

การสลายตัวของยางธรรมชาติระหว่างไฮโดรจีเนชันโดยใช้  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$



นางสาวสโรชา ขำวิจิตร

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์


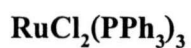
คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-1241-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**DEGRADATION OF NATURAL RUBBER DURING HYDROGENATION USING**



**Miss Sarocha Khamwijit**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science  
Program of Petrochemistry and Polymer Science**

**Faculty of Science  
Chulalongkorn University**

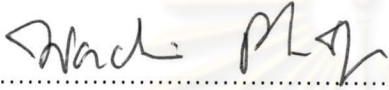
**Academic Year 2002**

**ISBN 974-17-1241-3**

Thesis Title DEGRADATION OF NATURAL RUBBER DURING  
HYDROGENATION USING  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$   
By Miss Sarocha Khamwijit  
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science  
Thesis Advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.




Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

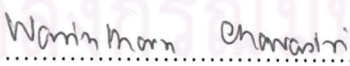
  
..... Dean of Faculty of Science  
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE

  
.....Chairman  
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

  
.....Thesis Advisor  
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

  
.....Member  
(Associate Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

  
.....Member  
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

  
.....Member  
(Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

สโรชา ขำวิจิตร : การสลายตัวของยางธรรมชาติระหว่างไฮโดรจิเนชันโดยใช้  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$   
(DEGRADATION OF NATURAL RUBBER DURING HYDROGENATION USING  
 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ศุภวรรณ ตันตยานนท์; 71 หน้า. ISBN 974-17-1241-3.

ยางธรรมชาติที่มีความไม่อิมตัวสูงมักไม่เสถียรต่อความร้อนและการออกซิไดส์ ไฮโดรจิเนชัน  
ปฏิกิริยาหนึ่งที่ใช้เปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีเพื่อปรับปรุงสมบัติทางความร้อนและการออกซิไดส์ ในการ  
ศึกษานี้ ยางธรรมชาติถูกไฮโดรจิเนตโดยใช้  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโฮโมจีเนียส ผลของ  
ตัวแปรของปฏิกิริยาที่มีต่อระดับของไฮโดรจิเนชัน ได้แก่ อุณหภูมิ ความดันของไฮโดรเจน ระยะเวลาของ  
ปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกสำรวจ ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาถูกตรวจสอบด้วย FT-IR และ  
NMR สเปกโทรสโกปี เปอร์เซ็นต์ของไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติถูกตรวจสอบโดยการวิเคราะห์ด้วย  
NMR สเปกโทรสโกปี พบว่าปริมาณของไฮโดรจิเนชันเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ความดันของไฮโดรเจน  
ระยะเวลาของปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำไฮโดรจิเนชันยาง  
ธรรมชาติ 0.5 กรัม ที่ละลายในโทลูอีน 50 มิลลิลิตร คือ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ความดันของ  
ไฮโดรเจน 30 บาร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  0.09 กรัม สามารถทำเปอร์เซ็นต์ไฮโดรจิเนชัน  
ของยางธรรมชาติได้สูง 63 เปอร์เซ็นต์ น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์  
ไฮโดรจิเนตถูกตรวจวัดโดยใช้เทคนิค GPC หลังจากทำไฮโดรจิเนชัน น้ำหนักโมเลกุลของยางลดลง และ  
การกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุลแคบลงกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ถูกทำ ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การแตกของสายโซ่  
พอลิเมอร์ได้เกิดขึ้นระหว่างการทำไฮโดรจิเนชันของยาง จากการตรวจวัดด้วย DSC พบว่า  $T_g$  ของยาง  
ธรรมชาติที่ถูกไฮโดรจิเนตแล้วมีค่าสูงขึ้น 1-2 องศาเซลเซียสเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติเดิม และความเสถียร  
ต่อความร้อน ของยางธรรมชาติที่ถูกไฮโดรจิเนตแล้วถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น ซึ่งตรวจสอบโดย TGA

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หลักสูตร...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...ลายมือชื่อนิสิต...สโรชา ขำวิจิตร.....

สาขาวิชา.. ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์...ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....ศุภวรรณ ตันตยานนท์.....

ปีการศึกษา.....2545.....

# # 4272419523 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: HYDROGENATION / NATURAL RUBBER / HOMOGENEOUS CATALYST /RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

SAROCHA KHAMWIJIT : DEGRADATION OF NATURAL RUBBER DURING

HYDROGENATION USING RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. THESIS ADVISOR: ASSOCIATE PROF.

SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D., 71 pp. ISBN 974-17-1241-3.

Natural rubber with high degree of unsaturation is prone to be thermally and oxidatively unstable. Hydrogenation is one of the practical reactions used to change chemical structure in order to improve both thermal and oxidative properties. In this study, the natural rubber was hydrogenated using RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as a homogeneous catalyst. The effects of reaction parameters on the level of hydrogenation *i.e.*, temperature, hydrogen pressure, reaction time, and catalyst amount were investigated. The reaction products were identified by FT-IR and NMR spectroscopy. The percentage of hydrogenation of natural rubber was determined by NMR spectroscopic analysis. It was found that the extent of hydrogenation increased with increasing temperature, hydrogen pressure, reaction time, and catalyst amount. The optimum condition for hydrogenating 0.5 g natural rubber in toluene 50 ml was found to be at 100°C with the hydrogen pressure of 30 bar for 24 hours by using 0.09 g RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Hydrogenation of natural rubber as high as 63% was achieved. Molecular weight and molecular weight distribution of hydrogenated products were measured by using GPC. After hydrogenation, its molecular weight decreased and its molecular weight distribution became narrow than those of pre-treated natural rubber. These indicated that chain cleavage occurred during the hydrogenation. From DSC measurement, T<sub>g</sub> of the hydrogenated natural rubber increased about 1-2 °C from the original natural rubber. The thermal stability of hydrogenated natural rubber was improved as shown by TGA.

Program...Petrochemistry and Polymer Science.....Student's signature.....*Sarocha khamwijit*

Field of study..Petrochemistry and Polymer Science..Advisor's signature.....*Supawan Tantayanon*

Academic year.....2002.....

## ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to express her deepest gratitude to her advisor, Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, for her tireless assistance, suggestion of valuable points of the experiments and constant encouragement throughout this research. In addition, the author wishes to show her appreciation to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Dr. Amorn Petsom, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri and Dr. Varawut Tangpasuthadol for serving as chairman and members of this thesis committee, respectively.

Special thanks are also expressed to the Office of Atomic Energy for Peace (OAEP), for providing gel permeation chromatography (GPC). Appreciations are also extended to the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, the National Metal and Materials Technology Centers (MTEC), the Rubber Research Institute of Thailand, Department of Science Service, for providing research facilities throughout the research work.

Thanks go towards her friends and everyone whose names are not mentioned here for their suggestions, assistance, advice concerning the experimental techniques, and the encouragement during the period of this research.

Finally, and most of all, the author would like to express her deep gratitude to her family for their love, inspiration, and encouragement.

# CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
ABBREVIATIONS.....	xiii
CHAPTER 1 : INTRODUCTION.....	1
1.1 General Aspects.....	1
1.2 Objectives.....	3
1.3 Scope of the Investigation.....	4
CHAPTER 2 : THEORY AND LITERATURE REVIEWS.....	5
2.1 Natural rubber.....	5
2.1.1 Composition of Natural Rubber.....	5
2.1.2 Structure of Natural Rubber.....	6
2.1.3 Molecular Weight and Molecular Weight Distribution of Natural Rubber.....	8
2.2 Hydrogenation of Rubber.....	9
2.2.1 Hydrogenation Method.....	10
2.2.1.1 Non-Catalyst Hydrogenation.....	10
2.2.1.2 Catalyst Hydrogenation.....	11
2.2.2 Hydrogenation of Natural Rubber.....	14
2.3 Literature Survey.....	15
CHAPTER 3 : METERIALS AND EXPERIMENTAL METHODS.....	18
3.1 Materials.....	18
3.2 Instruments.....	19
3.3 Hydrogenation Method.....	19

## CONTENTS (Continued)

	PAGE
3.4 Product Analysis by Fourier-Transform Infrared Spectroscopy.....	22
3.5 Product Analysis by Fourier-Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.....	22
3.6 Average Molecular Weight and Molecular Weight Distribution.....	24
3.7 Thermal Analysis.....	25
3.7.1 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	25
3.7.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	25
CHAPTER 4 : RESULTS AND DISCUSSION.....	28
4.1 Preliminary Study on Hydrogenation of Natural Rubber.....	28
4.1.1 Product Analysis by FT-IR Spectroscopy.....	29
4.2.2 Product Analysis by NMR Spectroscopy.....	30
4.2 Preparation of Hydrogenated Natural Rubber.....	34
4.3.1 Effect of Reaction Temperature on Percentage of Hydrogenation.....	34
4.3.2 Effect of Hydrogen Pressure on Percentage of Hydrogenation .....	36
4.3.3 Effect of Reaction Time on Percentage of Hydrogenation .....	38
4.3.5 Effect of Catalyst Amount on Percentage of Hydrogenation.....	40
4.3 Molecular weight and Molecular weight Distribution of Hydrogenated Natural Rubber.....	43
4.3.1 Effect of Reaction Temperature on MW and MWD.....	43
4.3.2 Effect of Hydrogen Pressure on MW and MWD.....	45
4.3.3 Effect of Catalyst Amount on MW and MWD.....	46
4.3.4 Effect of Catalyst on MW and MWD.....	47
4.5 Thermal Characterization.....	50
4.5.1 Thermal Stability Study by TGA.....	50
4.5.2 Glass Transition Temperature Determination by DSC.....	53
CHAPTER 5 : CONCLUSION AND SUGGESTION.....	56
REFERENCES.....	58



## CONTENTS (Continued)

	PAGE
APPENDICES.....	61
APPENDIX A.....	62
APPENDIX B.....	63
APPENDIX C.....	69
VITA.....	71



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LISTS OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Thailand natural rubber production.....	1
1.2	Different types of rubber in Thailand, 2000.....	2
2.1	The composition of acid coagulated natural rubber.....	5
4.1	The effect of reaction temperature on percentage of hydrogenation.....	34
4.2	The effect of hydrogen pressure on percentage of hydrogenation .....	36
4.3	The effect of reaction time on percentage of hydrogenation.....	38
4.4	The effect of catalyst amount on percentage of hydrogenation.....	40
4.5	The effect of reaction temperature on MW and MWD.....	43
4.6	The effect of hydrogen pressure on MW and MWD.....	45
4.7	The effect of catalyst amount on MW and MWD.....	47
4.8	The effect of catalyst on MW and MWD.....	48
4.9	Initial decomposition temperature (IDT) and Temperature at maximum weight ( $T_{max}$ ) of natural rubber and hydrogenated natural rubber.....	50
4.10	Glass transition temperature of natural rubber and their hydrogenated Product.....	53

  
 ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Unit cell structure, of the natural rubber molecule.....7 (From Bunn, 1942)	7
2.2 Typical molecular weight distribution of (A) commercial Hevea rubbers and (B) guayule rubber and synthetic cis-polyisoprenes.....9	9
3.1 Schlenk line.....20	20
3.2 Round-bottomed and tube designed for Schlenk flasks.....20	20
3.3 Parr reactor.....21	21
3.4 Permeation of different sized molecules through porous gel.....24	24
3.5 Schematic representation of the DSC system.....26	26
3.6 Schematic representation of the DSC control loops.....26	26
4.1a FT-IR spectra of Natural Rubber (Film on NaCl).....29	29
4.1b FT-IR spectra of Hydrogenated Natural Rubber (Film on NaCl).....29	29
4.2a <sup>1</sup> H-NMR spectra of Natural rubber (CDCl <sub>3</sub> ).....30	30
4.2b <sup>1</sup> H-NMR spectra of Hydrogenated Natural Rubber(CDCl <sub>3</sub> ).....31	31
4.3a <sup>13</sup> C-NMR spectra of Natural rubber (CDCl <sub>3</sub> ).....32	32
4.3b <sup>13</sup> C-NMR spectra of Hydrogenated Natural rubber (CDCl <sub>3</sub> ).....32	32
4.4 Effect of reaction temperature on the percentage of hydrogenated natural rubber.....35	35
4.5 Effect of hydrogen pressure on the percentage of hydrogenated natural rubber.....37	37
4.6 Effect of reaction time on the percentage of hydrogenated natural rubber.....39	39
4.7 Effect of catalyst amount on the percentage of hydrogenated natural rubber....41	41
4.8 The cycle of hydrogenation of natural rubber using RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....42	42
4.9 Effect of reaction temperature on molecular weight.....44	44
4.10 Effect of hydrogen pressure on molecular weight.....46	46
4.11 Effect of catalyst amount on molecular weight.....47	47
4.12 Effect of catalyst on molecular weight.....48	48
4.13 TGA curves of Natural rubber (a) and Hydrogenated Natural Rubber 63% (b)..51	51

## LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE	PAGE
4.13 (continued) TGA curves of Hydrogenated Natural Rubber 84%(c) and Hydrogenated Natural Rubber 91%(d).....	52
4.14 DSC curves of Natural rubber (a) and Hydrogenated Natural rubber 84% (b)..	54
4.14 (continued) TGA curves of Hydrogenated Natural Rubber 91%(c).....	55
B-1 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 22% (CDCl <sub>3</sub> ).....	63
B-2 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 28% (CDCl <sub>3</sub> ).....	63
B-3 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 31% (CDCl <sub>3</sub> ).....	64
B-4 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 38% (CDCl <sub>3</sub> ).....	64
B-5 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 55% (CDCl <sub>3</sub> ).....	65
B-6 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 59% (CDCl <sub>3</sub> ).....	65
B-7 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 63% (CDCl <sub>3</sub> ).....	66
B-8 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 68% (CDCl <sub>3</sub> ).....	66
B-9 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 75% (CDCl <sub>3</sub> ).....	67
B-10 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 84% (CDCl <sub>3</sub> ).....	67
B-11 <sup>1</sup> H-NMR Spectra of Hydrogenated Natural Rubber 91% (CDCl <sub>3</sub> ).....	68
C-1 The effect of catalyst on average molecular weight (a) Natural rubber (b) Non- catalyst (c) Hydrogenated natural rubber (Entry No. 4).....	69
C-2 The effect of hydrogen pressure on average molecular weight (a) P 30 bar (b) P 35 bar (c) P 40 bar.....	69
C-3 The effect of temperature on average molecular weight (a) T 100 °C (b) T 120 °C (c) T 130 °C (d) T 150 °C.....	70
C-4 The effect of catalyst amount on average molecular weight (a) catalyst 0.09 g (b) catalyst 0.13 g (c) catalyst 0.15 g.....	70

## ABBREVIATIONS

$\text{CDCl}_3$	:	Deuterated chloroform
DSC	:	Differential scanning calorimetry
FT-IR	:	Fourier-Transform infrared spectroscopy
FT-NMR	:	Fourier-Transform nuclear magnetic resonance spectroscopy
g	:	Gram (s)
GPC	:	Gel permeation chromatography
HNR	:	Hydrogenated natural rubber
hrs	:	Hours
ml	:	Milliliter (s)
$M_n$	:	Number average molecular weight
$M_w$	:	Weight average molecular weight
MWD	:	Molecular weight distribution
NBR	:	Poly(nitrile-co-butadiene)
NR	:	Natural rubber
rpm	:	Round per minute
SBR	:	Poly(styrene-co-butadiene)
STR	:	Standard Thai rubber
$T_g$	:	Glass transition temperature
TGA	:	Thermogravimetric analysis
THF	:	Tetrahydrofuran

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย