- 5 JUN 1999

LIBRARY AND INFORMATION CENTER
MAHIDOL UNIVERSITY

CHEMICAL MODIFICATIONS OF BUTADIENE RUBBER AND NATURAL RUBBER BY REACTIVE PROCESSING

KANOKTIP BOONKERD

With compliments
of
.....

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(POLYMER SCIENCE)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
1999

TH
K 15c
199
c.2

ISBN 974-331-202-1

Copyright © by Mahidol University

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

310234 c.2

3836540 SCPO/M: MAJOR· POLYMER SCIENCE ; M.Sc.(POLYMER SCIENCE)
KEY WORDS : REACTIVE PROCESSING/ BUTADIENE RUBBER/ NATURAL RUBBER/ HYDROGENATION/ EPOXIDATION

KANOKTIP BOONKERD : CHEMICAL MODIFICATIONS OF BUTADIENE RUBBER AND NATURAL RUBBER BY REACTIVE PROCESSING. THESIS ADVISORS · KRISDA SUCHIVA, Ph.D., PRANEE PHINYOCHEEP, Doctorat de l' Universite' du Maine, KALYANEE PREMPHET, Ph.D., 155 p. ISBN 974-331-202-1

Reactive processing of a polymer is a solventless method of performing a chemical reaction on a polymer while simultaneously physically shaping it in the processing equipment. Because the use of solvents typically limits reaction conditions and imposes costs, the present chemistry is increasingly shifting downstream to reactive processing. In the present study, two reactions, hydrogenation and epoxidation by reactive processing of butadiene rubber (BR) and natural rubber (NR), were studied. Experimental procedures for carrying out the reactions were established For hydrogenation performed by a noncatalytic method using p-toluenesulphonyl hydrazide (TSH) as a hydrogenating agent, two steps composing premixing of the rubber with TSH followed by hydrogenation in compression mould proved to be suitable. The effects of the reaction temperature, reaction time and mole ratio of TSH to double bond, [TSH]/[C=C], on the percentage of hydrogenation were studied.

The percentages of hydrogenation of solid BR attained were relatively low, i.e.,16-36% depending on the [TSH]/[C=C] ratio. Increasing the reaction temperature and reaction time resulted in increases of the percentage of hydrogenation. The increases were between 1 and 20% depending on the [TSH]/[C=C] ratio involved. Limited solubility of TSH in BR was believed to be the major factor responsible for the attainment of relatively low percentage of hydrogenation of BR. However, for the same [TSH]/[C=C] ratio, hydrogenation of BR by reactive processing gave higher percentage of hydrogenation than that of the reaction carried out in solution. For NR, the highest percentages of hydrogenation attained were 20% and 34%, depending on whether the nominal [TSH]/[C=C] ratios of 1:2 and 1:1 were used, respectively. Solution hydrogenation of NR also gave much lower percentages of hydrogenation. Cis-trans isomerisation was also observed in the hydrogenation of both BR and NR. The thermal stability of hydrogenated BR was distinctly improved over that of unhydrogenated counterpart but the improvement for NR was less certain.

Epoxidation of solid NR in the internal mixer using m-chloroperbenzoic acid (m-CPBA) proved to be unsuccessful. Only low percentages of epoxidation (1-10%) were obtained despite varying the reaction time and the [TSH]/[C=C] ratio. The difficulty in lowering and maintaining the temperature of the reaction mixture at low levels required for efficient epoxidation while in the mixer was believed to be the reason for the poor results.

3836540 SCPO/M สาขาวิชา . วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ; วท.ม. (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

กนกทิพย์ บุญเกิด · การปรับแต่งยางบิวตะไดอีนและยางธรรมชาติโดยวิธีการแปรรูปเชิงปฏิกิริยา (CHEMICAL MODIFICATIONS OF BUTADIENE RUBBER AND NATURAL RUBBER BY REACTIVE PROCESSING) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ . กฤษฎา สุชีวะ, Ph.D., ปราณี กิญโญชีพ, Doctorat de l′ Universite′ du Maine, กัลยาณี เปรมเพ็ชร, Ph.D. 155 หน้า ISBN 974-331-202-1

การแปรรูปเชิงปฏิกิริยาของพอลิเมอร์ (Reactive processing) เป็นการทำปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ตัวทำละลายในเครื่องผสม ซึ่งในบางครั้งอาจทำให้พอลิเมอร์เกิดการขึ้นรูปได้เมื่อผ่านออกมาจากเครื่องผสม เนื่องจากโดยทั่วไปการใช้ตัวทำละลายจะมีข้อจำกัดในเรื่องของสภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยาและต้นทุนการผลิตที่สูง ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและอิพอกซีเดชันของยางบิวตะไดอีนและยางธรรมชาติโดยกระบวนการแปรรูปเชิงปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งนั้น ใช้ p-toluenesulphonyl hydrazide (TSH) เป็นสารให้ไฮโดรเจน โดยทำผ่าน 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการผสมยางกับ TSH ในเครื่องผสมแล้วจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาด้วยความร้อนในแม่พิมพ์แบบอัด ซึ่งพบว่าวิธีข้างต้นเป็นวิธีที่เหมาะสม จากการศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา และสัดส่วนโดยโมลของสารที่ใช้เทียบกับปริมาณพันธะคู่ต่อเปอร์เซ็นต์การเติมไฮโดรเจน พบว่าเปอร์เซ็นต์การเติมไฮโดรเจนของยางบิวตะไดอีนที่ได้มีค่าต่ำคือ 16-36% ขึ้นกับสัดส่วนโดยโมลของสารที่ใช้ต่อปริมาณพันธะคู่ เมื่ออุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์การเติมไฮโดรเจนจะมีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งอยู่ระหว่าง 1-20% ขึ้นกับสัดส่วนโดยโมลของสารที่ใช้ต่อปริมาณพันธะคู่ การละลายของ TSH ในเนื้อยางที่จำกัดที่อุณหภูมิสำหรับทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การเติมไฮโดรเจนในยางบิวตะไดอีนต่ำ ที่ปริมาณโดยโมลของสารที่ใช้ต่อปริมาณพันธะคู่ที่เท่ากันพบว่าปฏิกริยาไฮโดรจิเนชันของยางบิวตะไดอีนโดยกระบวนการแปรรูปเชิงปฏิกิริยาให้เปอร์เซ็นต์การเติมไฮโดรเจนสูงกว่าการทำปฏิกิริยาในสารละลาย การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติพบว่าเปอร์เซ็นต์การเติมไฮโดรเจนสูงสุดที่ได้คือ 20% และ 34% ขึ้นกับปริมาณโดยโมลของสารที่ใช้ต่อปริมาณพันธะคู่ว่าเป็น 1:2 หรือ 1:1 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติในสารละลาย พบว่าให้เปอร์เซ็นต์การเติมไฮโดรเจนที่ต่ำกว่า นอกจากนี้ยังพบว่า cis-trans isomerisation เกิดควบคู่ไปกับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันทั้งในยางบิวตะไดอีนและยางธรรมชาติ จากการศึกษาความเสถียรทางความร้อนพบว่ายางบิวตะไดอีนที่ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแล้วจะมีความเสถียรทางความร้อนมากขึ้นแต่ในกรณีของยางธรรมชาติพบว่ามีความเสถียรทางความร้อนลดลง

อิพอกซีเดชันของยางธรรมชาติในเครื่องผสมโดยใช้ m-chloroperbenzoic acid (m-CPBA) ไม่ประสบผลสำเร็จ เนื่องจากเปอร์เซ็นต์การเติมหมู่อิพอกซีที่ได้มีค่าต่ำ (1-10%) แม้ว่าจะปรับเปลี่ยนเวลาและสัดส่วนโดยโมลของสารที่ใช้ต่อปริมาณพันธะคู่ ทั้งนี้เนื่องจากเป็นการยากที่จะควบคุมอุณหภูมิของของผสมให้ต่ำและคงที่ตลอดเวลาในเครื่องผสม