

**SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF NATURAL
RUBBER AND POLYACRYLONITRILE BY
BORANE CHEMISTRY**

BOONLOM THAVORNYUTIKARN

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

2000

ISBN 974-664-742-3

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

TH

B7840

2000

46239

4036454 SCPO/M: MAJOR: POLYMER SCIENCE; M.Sc. (POLYMER SCIENCE)

KEY WORDS : GRAFT COPOLYMERS, POLYISOPRENE, NATURAL RUBBER, POLYACRYLONITRILE, BORANE CHEMISTRY

BOONLOM THAVORNYUTIKARN: SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF NATURAL RUBBER AND POLYACRYLONITRILE BY BORANE CHEMISTRY. THESIS ADVISORS: KRISDA SUCHIVA, Ph.D., WANIDA JANVIKUL, Ph.D., PRANEE PHINYOCHEEP, Doctorat de l' Universite' du Maine, 144 p. ISBN 974-664-742-3

A new route to the synthesis of graft copolymers by borane chemistry has been introduced. It is a two-step process, namely hydroboration and autoxidation. The graft copolymerisation procedure is simply performed at room temperature. In the present study, graft copolymers of polydienes, i.e., IR, PNR and NR, and polyacrylonitrile were prepared. The polydienes were first hydroborated by 9-borabicyclononane (9-BBN) in THF, generating boron-containing polymers. These intermediates on the polymeric olefinic sites were converted into hydroxyl groups by reacting with NaOH/H₂O₂ reagents to evaluate the efficiency of the hydroboration reactions. Secondly, the graft copolymers of the polydienes and polyacrylonitrile (IR-g-PAN, PNR-g-PAN and NR-g-PAN) were successfully synthesised via the autoxidation of the boron-containing polymers in the presence of acrylonitrile. The percentage of PAN grafted was found to increase as a function of 9-BBN and acrylonitrile concentrations. The evaluation of the grafting polyacrylonitrile chains was attempted by several means. One of them is to use a model compound, 2-methyl-2-butyl-9-BBN, as an initiator in the polymerisation of acrylonitrile to correlate the resulting PAN to the grafting PAN of the copolymers. The effects of some reaction parameters, such as monomer, borane, solvent and oxygen concentrations, on the polymerisation were studied.

4036454 SCPO/M: สาขาวิชา : วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ; วท.ม. (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

บุญล้อม ถาวรยุติการต์: การสังเคราะห์กราฟท์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและพอลิอะครีโลไนไทรล์โดยวิธีทางโบเรน (SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF NATURAL RUBBER AND POLYACRYLONITRILE BY BORANE CHEMISTRY) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: กฤษณา สุชีวะ, Ph.D., วนิดา จันทร์วิบูล, Ph.D., ปราณิภิญญูชีพ, Doctorat de l' Universite' du Maine, 144 หน้า. ISBN 974-664-742-3

วิทยานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาแนวทางใหม่ในการสังเคราะห์กราฟท์โคพอลิเมอร์โดยใช้ปฏิกิริยาเคมีของโบเรนเคมี วิธีการนี้ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ ไฮโดรโบเรชัน และ ออกซิเดชัน การเตรียมปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์เซชันสามารถทำได้สะดวกที่อุณหภูมิห้อง ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์กราฟท์โคพอลิเมอร์ของพอลิไดอิน (เช่น พอลิไอโซพรีน ยางธรรมชาติ และ ยางธรรมชาติบริสุทธิ์) กับพอลิอะครีโลไนไทรล์ ในขั้นแรกพอลิไดอินจะทำปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชันกับ 9-borabicyclononane (9-BBN) ในเคตระไฮโดรฟิวราน ซึ่งจะได้อาร์โบรอนติดอยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์ตรงตำแหน่งพันธะไม่อิ่มตัว (ทำหน้าที่เป็นสารมัธยันตร์) ในการประเมินประสิทธิภาพของปฏิกิริยาไฮโดรโบเรชัน สารมัธยันตร์นี้จะถูกเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลโดยทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์/ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในขั้นที่ 2 เป็นการเตรียมโคพอลิเมอร์ของพอลิไดอินและพอลิอะครีโลไนไทรล์ (พอลิไอโซพรีน-กราฟท์-พอลิอะครีโลไนไทรล์ ยางธรรมชาติ-กราฟท์-พอลิอะครีโลไนไทรล์ และ ยางธรรมชาติบริสุทธิ์-กราฟท์-พอลิอะครีโลไนไทรล์) โดยกระบวนการออกซิเดชันของสารโบรอนที่ติดอยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์ในสภาวะที่ได้มีการเติมอะครีโลไนไทรล์มอนอเมอร์ลงไปด้วย พบว่าร้อยละของพอลิอะครีโลไนไทรล์ในโคพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของ 9-BBN และ อะครีโลไนไทรล์มอนอเมอร์ การศึกษาปฏิกิริยาการกราฟท์ของพอลิอะครีโลไนไทรล์สามารถทำได้หลายวิธี วิธีที่ใช้คือการใช้อาร์บอไรล (2-methyl-2-butyl-9-BBN) เป็นตัวริเริ่มในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันของอะครีโลไนไทรล์แล้วเปรียบเทียบผลของพอลิอะครีโลไนไทรล์ที่เตรียมขึ้นกับพอลิอะครีโลไนไทรล์ที่ถูกกราฟท์บนพอลิไดอินในการศึกษานี้ได้ทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ โบเรน ตัวทำละลาย และ ออกซิเจน ที่มีต่อการทำพอลิเมอร์เซชันด้วย