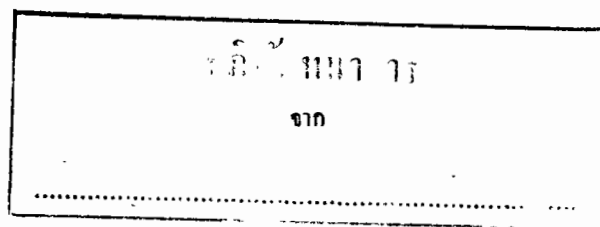




THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION  
OF POLY(1,4-BUTADIENE- b-cis-1,4-ISOPRENE)

ARUNEE KONGDEE

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



IN  
FACULTY OF GRADUATE STUDIES  
MAHIDOL UNIVERSITY

1997

Copyright by Mahidol University

๗-๗  
๗๗๗๗  
๗๗๗

ชื่อวิทยานิพนธ์      การเตรียม และการวิเคราะห์คุณลักษณะ ของโพลี(1,4-บิวตะได-  
อิน-บล็อก-ซิส-1-4ไอโซพรีน)  
ผู้วิจัย                อรุณี คงดี  
ปริญญา                วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)  
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์  
                                 ศรัณย์ โปษยะจินดา, Ph.D.  
                                 กฤษฎา สุชีวะ, Ph.D.  
                                 ปราณี ภิญโญชีพ, Doctorat de l' Universite' du Maine  
วันสำเร็จการศึกษา    21 เมษายน พ.ศ. 2540

#### บทคัดย่อ

โพลี(1,4-บิวตะไดอิน-บล็อก-ซิส-1-4ไอโซพรีน) สามารถเตรียมได้ด้วยปฏิกิริยาแอนไอออนิก โพลิเมอร์ไรเซชัน โดยการเติมโมโนเมอร์เป็นลำดับในสภาวะที่มีนอร์มอล-บิวไทลิลเทียม (n-BuLi) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และมีไซโคลเฮกเซน เป็นตัวทำละลาย ไดบล็อกโคโพลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 8 200 ถึง 448 700 และมีดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Polydispersity index) ต่ำ อัตราส่วนของบิวตะไดอินต่อไอโซพรีน มีค่าประมาณ 50 ต่อ 50 โดยน้ำหนัก จากการศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วย Fourier transform Raman spectroscopy (FT-Raman) พบว่า บล็อกแรกของบล็อกโคโพลิเมอร์ มีส่วนผสมของโครงสร้างที่เป็นซิส-1,4-โพลีบิวตะไดอิน และทราน-1,4-โพลีบิวตะไดอิน ส่วนบล็อกที่สองประกอบด้วย ซิส-1,4-โพลีไอโซพรีน เป็นส่วนใหญ่ จากการศึกษา โพลี(1,4-บิวตะไดอิน-บล็อก-ซิส-1-4ไอโซพรีน) ด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Dynamic Mechanical Analysis (DMA) พบว่า ไดบล็อกโคโพลิเมอร์ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 8 200 ถึง 307 900 มีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะจากแก้วเป็นยาง (Glass transition temperature;  $T_g$ ) เพียงค่าเดียว ในขณะที่ ไดบล็อกโคโพลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 448 700 มี  $T_g$  สองค่า ได้มีการนำเอา

โพลี(1,4-บิวตะไดอิน-บล็อก-ซีส-1-4ไอโซพรีน) มาใช้เป็นสารช่วยการผสม (Compatibilizer) ใน blend ของ โพลีบิวตะไดอิน และโพลีไอโซพรีน ที่มีส่วนผสมเป็น 50 ต่อ 50 โดยน้ำหนัก โพลี(1,4-บิวตะไดอิน-บล็อก-ซีส-1-4ไอโซพรีน) มีปริมาณเป็น 5, 10, 15, 20, และ 30 ส่วนในยาร้อยส่วน (Part per hundred of rubber; phr) เมื่อใช้วิธีการเตรียม blend ด้วยการละลายในตัวทำละลาย (Solution blending) blend ที่ได้มีความเข้ากันได้มากขึ้น จากการเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันของ  $T_g$  ได้มีการผสม โพลีบิวตะไดอิน/โพลีไอโซพรีน/โพลี(1,4-บิวตะไดอิน-บล็อก-ซีส-1-4ไอโซพรีน) ในอัตราส่วน 50/50/5 ด้วยการผสมทางเชิงกล (Mechanical blending) พบว่าวิธีผสมทางเชิงกลนั้น ช่วยทำให้ blend เข้ากันได้ดีกว่าวิธีผสมด้วยการละลายในตัวทำละลาย

Thesis Title      The Preparation and Characterization of Poly(1,4-butadiene-*b*-*cis*-1,4-isoprene)  
Name                Arunee Kongdee  
Degree             Master of Science (Polymer Science)  
Thesis Supervisory Committee  
                      Saran Poshyachinda, Ph.D.  
                      Krisda Suchiva, Ph.D.  
                      Pranee Phinyocheep, Doctorat de l' Universite' du Maine  
Date of Graduation    21 April B.E. 2540 (1997)

### ABSTRACT

Poly(1,4-butadiene-*b*-*cis*-1,4-isoprene) was prepared anionically by sequential addition of monomer using *n*-butyllithium as initiator in cyclohexane. The molar mass of the diblock copolymers was varied from 8 200 to 448 700 with all copolymers having low polydispersity indices. The block ratio was approximately 50/50 w/w of butadiene/isoprene. According to the chemical structure characterized by Fourier transform Raman spectroscopy (FT-Raman) and Gel Permeation Chromatography (GPC), the first block contained a mixture of *cis*-1,4 and *trans*-1,4-polybutadiene whereas the second block was primarily *cis*-1,4-polyisoprene. The diblock copolymers were also studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA). It was found that the single glass transition temperature ( $T_g$ ) appeared for poly(1,4-butadiene-*b*-*cis*-1,4-isoprene) having molar masses ranging from 8 200 to 307 900 whereas at high molar mass 448 700 two glass transition temperatures were observed. Three diblock copolymers were then used as compatibilizers in blends of polybutadiene and polyisoprene at a composition of 50/50 by weight (50/50 PB/PI blend). The amount of the diblock copolymers was varied at 5, 10, 15, 20, 25 and 30 part per hundred of rubber (phr) using solution blending. The resulting blends were seen to enhance the compatibility as seen by shifts of respective  $T_g$ s toward each other. The mechanical blending at composition of 50/50/5 of PB/PI/block copolymer was also attempted. It was also found that mechanical blending helped to enhance the compatibility further than that obtained from solution blending.