



**PREPARATION OF FUNCTIONAL POLYMERS FROM
NATURAL RUBBER**

PHAIRAT PUNYACHAROENNON

อภิสิทธิ์ หนาการ
จาก
.....บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล.....

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

2001

ISBN 974-04-0186-4

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

Copyright by Mahidol University

TH
P532p
2001
C.2

4036457 SCPO/M : MAJOR : POLYMER SCIENCE ; M.Sc.(POLYMER SCIENCE)

KEY WORDS : LIQUID NATURAL RUBBER/TELECHELIC RUBBER/OXIDATION

PHAIRAT PUNYACHAROENNON : PREPARATION OF FUNCTIONAL POLYMERS FROM NATURAL RUBBER. THESIS ADVISOR: PRANEE PHINYOCHEEP, Doctorat de l' Universite' du Maine. TAWEECHAI AMORNSAKCHAI, Ph.D. 118 p. ISBN 974-04-0186-4

Natural rubber(NR) is an interesting material to be transformed into a functional polymer as it possesses double bonds in the molecular chains, which are capable of many kinds of chemical modification. This study is concerned with the preparation of functional polymers from natural rubber. The preparation and characterisation of deproteinised natural rubber (DPNR), liquid deproteinised natural rubber (LNR) and oxidation of LNR using KMnO_4 and H_2O_2 were investigated. The deproteinisation of natural rubber by enzymatic treatment resulted in reduction of the protein-allergenic problem. The IR technique and nitrogen content determination by the Kjeldahl method confirmed that the protein in natural rubber was almost totally eliminated.

The chemical oxidation of deproteinised natural rubber into telechelic liquid deproteinised natural rubber was carried out using $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in conjunction with propanal. The IR, ^1H and ^{13}C NMR were used to analyse the chemical structure of the degraded rubber. The results found were used to bring out a novel mechanism of oxidation degradation of DPNR in this system. The telechelic liquid rubbers obtained were a linear polyisoprenic chain containing hydroxyl and aldehydic end groups. The presence of ketone function was also found on the polymeric chain. The determination of aldehyde content was carried out by reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine. It was shown that the aldehyde content increased after depolymerisation of DPNR compared to the NR.

The LNR was used as a base material for functionalisation by oxidation with KMnO_4 and H_2O_2 . The presence of carboxylic acid of the oxidised LNR was revealed by IR spectroscopy. The determination of acid content was carried out by the titration method using NaOH in aqueous media and tetramethylammonium hydroxide in non-aqueous media. It was found that by increasing the reaction time and the amount of oxidising agent, an increased amount of carboxylic acid was obtained.

An increase of aldehyde content during oxidation of LNR was also found. This may be used to confirm the presence of primary alcohol, which was transformed into aldehyde function, in the LNR molecular chain. In addition, it was shown that the KMnO_4 oxidised LNR is a less interesting product than that from H_2O_2 because of the MnO_2 by-product in the former condition. The determination of the T_g of the oxidised LNR showed that the T_g shifted to a higher value when greater amounts of hydrogen peroxide were used for the oxidation reaction.

4036457 SCPO/M : สาขาวิชา : วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ; วท.ม. (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

ไพรัตน์ ปุญญาเจริญนนท์ : การเตรียมฟังก์ชันนัลพอลิเมอร์จากยางธรรมชาติ (PREPARATION OF FUNCTIONAL POLYMERS FROM NATURAL RUBBER) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : ปราณี ภิญโญชีพ , Doctorat de l' Universite' du Maine, ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, Ph.D., 118 หน้า. ISBN 974-04-0186-4

ยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจในการแปรรูปเป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติประกอบไปด้วยพันธะคู่ ซึ่งสามารถถูกดัดแปรด้วยปฏิกิริยาเคมีได้หลายชนิด ในการศึกษาวิจัยนี้จึงสนใจการเตรียมฟังก์ชันนัลพอลิเมอร์จากยางธรรมชาติ การเตรียมและวิเคราะห์คุณสมบัติของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ, ยางเหลวโปรตีนต่ำ และการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันยางเหลวโปรตีนต่ำ โดยการใส่โปแตสเซียมเปอร์มังกานेटและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ การกำจัดโปรตีนของยางธรรมชาติโดยใช้เอ็นไซม์ เป็นผลทำให้เกิดการลดปัญหาการแพ้โปรตีนในยางธรรมชาติ การวิเคราะห์ผลโดยเทคนิค IR และการวัดปริมาณไนโตรเจนโดยวิธี Kjeldahl สามารถยืนยันได้ว่าโปรตีนในยางธรรมชาติถูกกำจัดออก

การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ เพื่อเปลี่ยนเป็นยางเหลวโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้าง สามารถทำได้โดยการใช้โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตร่วมกับโพรพาแนล การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของยางเหลวโปรตีนต่ำทำได้โดยการใช้เทคนิค IR, ^1H และ ^{13}C NMR ผลการทดลองที่ได้พบว่าสามารถเสนอกฎใหม่ของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่ใช้ในการทดลองได้ ซึ่งพบว่าโครงสร้างทางเคมีของยางเหลวโปรตีนต่ำเป็นสายโซ่ตรงของพอลิไอโซพรีน ที่ประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลและอัลดีไฮด์ นอกจากนั้นยังพบหมู่คีโตนบนสายโซ่พอลิเมอร์ด้วย การวัดปริมาณของอัลดีไฮด์สามารถทำได้โดยการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับ 2,4-ไดไนโตรฟีนอลไฮดราซีน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณอัลดีไฮด์เพิ่มขึ้นภายหลังการทำดีพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

ยางเหลวโปรตีนต่ำถูกใช้เป็นวัตถุดิบพื้นฐานในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโปแตสเซียมเปอร์มังกานेटและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ภายหลังการเกิดปฏิกิริยาพบว่ายางเหลวที่ได้ประกอบไปด้วยหมู่คาร์บอกซิลิกแอตติบนสายโซ่โมเลกุลของยาง ซึ่งสามารถยืนยันผลการทดลองได้โดยการใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง IR ปริมาณของของกรดสามารถหาได้จากการไตเตรดโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในตัวกลางที่เป็นน้ำ และสารละลายเตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในตัวกลางที่เป็นสารละลายอินทรีย์ พบว่าปริมาณของกรดคาร์บอกซิลิกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณของออกซิไดซิงเอเจนต์

พบว่าปริมาณอัลดีไฮด์เพิ่มขึ้นระหว่างการเกิดออกซิเดชัน ซึ่งอาจใช้ยืนยันได้ว่ามีแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิในโมเลกุลของยางเหลวโปรตีนต่ำ ซึ่งสามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นหมู่อัลดีไฮด์ได้ จากผลการทดลองพบว่ายางเหลวที่ผ่านการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์น่าสนใจมากกว่าโปแตสเซียมเปอร์มังกานेट เนื่องจากมีเมงกานีสไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ค่า T_g ของยางเหลวที่ผ่านการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์