



THE STUDY OF NON-CATALYTIC  
HYDROGENATION OF POLYISOPRENES

CHULEEPORN THANOMSILP

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

อธิษฐานนาถ

๑๓

IN  
FACULTY OF GRADUATE STUDIES  
MAHIDOL UNIVERSITY  
1997

7H  
C 552 6  
'๐๐๗

ชื่อวิทยานิพนธ์	การศึกษาปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของโพลีไอโซพรีน
ผู้วิจัย	ชุลีพร ถนอมศิลป์
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์	ศรัณย์ โปษยะจินดา, Ph.D. กฤษฎา สุชีวะ, Ph.D. ปราณี วิทยุไชย, Doctorat de l' Université du Maine
วันที่สำเร็จการศึกษา	6 พฤษภาคม พ.ศ. 2540

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน (ไฮโดรจิเนชัน) ให้กับโพลีไอโซพรีน (PI) ทั้งที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นมา ซึ่งแบ่งเป็น cis-PI และ trans-PI และ จากยางธรรมชาติ โดยวิธีที่ใช้เป็นการเติมไฮโดรเจนแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic hydrogenation) ใช้สารเติมไฮโดรเจน คือ *p*-toluenesulphonylhydrazide (TSH) ซึ่งจะแตกตัวโดยความร้อนให้ diimide ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับพันธะคู่คาร์บอน-คาร์บอนในพอลิเมอร์ในการทดลองได้ใช้อัตราส่วนของ [TSH]/[C=C] ต่าง ๆ กัน เพื่อศึกษาปริมาณการเกิดไฮโดรจิเนชัน โดยใช้ รามานสเปกโทรสโกปี (FT-Raman spectroscopy) ในการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ไฮโดรจิเนชัน จากผลของรามานสเปกตรัม และ นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (NMR spectra) พบว่าเมื่อใช้ [TSH]/[C=C] เท่ากับ 4.0 จะเกิดไฮโดรจิเนชันอย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ศึกษาลดลง และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลกว้างขึ้นเมื่อเทียบกับสารตั้งต้น ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเกิดการแตกตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ จากการวิเคราะห์ทางความร้อนทั้งจาก Thermogravimetric analysis (TGA) และจาก Differential Scanning Calorimetry (DSC) พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความคงทนต่อความร้อน และ ความคงทนต่อปฏิกิริยากับออกซิเจนมากกว่าสารตั้งต้น

นอกจากนี้ ในงานวิจัยนี้ ยังได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของยางที่ขึ้นรูปแล้ว (natural rubber vulcanizate) โดยการใช้สารละลายของไซลีน (xylene) กับ บิวทานอล (butanol) เพื่อที่จะให้เกิดไฮโดรจิเนชันเฉพาะที่พื้นผิวของชิ้นงานเท่านั้น ผลที่ได้พบว่าสมบัติทั้งทางกล และความร้อน ของผลิตภัณฑ์ ต่ำกว่าสารตั้งต้น

Thesis Title            The Study of Non-Catalytic Hydrogenation of  
Polyisoprenes  
Name                    Chuleeporn Thanomsilp  
Degree                 Master of Science (Polymer Science)  
Thesis Supervisory Committee  
Saran Poshyachinda, Ph.D.  
Krisda Suchiva, Ph.D.  
Pranee Phinyocheep, Doctorat de l' Université du Maine  
Date of Graduation   6 May B.E.2540 (1997)

## ABSTRACT

Hydrogenation of various polyisoprenes (synthetic cis-PI, synthetic trans-PI and natural rubber) was studied. Non-catalytic hydrogenation was employed and *p*-toluenesulphonylhydrazide (TSH) was selected as hydrogenating agent which undergoes thermal decomposition to give diimide, the active species which allows hydrogens to double bond in polymer. A series of [TSH]/[C=C] ratio was varied to study the extent of hydrogenation. FT-Raman spectroscopy was used to calculate the percentage hydrogenation. From FT-Raman and FT-NMR spectra, complete hydrogenation could be obtained when [TSH]/[C=C] ratio is equal to 4.0. However, the results from GPC showed that hydrogenated products had lower molar mass and broader molar mass distribution than those of the starting polyisoprenes. This indicated that chain cleavage occurred during hydrogenation. TGA and DSC results confirm that thermal stability and oxidative resistance of hydrogenated products are superior to those of the starting polyisoprenes.

Surface hydrogenation of natural rubber vulcanizate was also investigated. Hydrogenation was carried out by controlled immersion of NR vulcanizate in xylene and butanol mixtures. The mechanical properties and thermal properties of the hydrogenated products were found to be inferior to those of the untreated vulcanizates.