



**A STUDY OF HYDROGENATION REACTION OF  
ISOPRENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER**

**ORASA TAVICHAI**

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

**1998**

**ISBN 974-661-765-6**

**COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY**

**With compliments  
of**

*ศาสตราจารย์ ดร. อรุณ*

3836550 SCPO/M MAJOR : POLYMER SCIENCE ; M.Sc.(POLYMER SCIENCE)

KEY WORDS : HYDROGENATION, DIIMIDE, BLOCK COPOLYMER,  
ANIONIC POLYMERISATION

ORASA TAVICHAI : A STUDY OF HYDROGENATION REACTION OF  
ISOPRENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER. THESIS ADVISORS PRANEE  
PHINYOCHEEP, Doctorat de l' Universite' du Maine, SAUVAROP  
LIMCHAROEN, Dr.rer.nat., CHAKRIT SIRISINHA, Ph.D., 141 p.  
ISBN 974-661-765-6

Polymers with high degree of unsaturation are prone to be thermally and oxidatively unstable, especially when experiencing the melt-mixing process. Hydrogenation is one of the practical reactions used to change chemical structure in order to improve thermal properties. In this study, poly(isoprene-*b*-styrene) prepared by anionic polymerisation was hydrogenated by non-catalytic method using *p*-toluenesulphonyl hydrazide (TSH) as a hydrogen releasing agent. The block copolymers having various molecular weights and certain equal block composition (50:50) were synthesised in cyclohexane at 40°C using *n*-BuLi as an initiator. Characterisation of the product by <sup>1</sup>H-NMR showed that the ratio of *cis*-1,4, *trans*-1,4 and 3,4-polyisoprene obtained in polyisoprene block was 70:25:5. For the styrene block, it was likely to be atactic polystyrene because the single broad absorption band was observed in range of 1040-1100 cm<sup>-1</sup>. Hydrogenation reaction of the block copolymer was carried out in xylene solution at 135°C using TSH. The mole ratio of TSH to double bond was varied, i.e. 1:1, 2:1, 4:1, and 6:1 as a preliminary study. It was found that the mole ratio of 4:1 is the optimum ratio, giving rise to high percentage of hydrogenation and rather low content of TSH by-product. Percentage of hydrogenation was determined by three techniques, i.e. IR, <sup>1</sup>H-NMR, and Iodine Value. Molecular weight and molecular weight distribution of hydrogenated products were measured using GPC. A slight decrease in molecular weight was found which could be due to degradation caused by the relatively high reaction temperature. From DSC measurement, T<sub>g</sub> of the hydrogenated product was found to be increased about 10-20°C above that of the original block copolymers. The thermal stability of hydrogenated products was slightly improved as shown by TGA. It was also found that *cis*-*trans*-isomerisation took place during the hydrogenation process. By-product obtained from dissociation of TSH was also investigated. Purification of hydrogenated products was also carried out.

3836550 SCPO/M สาขาวิชา . วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ; วท ม (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

อรสา ต๊ะวิชัย . การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของไอโซพรีน-สไตรีนบล็อกโคพอลิเมอร์  
( A STUDY OF HYDROGENATION REACTION OF ISOPRENE-STYRENE  
BLOCK COPOLYMER ) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ ปราณี ภิญญาชีพ, Doctorat de  
l' Universite' du Maine, เสาวรภัย ลิมเจริญ, Dr.rer nat , ชาคริต สิริสิงห, Ph.D 141 หน้า  
ISBN 974-661-765-6

พอลิเมอร์ที่มีความไม่อิ่มตัวสูงมักไม่เสถียรต่อความร้อนและเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในระหว่างทำการผสมที่สภาวะหลอมเหลว ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเป็นวิธีที่ง่ายในการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีเพื่อปรับปรุงสมบัติทางความร้อน ในการศึกษาครั้งนี้ ไอโซพรีน-สไตรีนบล็อกโคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากวิธีแอนไอออนิกพอลิเมอร์ไซโซชันมาทำการเติมไฮโดรเจนโดยวิธีไม่ใช้ตัวเร่งซึ่งจะใช้ *p*-tolunesulphonyl hydrazide (TSH) เป็นตัวให้ไฮโดรเจน ได้ทำการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน โดยควบคุมส่วนประกอบของบล็อกให้เท่ากับ 50:50 ขึ้นก่อน โดยใช้ไนอร์มัลบิวทิลลิเทียมเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาในไซโคลเฮกเซนที่ 40°C การวิเคราะห์ผลโดย <sup>1</sup>H-NMR พบ cis-1,4, trans-1,4 และ 3,4-พอลิไอโซพรีน เป็นสัดส่วนประมาณ 70:25:5 ในพอลิสไตรีนบล็อกอาจกล่าวได้ว่ามีโครงสร้างเป็น atactic เนื่องจากพบสัญญาณการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่กว้างเพียงหนึ่งสัญญาณในช่วง 1040-1100 cm<sup>-1</sup> จากนั้นทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนแก่บล็อกโคพอลิเมอร์โดยใช้ TSH ในไซลีนที่ 135°C ในการศึกษาเริ่มแรกใช้สัดส่วนโดยโมลของสารให้ไฮโดรเจนต่อปริมาณพันธะคู่เป็น 1:1, 2:1, 4:1 และ 6:1 พบว่าสัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 4:1 เป็นสัดส่วนที่เหมาะสมซึ่งให้เปอร์เซ็นต์การเติมไฮโดรเจนสูงและให้ผลพลอยได้ที่เป็นสารเจือปนไม่มาก การตรวจสอบเปอร์เซ็นต์การเติมไฮโดรเจนใช้เทคนิค IR, <sup>1</sup>H-NMR และ Iodine Value วัดน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลใช้เทคนิค GPC พบว่าน้ำหนักโมเลกุลลดลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งอาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาก่อนข้างสูง ศึกษาสมบัติทางความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC และ TGA พบว่า T<sub>g</sub> ของพอลิเมอร์ที่เติมไฮโดรเจนแล้วมีค่าสูงขึ้น 10-20 °C และมีความเสถียรต่อความร้อนมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบการเกิด cis-trans isomerisation ในขณะที่ทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน ได้ศึกษาผลพลอยได้จากการแตกตัวของ TSH และทำพอลิเมอร์ที่เติมไฮโดรเจนแล้วให้บริสุทธิ์ด้วย