

A STUDY OF STRUCTURE - PROPERTIES OF PURIFIED
NATURAL RUBBER



TIPPAWAN KOWITTEERAWUT

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
(POLYMER SCIENCE)

**With compliments
of**

Tippan Kowitteerawut

IN
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY

1997

ชื่อวิทยานิพนธ์	การศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติของยางธรรมชาติบริสุทธิ์
ผู้วิจัย	ทิพวรรณ โกวิทธีรฤทธิ
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์	กฤษฎา สุชีวะ, Ph.D. เสาวรภย์ บัวเล็ก, Dr.rer.nat ปราณี ภิญโญชีพ, Doctorat de l'Université du Maine
วันสำเร็จการศึกษา	8 เมษายน พ.ศ. 2540

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาโครงสร้างร่างแหและคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของยางธรรมชาติ “บริสุทธิ์” (purified natural rubber : PNR) ที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันโดยแปรเปลี่ยนชนิดของตัวเร่ง ได้แก่ TMTD ZDMC CBS TBBS และ MBT และระบบของการวัลคาไนซ์ ได้แก่ ระบบ CV (conventional vulcanisation system) และ ระบบ EV (efficient vulcanisation system) ซึ่งในการศึกษาครั้งนี้ได้เตรียม ยาง PNR โดยใช้เอนไซม์ย่อยสลายโปรตีน แล้วทำการปั่นแยกเพื่อเอาส่วนที่เป็นยางออกมา

ผลการศึกษาพบว่ายาง PNR จะมีอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ช้ากว่ายางที่ไม่ได้เอาส่วนประกอบที่ไม่ใช่ยางออก (whole natural rubber : WNR) ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกันในทุกชนิดของตัวเร่งที่ใช้และทั้ง 2 ระบบของการวัลคาไนซ์ นอกจากนี้ยังพบว่ายาง PNR ที่วัลคาไนซ์แล้วจะให้ปริมาณของโครงสร้างร่างแหต่ำกว่ายาง WNR ที่วัลคาไนซ์แล้ว จึงมีผลทำให้ PNR วัลคาไนซ์จะให้ ความแข็ง (hardness) และ modulus ต่ำกว่ายาง WNR วัลคาไนซ์ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันในทุกชนิดของตัวเร่งและระบบของการวัลคาไนซ์ นอกจากนี้ยาง PNR ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ CV ยังจะให้คุณสมบัติต้านทานต่อแรงดึง (tensile properties) และความต้านทานต่อการสึกกร่อน (abrasion resistance) ต่ำกว่ายาง WNR ที่วัลคาไนซ์ การใช้ตัวเร่งประเภทความเร็วสูงมาก (TMTD, ZDMC) หรือใช้เป็นตัวเร่งเสริมกับตัวเร่งประเภทความเร็วสูง (CBS) หรือความเร็วปานกลาง (MBT) จะให้ยางที่มีคุณสมบัติดีกว่ายางที่ใช้ตัวเร่งประเภทความเร็วสูง (CBS) หรือปานกลาง (MBT) เพียงอย่างเดียว แต่อย่างทั้ง 2 ชนิดจะให้คุณสมบัติดังกล่าวใกล้เคียงกันในยางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ EV นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณของกรดไขมันประเภทสเตอริกยังช่วยปรับปรุงคุณสมบัติเหล่านี้ด้วย แต่อย่างไรก็ตามคุณสมบัติการเพิ่มความร้อนหลังจากได้รับแรง (dynamic heat build-up property)

และการทนต่อการพับงอ (flex-cracking property) จะดีขึ้นในยางวัลคาไนซ์ที่เอาโปรตีนและส่วนที่ไม่ใช่ยางออก ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากโครงสร้างร่างแหที่สม่ำเสมอของโมโนซัลไฟด์ ไดซัลไฟด์ และ โพลีซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นในยางวัลคาไนซ์บริสุทธิ์ จากการวิจัยนี้ยังพบว่าคุณสมบัติทางฟิสิกส์เหล่านี้จะมีความสัมพันธ์กับปริมาณของโครงสร้างร่างแหในยางวัลคาไนซ์ นอกจากนี้โครงสร้างต่าง ๆ ของยางวัลคาไนซ์บริสุทธิ์สามารถวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคทางสเปกโตรสโคปี (solid-state $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy) แต่ในการวิจัยนี้พบว่าเทคนิคนี้มีข้อจำกัดคือสามารถวิเคราะห์ได้เฉพาะยางที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบ CV เท่านั้น และความแตกต่างระหว่างโครงสร้างของโมโนซัลไฟด์ และโครงสร้างของโพลีซัลไฟด์ยังไม่สามารถที่จะวิเคราะห์ได้ เนื่องจากสัญญาณเรโซแนนซ์ของทั้งสองโครงสร้างจะซ้อนทับกัน ดังนั้นจึงมีเพียงปริมาณของโครงสร้างร่างแหของยางวัลคาไนซ์ที่สามารถคาดการณ์ได้โดยใช้เทคนิคนี้

Thesis Title	A Study of Structure - Properties of Purified Natural Rubber
Name	Tippawan Kowitteerawut
Degree	Master of Science (Polymer Science)
Thesis Supervisory Committee	Krisda Suchiva, Ph.D. Sauvarop Bualek, Dr.rer.nat. Pranee Phinyocheep, Doctorat de l'Universite'du Maine
Date of Graduation	8 April B.E. 2540 (1997)

ABSTRACT

Sulphur vulcanisation of purified natural rubber (PNR), prepared by enzyme deproteinisation followed by centrifugation, were studied. The vulcanisation system, efficient (EV) and conventional (CV) vulcanisation systems, and the type of accelerator (TMTD, ZDMC, CBS, TBBS and MBT) were varied. The resulting network structures and properties of rubber vulcanisates were assessed.

The results obtained showed that, using the CV cure system, PNR cured at much slower rate and longer scorch time than its corresponding whole natural rubber (WNR), in which all non-rubber substances were present, for both vulcanisation systems and for all types of accelerators used. For a given amount of curing agents employed, PNR also cured to a lesser extent (lower degree of crosslinking) than did WNR. Thus, PNR generally gave softer vulcanisates or lower modulus than did WNR.

irrespective of the type vulcanisation system or the type of accelerator used. The tensile properties and abrasion resistance of PNR vulcanisates cured by the CV system were also generally poorer than those of WNR samples. The uses of ultrafast accelerator (TMTD, ZDMC) or their combinations with CBS or MBT gave PNR vulcanisates with better properties than the uses of fast (CBS, TBBS) or medium (MBT) accelerators alone. For EV vulcanisation system, PNR vulcanisates exhibited comparable tensile properties, hardness and abrasion resistance as those of WNR vulcanisates. Increasing the amount of stearic acid in the rubber formulation appeared to have a beneficial effect on the properties of PNR vulcanisates obtained. The generally poorer properties of PNR vulcanisates could be explained based on the effect of crosslink density.

However, heat build-up and flex-cracking properties of PNR vulcanisates showed improvement over those of WNR samples. This might be attributed to uniform distribution of mono-, di-, polysulphidic crosslinks in PNR vulcanisates compared with the WNR vulcanisates.

The study of the application of solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy to characterise the network structure of NR vulcanisates vulcanised by sulphur showed limited applicability of this technique. Only samples that were cured by the CV system of sulphur vulcanisation could be analysed. No useful signal appeared for the vulcanisates that were cured by the EV vulcanisation system. Differentiation between monosulphidic and polysulphidic crosslinks were not possible due to overlapping of signals. Thus, only the total crosslink density could be estimated for the rubber vulcanisates studied.