การสังเคราะห์ยางธรรมชาติชัลโฟเนเตดโดยผ่านการทำให้เป็นกลางด้วยเกลืออะซีเทตของแมกนีเซียม ตะกั่ว และสังกะสี

นางสาว สุรีย์ พิสิษฐ์กุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2532

ISBN 974-569-816-4

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

017227

SYNTHESIS OF SULFONATED NATURAL RUBBER NEUTRALIZED WITH Mg, Pb AND Zn ACETATES

Miss Suree Pisithkul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
1989

ISBN 974-569-816-4

Thesis Title	Synthesis of Sulfonated Natural Rubber Neutralized with Mg, Pb and Zn Acetates
By	Miss Suree Pisithkul
Department	Multidisciplinary Petrochemicals-Polymers Program
Thesis Advisor	Jean Faullimmel, Ph.D
	Assistant Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D)

Thesis Committee

.....Chairman
(Assistant Professor Supawan Tantayanon, Ph.D)

.....Thesis Advisor
(Jean Faullimmel, Ph.D)

.....Thesis Coadvisor
(Assistant Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D)

.....Member
(Associate Professor Boonsong Kongkathip, Ph.D)

.....Member
(Amnard Sittattrakul, Ph.D)

สุรีย์ พิสิษฐ์กุล : การสังเคราะห์ยางธรรมชาติซัลโฟเนเตดโดยผ่านการทำให้เป็นกลางด้วยเกลืออะซีเทตของแมกนีเซียม ตะกั่ว และสังกะสี (SYNTHESIS OF SULFONATED NATURAL RUBBER NEUTRALIZED WITH Mg, Pb and Zn ACETATES) อ.ที่ปรึกษา : ดร.ฉอง ฟอลีเมล, ผศ.ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 90 หน้า.

วิทยานิพนธ์นี้ได้ศึกษาค้นคว้าถึงการสังเคราะห์ยางธรรมชาติที่ถูกซัลโฟเนตโดยกระบวนการซัลโฟเนชันด้วยกรดอะเซทิล ซัลเฟต ในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม ที่อุณหภูมิ 35 °ซ ได้ความเข้มข้นของกรดซัลโฟนิกที่เกาะติดกับสายโซ่โมเลกุลของโพลิเมอร์ในช่วง 0.18-0.82 โมลเปอร์เซ็นต์ จากนั้นสะเทินกรดซัลโฟนิกด้วยเกลืออะซีเทตของโลหะสังกะสี ตะกั่ว และแมกนีเซียม เพื่อให้เกิดโครงร่างตาข่ายจำลองโดยพันธะอิออนิกระหว่างสายโซ่โมเลกุลของโพลิเมอร์

เมื่อศึกษาถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดพบว่าน้ำหนักโมเลกุลลดลงในช่วงต้นของความเข้มข้นกรดซัลโฟนิกจนถึง 0.30 โมลเปอร์เซ็นต์ จึงจะเริ่มคงที่ ที่เป็นเช่นนี้อาจเกิดจากการแตกสลายของพันธะโควาเลนต์ระหว่างคาร์บอนในสายโซ่โมเลกุลของโพลิเมอร์ได้หยุดลง หรืออาจจะถึงจุดสมดุลย์ระหว่างการแตกสลายของพันธะโควาเลนต์ระหว่างคาร์บอนในสายโซ่โมเลกุลโพลิเมอร์กับการเพิ่มขึ้นของความหนืดอันเนื่องมาจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างกรดซัลโฟนิกที่เพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน

ในการศึกษาสมบัติทางกายภาพ เช่น การดูดซับน้ำและค่าตัวเลขการคงตัวของวอลเลตซ์ พบว่าเกลือของโลหะที่ใช้สะเทินกรดซัลโฟนิกและปริมาณกรดซัลโฟนิกบนสายโซ่โมเลกุลของโพลิเมอร์มีผลอย่างมากต่อสมบัติเหล่านี้ นั่นคือ เมื่อสะเทินด้วยเกลือของโลหะแมกนีเซียมซึ่งเป็นโลหะอิออนประจุบวกที่มีความเป็นอิออนิกสูงจะดูดซับน้ำและให้ค่าตัวเลขของวอลเลตซ์มากกว่าเกลือของสังกะสีและตะกั่ว

การพัฒนายางธรรมชาติโดยปฏิกิริยาซัลโฟเนชันในสภาวะข้างต้นเพื่อเตรียมเป็นซัลโฟเนเตดไอโอโนเมอร์ไม่อาจจะกระทำได้ผล อันเนื่องมาจากการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเหนียว ไม่สามารถขึ้นรูปทำเป็นแผ่นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ได้ตามสมมติฐาน

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์

ปีการศึกษา 2531 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

SUREE PISITHKUL : SYNTHESIS OF SULFONATED NATURAL RUBBER NEUTRALIZED WITH Mg, Pb AND Zn ACETATES. THESIS ADVISOR : JEAN FAULLIMMEL, Ph.D., ASST. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D., 90 PP.

Dry natural rubber (NR) was sulfonated with acetyl sulfate in chloroform at 35°C. The concentration of sulfonic acid groups onto the rubber chain ranged from 0.18 to 0.82 mole%. After sulfonation the modified NR was neutralized with zinc, lead and magnesium acetate to form an ionic bridge between the polymer chains.

The viscosity-average molecular weight ($\bar{M}_v$) revealed that polymer degradation occurred during sulfonation up to a sulfonic concentration of 0.30 mole%. After the $\bar{M}_v$ leveled off, which would suggest, either that chain scission has ceased and the formation of hydrogen bonding took place, or that a balance between a viscosity increase due to sulfonation and degradation as a result of bond scission.

Determination of the water absorption and Wallace Number of the neutralized product indicate a different ion/covalent character between the cations. It was found that Mg^{2+} is more ionic than Zn^{2+}, which in turn is more ionic than Pb^{2+}.

Due to the susceptibility of NR to degrade during the sulfonation, sulfonated natural rubber ionomers could not be developed. Instead, it obtained a sticky material which has good adhesion properties.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์

ปีการศึกษา 2531 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deepest gratitude to Dr. Jean Faullimmel and Assistant Professor Suda Kiatkamjornwong for their generous guidance, understanding, and encouragement throughout the course of this research. The author is grateful to Dr. Krisda Suchiva for allowing her to use the two-roll mill of Mahidol University, and to Dr. Frederick H. Axtell for his advice on polymer testing and sample preparation techniques. Appreciations are also expressed to the Department of Materials Science, Chulalongkorn University and to the Rubber Research Center, Kasetsart University for the use of the Wallace Plastimeter.

The author also wishes to thank Assistant Professor Supawan Tantayanon, Dr. Amnard Sittattrakul and Associate Professor Boonsong Kongkathip for serving on her committee.

Financial assistance from the Graduate school, Chulalongkorn University is gratefully acknowledged.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT.....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER I : INTRODUCTION.....	1
1.1 Natural Rubber (NR).....	1
1.2 Chemical Modification of NR.....	5
1.3 Ionomers.....	6
1.4 Synthesis and Properties of Ionomers.....	8
1.5 Effect of the Metal Ions on Ionomers.....	11
1.6 Applications of Ionomers.....	15
1.7 Most Recent Works on Ionomers.....	16
1.8 Sulfonation.....	17
1.9 Purpose of Research.....	21
CHAPTER II : EXPERIMENTAL.....	22
2.1 Materials.....	22
2.1.1 Natural Rubber (NR).....	22
2.1.2 Chemical Reagents.....	22
2.2 Procedure.....	23
2.2.1 Sulfonating Reagent.....	23
2.2.2 Sulfonation of NR.....	23
2.2.3 Yield %.....	24
2.2.4 Neutralization of Sulfonated NR by $Zn(OAc)_2$, $Mg(OAc)_2$ and $Pb(OAc)_2$....	24
2.3 Relative Viscosity Measurement, η_{rel}.....	25

PAGE

2.4 Water Absorption..... 25

2.5 Plasticity Measurement..... 26

2.6 Infrared Spectra Analysis..... 27

2.7 Nuclear Magnetic Resonance Spectra..... 27

2.8 Trial and Error to Determine the Correct Experimental Conditions..... 27

2.8.1 Stirring Effect on $\bar{M}_v$ of NR..... 27

2.8.2 Reaction Time Effect on Sulfonation..... 29

2.8.3 Solvent Effect..... 29

CHAPTER III : RESULTS AND DISCUSSION..... 31

3.1 Characterization of Sulfonated NR..... 33

3.1.1 IR Analysis..... 33

3.1.2 ^{1}H NMR Spectra..... 37

3.1.3 ^{13}C NMR Spectra..... 41

3.2 Effect of Sulfonation on Viscosity-Average Molecular Weight ($\bar{M}_v$)..... 47

3.3 Effect of Sulfonation on Degree of Water Absorption..... 51

3.4 Effect of Sulfonation on Plasticity..... 65

CHAPTER IV : CONCLUSION..... 71

REFERENCES..... 73

VITA..... 78

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Typical composition of fresh latex and dry rubber	1
1.2	Use of natural rubber in products	5
2.1	Effect of shearing on NR	28
2.2	Effect of reaction time on sulfonation	29
2.3	Effect of solvent on sulfonation reaction	30
3.1	Observed functional group changes in sulfonated NR	33
3.2	Observed ^{1}H NMR chemical shifts of NR and sulfonated NR	38
3.3	Observed ^{13}C NMR chemical shifts of NR and sulfonated NR	42
3.4	Effect of sulfonation on molecular weight	47
3.5	Effect of sulfonate content of the metal neutralized products on water absorption	64
3.6	Wallace plasticity number data	65

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	cis-1,4-polyisoprene.....	2
1.2	Mastication of NR in an internal mixer in the presence of air at 52 °C.....	4
1.3	Gel permeation chromatography (GPC) analysis of masticated NR.....	4
1.4	Chemical structures of two types of carboxylated elastomers neutralized by divalent and monovalent cation, respectively.....	7
1.5	Domain structures in ionic elastomers.....	8
1.6	Percentage of water absorption of 31 meq. of a various metal ions per 100 g EPDM.....	11
1.7	Tri-arm-star sulfonated polyisobutylene.....	17
1.8	Various types of sulfonated products obtained from sulfonation of alkenes.....	20
3.1	Infrared spectrum of NR (KBr pellet).....	34
3.2	Infrared spectrum of 12.0 mmole of sulfonic acid per 100 g NR (KBr pellet).....	35
3.3	Infrared spectrum of 33.3 mmole of sulfonic acid per 100 g NR (KBr pellet).....	36
3.4	^{1}H NMR spectrum of NR in $CDCl_3$.....	39
3.5	^{1}H NMR spectrum of sulfonated NR in $CDCl_3$.....	40
3.6	^{13}C NMR spectrum of NR in $CDCl_3$.....	44
3.7	^{13}C NMR spectrum of sulfonated NR in $CDCl_3$. The above spectrum represents the OFR mode and the COM mode is represented below.....	45

FIGURE PAGE

3.8 Reaction scheme yielding two types of sulfonated NR..... 46

3.9 Mechanism of sulfonation with acetyl sulfate.... 46

3.10 Effect of sulfonation on $\bar{M}_v$..... 49

3.11 Percentage of distilled water absorbed as a function of immersion time at 35°C by a 0.18 mole % sulfonated NR..... 54

3.12 Percentage of distilled water absorbed as a function of immersion time at 35°C by a 0.30 mole % sulfonated NR..... 55

3.13 Percentage of distilled water absorbed as a function of immersion time at 35°C by a 0.38 mole % sulfonated NR..... 56

3.14 Percentage of distilled water absorbed as a function of immersion time at 35°C by a 0.62 mole % sulfonated NR..... 57

3.15 Percentage of distilled water absorbed as a function of immersion time at 35°C by a 0.82 mole % sulfonated NR..... 58

3.16 Percentage of distilled water absorbed as a function of immersion time at 35°C of sulfonated NR neutralized with zinc acetate..... 61

3.17 Percentage of distilled water absorbed as a function of immersion time at 35°C of sulfonated NR neutralized with lead acetate..... 61

FIGURE PAGE

3.18 Percentage of distilled water absorbed as a function of immersion time at 35 °C of sulfonated NR neutralized with magnesium acetate..... 63

3.19 The Wallace number of sulfonated NR..... 67

3.20 The Wallace number of metal neutralized NR..... 68