กราฟต์โคโพลิเมอไรเซชันของ 2-เอทอกซีเอทิลเมทาคริเลต บนยางธรรมชาติเหลว โดยใช้ระบบรีดอกซ์ชนิดไอออนของโลหะ

นางสาว นฤมล ศิริทรงธรรม

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2534

ISBN 974-579-373-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

017708 i17319869

GRAFT COPOLYMERIZATION OF 2-ETHOXYETHYL METHACRYLATE ONTO LIQUID NATURAL RUBBER USING METAL ION REDOX SYSTEMS

Miss Narumol Sirisongthum

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master of Science
Program of Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
1991

ISBN 974-579-373-6

Thesis Title	Graft Copolymerization of 2-Ethoxyethyl methacrylate onto Liquid Natural Rubber Using Metal Ion Redox Systems
By	Miss Narumol Sirisongthum
Department	Petro-polymer (Inter-program)
Thesis Advisor	Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Amnard Sittattrakul, Ph.D.

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

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

Thesis Committee

..... Chairman
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

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

..... Thesis Co-advisor
(Amnard Sittattrakul, Ph.D.)

..... Member
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

..... Member
(Opa Bangcharoenpornpong, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นฤมล ศิริทรงธรรม : กราฟต์โคโพลิเมอไรเซชันของ 2-เอทอกซีเอทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติเหลว โดยใช้ระบบรีดอกซ์ชนิดไอออนของโลหะ (GRAFT COPOLYMERIZATION OF 2-ETHOXYETHYL METHACRYLATE ONTO LIQUID NATURAL RUBBER USING METAL ION REDOX SYSTEMS) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, ดร.อำนาจ สิทธัตตระกูล, 117 หน้า, ISBN 794-579-373-6

ในงานวิจัยนี้ สามารถเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ ได้ โดยการให้น้ำยางข้น 30% (wt/wt of DRC) ทำปฏิกิริยากับ phenylhydrazine 1.0% (wt/wt of DRC) ในระบบที่มีออกซิเจน และใช้เวลาตั้งแต่ 1-30 ชั่วโมง พบว่าสามารถเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ประมาณ 7.8×10^4 - 1.1×10^4 ได้ และสามารถทำให้ยางธรรมชาติเหลวมีความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยการแยกเอาสิ่งเจือปนออกด้วยวิธีการตกตะกอนยางในเมทานอลและเมทานอล/อะซีโตน (3/1 v/v) ตามลำดับ จากนั้นจึงนำยางธรรมชาติเหลวนี้ไปทำการกราฟต์กับ 2-เอทอกซีเอทิล เมทาคริเลต (2-EEMA) โดยใช้ระบบรีดอกซ์ของ เกลือคิวปริก/ไดเมทิลอะนิลีน (DMA) เป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยา พบว่า เปอร์เซนต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 40-70 °ซ และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิ 70-80 °ซ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นกว่า 80 °ซ เปอร์เซนต์การกราฟต์จะลดลง การเพิ่มความเข้มข้นของ 2-EEMA ก็มีผลทำให้เปอร์เซนต์การกราฟต์เพิ่มขึ้น เปอร์เซนต์การกราฟต์มีค่าสูงสุดเมื่อ [2-EEMA] เท่ากับ 7.5×10^{-1}M และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นให้สูงขึ้น เปอร์เซนต์การกราฟต์จะลดลง ชนิดและความเข้มข้นของเกลือคิวปริกมีผลต่อเปอร์เซนต์การกราฟต์ พบว่า เกลือคิวปริกซัลเฟตที่ความเข้มข้น 2.0×10^{-3}M เป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุด การเพิ่มความเข้มข้นของ DMA มีผลทำให้เปอร์เซนต์การกราฟต์เพิ่มขึ้น เปอร์เซนต์การกราฟต์มีค่าสูงสุดเมื่อ [DMA] เท่ากับ 2.0×10^{-3}M และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นให้สูงขึ้น เปอร์เซนต์การกราฟต์จะลดลง การเพิ่มความเข้มข้นของกรดมากกว่า 7.5×10^{-4}M มีผลทำให้เปอร์เซนต์การกราฟต์ลดลง การเกิดกราฟต์พบว่า ขึ้นอยู่กับตัวกลางในการทำปฏิกิริยา และ CCl_4 เป็นตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพสูงที่สุดในการกราฟต์ การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 30 ชั่วโมงแรก มีผลทำให้เปอร์เซนต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นและเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นอีก เปอร์เซนต์การกราฟต์จะลดลง การทดสอบคุณสมบัติการยึดเกาะของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลว ที่มีเปอร์เซนต์การกราฟต์ต่างๆ กัน ทดสอบโดยใช้วิธีมาตรฐานของ มอก 521-2527 (1984) พบว่า ผลิตภัณฑ์จะมีความต้านแรงลอกสูงกว่า เมื่อเปอร์เซนต์การกราฟต์ต่ำกว่า

พลอยนุดาจาก สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์.....
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์.....
ปีการศึกษา ..2533.....

ลายมือชื่อนิสิต Narumol Sirisongthum.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

NARUMOL SIRISONGTHUM : GRAFT COPOLYMERIZATION OF 2-ETHOXYETHYL METHACRYLATE ONTO LIQUID NATURAL RUBBER USING METAL ION REDOX SYSTEMS. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF.SUPAWAN TANTAYANON,Ph.D., AMNARD SITTATTRAKUL,Ph.D., 117 pp., ISBN 794-579-373-6

Liquid natural rubber (LNR) with different molecular weight was prepared by chemical oxidative degradation reaction of natural rubber latex 30% (wt/wt of DRC) with phenylhydrazine 10% (wt/wt of DRC) and oxygen at varied reaction time from 1-30 hours. Molecular weight of LNR obtained form this procedure was in the range of 7.8×10^4 to 1.1×10^4. LNR was purified twice by precipitating from methanol and methanol/acetone (3/1 v/v), respectively before it was grafted with 2-ethoxyethyl methacrylate (2-EEMA) using cupric salt/dimethyl aniline (DMA) as an initiator system. The extent of grafting was gradually increased as the reaction temperature increased from 40 to 70°C and increased remarkably with an increase of temperature from 70-80°C.But beyond 80°C, the percentage of grafting decreased. The percentage of grafting increased with the increasing of 2-EEMA concentration to a maximum value at concentration of 7.5×10^{-1}M, and thereafter it decreased. The type and concentration of cupric salts played an important role in controlling the percentage of grafting and concentration of $CuSO_4$ of about 2.0×10^{-3}M was found to be the most effective catalyst of all. The extent of grafting increased with increasing of DMA concentration and reached the maximum value at 2.0×10^{-3}M and thereafter it decreased. An increase in acid concentration beyond 7.5×10^{-4}M was accompanied by a decrease in graft yield. The grafting reaction was found to be dependent on the reaction medium, and CCl_4 was the most effective solvent. The percentage of grafting increased with an increase in reaction time in the first 30 hours but with further increase of reaction time, the graft yield decreased. Adhesion strength in peeling of the product was tested under TIS 521-2527 (1984) by using the grafted product with the same molecular weight LNR but different in extent of grafting. The adhesion strength was found to be higher as the extent of grafting was lowered.

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต Narumol Sirisongthum

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์

ปีการศึกษา 2533 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Supawan Tantayanon

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Amnard Sittattrakul

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her deep gratitude to her co-advisor, Dr. Amnard Sittattrakul for his invaluable guidances, suggestions and discussion throughout this thesis. The author also wishes to express her sincere thanks to her advisor, Associate Prof. Dr. Supawan Tantayanon for her advice of the thesis.

She wishes to thank the thesis committee; Associate Prof.Dr. Suda Kiatkamjornwong, Associate Prof.Dr. Pattarapan Prasassarakich and Dr. Opa Bangcharoenpornpong for their comments. She would also like to thank the authorities at Silpakorn University for their readiness to help and for their friendship.

All instruments, equipment and chemicals used in this investigation were made available by the generosity of the Chemistry Department, Silpakorn University.

She would also like to express her special thank to the staff members of Textile Chemistry Sub-division for their encouragemnent and generous assistance, to her friends for assistance in typing the thesis, to her family, especially her parents, who gave her their sympathy and encouragement.

Finally,she would also like to thank STDB (Office of the Science & Technology Development Board) for a financial supports that allow her to carry out this research project.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT (in English).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
LIST OF TABLES	xi
LIST OF FIGURES	xiii
ABBREVIATIONS	xv
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
1.1 Natural rubber	1
1.1.1 Properties of raw natural rubber	4
1.1.2 Physical and chemical properties	5
1.1.3 Non-rubber substances	6
1.1.4 Product applications	9
1.1.5 Natural rubber in Thailand	10
1.2 Liquid natural rubber (LNR)	13
1.2.1 Mechanical treatment	13
1.2.2 Chemical treatment	16

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1.3 Copolymers 18

1.3.1 Radical graft copolymerization 21

1.3.2 Ionic graft copolymerization .. 23

1.4 Graft copolymerization of natural rubber with vinyl monomers 26

1.5 Background and justification 29

1.6 Aims of the investigation 33

II CHEMICALS AND EQUIPMENT 34

2.1 Materials 34

2.2 Equipment 37

2.3 Purification of monomers and solvents 39

2.3.1 Monomers 39

2.3.2 Solvents 40

III EXPERIMENTAL SECTION 41

3.1 Studies on preparation and purification of liquid natural rubber 41

3.1.1 Determination of dry rubber content 41

3.1.2 Method of preparation 42

3.1.3 Purification of LNR 44

3.2 Preparation of 2-ethoxyethyl methacrylate 45

3.3 Preparation of graft copolymer 47

3.3.1 General procedure 47

3.3.2 Separation of homopolymer 50

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3.3 Separation of grafted natural rubber 51
3.4 Characterization and testing of the products 52
3.4.1 General procedure for molecular weight determination of LNR ... 52
3.4.2 General procedure for adhesion testing 53
IV RESULTS AND DISCUSSION 56
4.1 Preparation and purification of LNR .. 56
4.1.1 Determination of dry rubber content 56
4.1.2 Preparation of LNR by chemical treatment 56
4.1.3 Purification of LNR 66
4.1.4 Molecular weight determination of LNR 72
4.2 Preparation of 2-ethoxyethyl methacrylate 74
4.3 Preparation of graft copolymer 77
4.3.1 Effect of reaction temperature 79
4.3.2 Effect of monomer concentration 87
4.3.3 Effect of $CuSO_4$ concentration . 90
4.3.4 Effect of N,N-dimethyl aniline concentration 93

4.3.5 Effect of type of copper salt . 96

4.3.6 Effect of acid concentration .. 98

4.3.7 Effect of type of solvent 101

4.3.8 Effect of reaction time 104

4.4 Adhesive property of the grafted products 107

V CONCLUSION 109

REFERENCES 112

VITA 117

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	World production of natural rubber (1983)	3
1.2	Typical composition of fresh latex and dry rubber	4
1.3	Properties of natural rubber influenced by non-rubber substances	7
1.4	Use of natural rubber in products	9
1.5	Rubber products produced from different types of rubber	11
1.6	Quantities and value of imported adhesive distributed by countries from 1982-1986	31
1.7	Quantities and value of exported adhesive distributed by countries from 1982-1986	32
2.1	List of chemicals and solvents	34
2.2	List of equipment	37
3.1	Preparation of LNR at different depolymerization time	44
3.2	Composition of reagents, catalysts and reaction conditions for the preparation of graft copolymer	49
4.1	Molecular weight of LNR at different depolymerization time	58
4.2	Weight and percentage yield of LNR after each purification step	68

4.3 Effect of reaction temperature on % grafting .. 80

4.4 Effect of monomer concentration on % grafting . 88

4.5 Effect of on $CuSO_4$ concentration on % grafting 91

4.6 Effect of the concentration of N,N-dimethyl aniline on % grafting 94

4.7 Effect of type of copper salt on % grafting ... 97

4.8 Effect of acid concentration on % grafting 99

4.9 Effect of type of solvent on % grafting 102

4.10 Effect of reaction time on % grafting 105

4.11 Adhesive property of grafted product 107

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Mastication of natural rubber in an internal mixture	14
1.2	Natural rubber depolymerization by phenylhydrazine in an oxidizing medium	17
3.1	Apparatus used for the preparation of liquid natural rubber	43
3.2	Apparatus used for the preparation of graft copolymer	48
3.3	Test specimens for adhesion strength in stripping method	55
4.1	Plot of depolymerization time vs molecular weight of LNR	59
4.2	IR (neat) spectrum of liquid natural rubber	70
4.3	^1H NMR (CCl_4) spectrum of liquid natural rubber	71
4.4	Plot of η_{sp}/c vs concentration of rubber solutions of different depolymerization times	73
4.5	IR (neat) spectrum of 2- ethoxyetyhyl methacrylate	75
4.6	^1H NMR (CCl_4) spectrum of 2-ethoxyethyl methacrylate	76

4.7	Effect of reaction temperature on % grafting	82
4.8	IR (neat) spectrum of poly (2-ethoxyetyhyl methacrylate)	83
4.9	^{1}H NMR (CCl_4) spectrum of poly (2-ethoxyethyl methacrylate)	84
4.10	IR (neat) spectrum of poly (isoprene-g-2-ethoxyetyhyl methacrylate)	85
4.11	^{1}H NMR (CCl_4) spectrum of poly (isoprene-g-2-ethoxyethyl methacrylate)	86
4.12	Effect of [2-EEMA] on % grafting	89
4.13	Effect of [$CuSO_4$] on % grafting	92
4.14	Effect of [DMA] on % grafting	95
4.15	Effect of [H_2SO_4] on % grafting	100
4.16	Effect of reaction time on % grafting	106

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATIONS

Anhy	Anhydrous .....
bp	Boiling point
conc	Concentrated, concentration
dL	Decilitter
DMA	N,N-dimethyl aniline
DRC	Dry rubber content
2-EEMA	2-ethoxyethyl methacrylate
h	Hour
g	Gram
IR	Infrared
L	Liter
LNR	Liquid natural rubber
M	Molarity
min	Minute
mL	Milliliter
$\bar{M}n$	Number average molecular weight
mp	Melting point
$\bar{M}v$	Viscosity average molecular weight
NMR	Nuclear magnetic resonance
rpm	round per minute
v	Volume
wt	Weight

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย