> <p>ปร.ด. (วิทยาศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุ)</p> <p>คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ชาคริต ศิริสิงห์, Ph.D., พงษ์ธร แซ่ฮุย, Ph.D., กัลยาณี ศิริสิงห์, Ph.D., เดิมศักดิ์ ศรีศิริรินทร์, Ph.D.</p> <p>บทคัดย่อ</p> <p>งานวิจัยนี้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน ดังนี้ ส่วนที่ 1 การปรับปรุงพื้นผิวของซิลิกาด้วยสารคู่ควบไซเลน 3 ชนิด อันได้แก่ อะมิโนไซเลน คลอโรไซเลน และเมอร์แคปโตไซเลน โดยการทำให้ซิลานาในส้เซชัน (Silanization) จากนั้นทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของซิลิกาที่ดัดแปรพื้นผิวเรียบร้อยแล้ว (SCA-modified PSi) โดยใช้เทคนิคการหาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วย บีอีที (BET) การวัดขนาดของซิลิกาด้วยเครื่องวัดขนาด (Particle size analyzer) การไทเทรตหาปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (Sear number) การวัดค่าศักย์ไฟฟ้าบนพื้นผิว (Zeta potential) การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่เปลี่ยนไปด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีแบบดิฟฟิวส (Diffuse reflectance infrared transform spectroscopy) และการวิเคราะห์โครงสร้างของสารคู่ควบไซเลนบนผิวของซิลิกาด้วยเทคนิคซิลิกอนเอนเอ็มอาร์ (²⁹Si-NMR spectroscopy) นอกจากนี้ทำการหาปริมาณอัตราส่วนสัมพัทธ์ (Relative grafting ratio) ของสารคู่ควบไซเลนบนผิวของซิลิกา (ในงานวิจัยนี้มีการใช้สารคู่ควบไซเลน 3 ชนิด ได้แก่ 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอททอกซีไซเลน (APTES) 3-คลอโรโพรพิลไตรเอททอกซีไซเลน (CPTES) และ บิส (3-ไตรเอททอกซีไซริลโพรพิล เติตระซิลไฟด์ (TESPT) โดยทำการแปรเปลี่ยนปริมาณของสารคู่ควบดังกล่าวจนสูงสุดที่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิกา) ผลการศึกษาพบว่า สารคู่ควบชนิด TESPT มีประสิทธิภาพในการเกิดซิลานาในส้เซชันบนผิวของซิลิกาได้สูงที่สุด เมื่อเทียบปริมาณสารคู่ควบที่เท่ากัน ส่วนที่ 2 ศึกษาอิทธิพลของซิลิกาที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยสารคู่ควบไซเลนที่มีต่อสมบัติของยางคอมพาวด์ (Rubber compounds) และยางวัลคาไนซ์ (Vulcanizates) โดยทำการผสมยางคลอโรพรีนกับซิลิกาที่ไม่ได้ดัดแปรพื้นผิว (Unmodified PSi) และซิลิกาที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยสารคู่ควบไซเลน (SCA-modified PSi) และนำไปตรวจสอบพฤติกรรมการสุกตัว (Cure properties) สมบัติหยุ่นหนืด (Viscoelastic properties) สมบัติเชิงกล (Mechanical properties) และสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic properties) โดยอธิบายพฤติกรรมเสริมแรงของซิลิกาและอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกา ด้วยค่าปริมาณอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับสารตัวเติม (Filler-filler interaction) และค่าปริมาณยางบาวด์ (Bound rubber content) ตามลำดับ นอกจากนี้ทำการเปรียบเทียบผลของเทคนิคการดัดแปรพื้นผิวของซิลิกาต่อสมบัติของยางคอมพาวด์ พบว่าระหว่างสารคู่ควบไซเลน 3 ชนิด อันได้แก่ APTES CPTES และ TESPT นั้น สารคู่ควบชนิด APTES และ TESPT สามารถลดแรงอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับซิลิกาได้มีประสิทธิภาพเหนือกว่าสารคู่ควบชนิด CPTES ส่งผลให้มีคุณภาพการผสมที่ดีกว่า ซึ่งสามารถเห็นได้ชัดในกรณีการดัดแปรพื้นผิวซิลิกาด้วยเทคนิคแบบใส่ผสมพร้อมกันยาง (in-situ technique) นอกจากนี้พบว่าชนิดและปริมาณของสารคู่ควบไซเลนไม่เพียงมีผลต่อกระบวนการผสมของยางคอมพาวด์เท่านั้น แต่ยังมีผลต่อสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ด้วย โดยหมู่อะมิโนและหมู่เมอร์แคปโตของสารคู่ควบชนิด APTES และ TESPT สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางคลอโรพรีนได้เหนือกว่าหมู่คลอโรของสารคู่ควบชนิด CPTES ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสารคู่ควบไซเลนทั้ง 2 ชนิดนี้สามารถเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างยางกับซิลิกาและสามารถลดอันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับซิลิกาได้มีประสิทธิภาพเหนือกว่า ส่งผลให้มีคุณภาพการผสมที่ดี ดังแสดงไว้ในผลของ Payne effect และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (Scanning electron microscope)</p> <p>274 หน้า</p>
--