

รายงานฉบับสมบูรณ์
ทุนอุดหนุนการวิจัยเงินงบประมาณแผ่นดิน
ปีงบประมาณ 2545

เรื่อง

ผลของสารเร่งปฏิกิริยาร่วมต่อพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน
Effects of Cocatalysts on Polymerization of Styrene

โดย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รศ.ดร.วิมลรัตน์ ตระการพุกษ์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายงานผลการวิจัย
ทุนอุดหนุนการวิจัยเงินงบประมาณแผ่นดิน
ปีงบประมาณ 2545

เรื่อง

ผลของสารเร่งปฏิกิริยาร่วมต่อพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน
Effects of Cocatalysts on Polymerization of Styrene

โดย

รศ. ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาผลของสารเร่งปฏิกิริยาร่วมต่อพอลิเมอร์เซชันของสไตรีน สารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ใช้ในการทดลองได้แก่ ไทรเฟนิลคาร์บีเนียม เทตราเพนทาฟลูออโรเฟนิลโบเรต $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, ไคเมทิลอะนิลีนเนียม เทตระคิสเพนทาฟลูออโรเฟนิลโบเรต $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ และ ทริสเพนทาฟลูออโรเฟนิลโบเรต $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ร่วมกับไทรอโซบิวทิลอะลูมิเนียม (TIBA) สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ เพนทามทิลไซโคลเพนทาไดอิลไทเทเนียมไตรคลอไรด์ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3$ จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ เวลาในการทำพอลิเมอร์เซชัน อัตราส่วนโดยโมลของ Al/Ti ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยาร่วม พบว่า ภาวะที่เหมาะสมที่ให้ %ผลได้ (yield) ที่สูง คือ ที่อุณหภูมิ 70 °C ในเวลา 1 ชั่วโมง ใช้อัตราส่วนโดยโมล Al/Ti เป็น 200 ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.005 มิลลิโมล ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาร่วมเท่ากับปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ ขั้นตอน preaging ของสารเร่งปฏิกิริยากับ TIBA เป็นเวลา 10 นาทีมีความจำเป็น ทำให้เกิดแอคทีฟสปีชีส์ ได้ตรวจวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ใช้นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (^1H , ^{13}C NMR) FTIR และหาน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายน้ำหนักโมเลกุล ด้วยเจลเพอเมชันโครมาโตกราฟี (GPC) หากจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ด้วย Differential scanning calorimetry (DSC) สามารถยืนยันได้ว่า พอลิเมอร์ที่เตรียมได้เป็นพอลิสไตรีนชนิดซินดีโอแทกติก พอลิสไตรีนทั้งหมดที่ได้จากระบบดังกล่าวมีจุดหลอมเหลวในช่วง 268-269 °C และ มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ซินดีโอแทกติกพอลิสไตรีนเป็นพลาสติกทางวิศวกรรมที่มีลักษณะกึ่งผลึก มีสมบัติด้านทานความร้อนและสารเคมีได้ดี จึงใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ และบรรจุภัณฑ์

เลขหมึ

เลขทะเบียน ๐๑๑๑๑

วัน, เดือน, ปี ๑๑ สก. ๕๕

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ Dr. Toshiya Uozumi , National Advanced Institute of Science and Technology (AIST) ประเทศญี่ปุ่น และ Dr. David Wilson, Dow Chemical Company, USA ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมีบางชนิด และขอขอบคุณ Associate Prof. Dr. Takeshi Shiono, Tokyo Institute of Technology ประเทศญี่ปุ่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค NMR และ GPC ขอขอบคุณ นายอุกฤษฏ์ วาณิชย์ก่อกุล และนายนิวัฒน์ อภิปัญญาโสภณ ที่ช่วยในการทดลองพอลิเมอร์ไอเซน

โครงการวิจัยนี้ ได้รับการสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน ปีงบประมาณ 2545 ผู้วิจัยขอขอบคุณอย่างสูง มา ณ ที่นี้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

| | หน้า |
|----------------------------------|------|
| บทคัดย่อ | ii |
| กิตติกรรมประกาศ | iii |
| รายการตารางประกอบ | iv |
| รายการภาพประกอบ | v |
| คำนำ | 1 |
| หลักการ เหตุผล | 4 |
| ทฤษฎี | |
| 1. สารเร่งปฏิกริยา | 5 |
| 1.1 เมทลโลซีน | 5 |
| 1.2 ฮาฟเมทลโลซีน | 5 |
| 2. สารเร่งปฏิกริยาร่วม | 6 |
| 2.1 อะลูมินอกแซน | 6 |
| 2.2 สารประกอบโบรอน | 7 |
| 3 กลไกของพอลิเมอไรเซชัน | 8 |
| ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 10 |
| วัตถุประสงค์ของงานวิจัย | 13 |
| วิธีวิจัย | 13 |
| การทดลองและผลการทดลอง | |
| 1. สารเคมี | 14 |
| 2. อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ | 15 |
| 3. การเตรียมสารเร่งปฏิกริยา | 17 |
| 4. การทำพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน | 19 |
| 5. การตรวจวิเคราะห์พอลิเมอร์ | 25 |
| สรุป | 33 |
| ข้อเสนอแนะ | 36 |
| เอกสารอ้างอิง | 37 |

รายการตารางประกอบ

| ตารางที่ | | หน้า |
|----------|---|------|
| 1 | สมบัติทางกายภาพของซินดีโอแทกติกพอลิสไตรีน | 3 |
| 2 | ผลการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน | 10 |
| 3 | พอลิเมอไรเซชันของสไตรีน ด้วย $CpTiCl_3$ และสารประกอบอะลูมิเนียม | 10 |
| 4 | %Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al^iBu_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ที่อุณหภูมิพอลิเมอไรเซชันต่างกัน | 20 |
| 5 | %Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al^iBu_3 / [PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ ที่อุณหภูมิพอลิเมอไรเซชันต่างกัน | 20 |
| 6 | %Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al^iBu_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ที่เวลาพอลิเมอไรเซชันต่างกัน | 21 |
| 7 | %Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al^iBu_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ที่ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาต่างกัน | 22 |
| 8 | %Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al^iBu_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ที่อัตราส่วนโดยโมล Al/Ti ต่างกัน | 22 |
| 9 | %Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al^iBu_3 / boron\ compound$ | 23 |
| 10 | %Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al^iBu_3 / cocatalyst$ | 24 |
| 11 | แบนด์ FTIR ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ | 28 |
| 12 | จุดหลอมเหลวของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ | 28 |
| 13 | Mw และ MWD ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ | 31 |

รายการภาพประกอบ

| รูปที่ | | หน้า |
|--------|--|------|
| 1 | โครงสร้างของพอลิสไตรีน 3 ชนิด | 1 |
| 2 | อัตราเร็วของการตกผลึกของพอลิสไตรีน IPS และ SPS | 2 |
| 3 | กลไกของการเกิด active species จากปฏิกิริยาระหว่างไทเทโนซีนกับ MAO | 4 |
| 4 | ไทเทโนซีนชนิดต่างๆ | 5 |
| 5 | ฮาฟเมทัลโลซีน | 6 |
| 6 | โครงสร้างของ methylaluminoxane (MAO) | 7 |
| 7 | Schlenk line (Double manifold system) | 15 |
| 8 | Schlenk flask แบบต่างๆ | 16 |
| 9 | ^1H NMR ของสารเร่งปฏิกิริยา $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3$ | 18 |
| 10 | ^{13}C NMR ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ | 25 |
| 11 | ^1H NMR ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ | 26 |
| 12 | สเปกตรัม FTIR ของ (a) พอลิสไตรีนที่เตรียมได้ (b) ซินติโอแทคติกพอลิสไตรีนมาตรฐาน | 27 |
| 13 | DSC ของพอลิสไตรีนที่เตรียม โดยใช้ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3 - \text{Al}i\text{Bu}_3 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ | 29 |
| 14 | DSC ของพอลิสไตรีนที่เตรียม โดยใช้ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3 - \text{Al}i\text{Bu}_3 / [\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ | 30 |
| 15 | GPC ของพอลิสไตรีนที่เตรียม โดยใช้ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3 - \text{Al}i\text{Bu}_3 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ | 32 |
| 16 | GPC ของพอลิสไตรีนที่เตรียม โดยใช้ $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3 - \text{Al}i\text{Bu}_3 / [\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ | 32 |
| 17 | กลไกพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน | 33 |

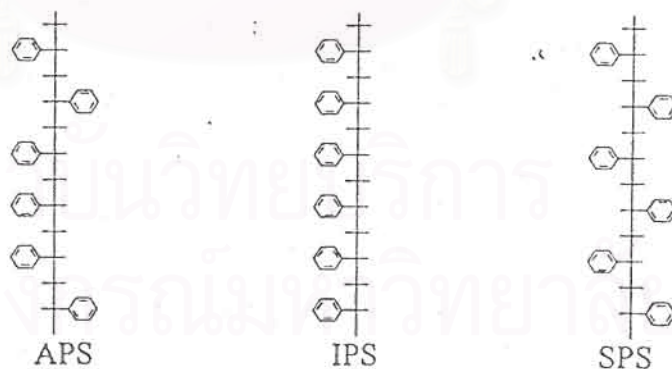
คำนำ

ในประเทศไทย อุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอุตสาหกรรมพอลิเมอร์มีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศอย่างมาก เนื่องจากประเทศไทยมีแก๊สธรรมชาติซึ่งเป็นวัตถุดิบของอุตสาหกรรมดังกล่าว และปริมาณการใช้พอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ในประเทศเพิ่มมากขึ้นตามลำดับ ดังนั้น การเพิ่มประสิทธิภาพการผลิต และการลดต้นทุนโดยลดการนำเข้าสารเร่งปฏิกิริยาและสารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ต้องใช้ จึงมีความจำเป็นและสำคัญ นอกจากนี้ การวิจัยพัฒนาเพื่อให้ประเทศมีเทคโนโลยีของตนเอง ลดการพึ่งพาเทคโนโลยีจากต่างประเทศ ก็นับว่าเป็นสิ่งจำเป็น

พอลิเมอร์หรือพลาสติกที่นำมาใช้ประโยชน์มีหลากหลายชนิด ขึ้นอยู่กับรูปร่างโครงสร้างน้ำหนักโมเลกุล และสมบัติของพอลิเมอร์ ดังนั้น การควบคุมสิ่งดังกล่าวให้ได้ตามต้องการ จึงมีความสำคัญในการพัฒนาให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติการใช้งานได้ตามที่ต้องการ

พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน แบ่งได้เป็นสามประเภทตามโครงสร้าง (ดังแสดงในรูปที่ 1) ได้แก่

- อะแทกติกพอลิสไตรีน (atactic polystyrene, APS)
- ไอโซแทกติกพอลิสไตรีน (isotactic polystyrene, IPS)
- ซินดิโอแทกติกพอลิสไตรีน (syndiotactic polystyrene, SPS)



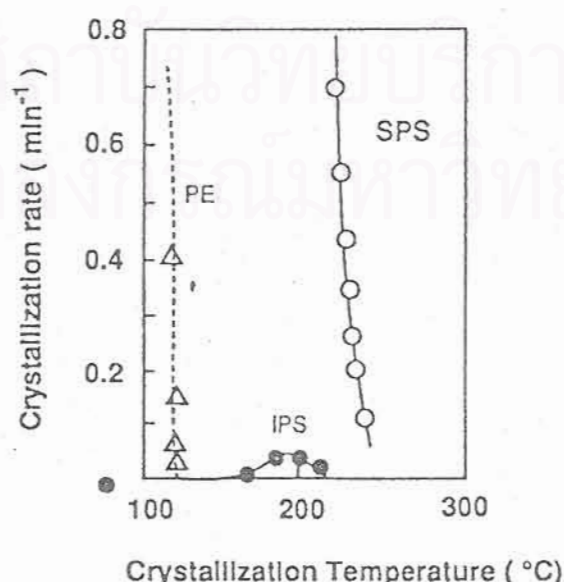
รูปที่ 1 โครงสร้างของพอลิสไตรีน 3 ชนิด

อะแทคติกพอลิสไตรีนเป็นพอลิสไตรีนชนิดแรกที่มีการสังเคราะห์ขึ้น ในปี ค.ศ. 1925 และผลิตเพื่อการค้าโดย IG Farben มีสมบัติที่แข็ง แต่เปราะ และโปร่งแสง และสามารถขึ้นรูปได้ดี มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) จุดหลอมเหลวต่ำประมาณ 100°C เนื่องจากความเปราะ และไม่ทนต่อสารเคมีหรือความร้อน จึงทำให้การใช้งานจำกัด อะแทคติกพอลิสไตรีนสามารถทำได้โดยใช้พอลิเมอร์ไซโซไซม์แบบ แครดิเคิล แคทไอออนิก หรือแอนไอออนิก

ไอโซแทคติกพอลิสไตรีนเป็นพอลิสไตรีนที่ผลิตขึ้นในปี ค.ศ. 1955 โดย Natta โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta คือ $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ มีลักษณะ เป็นผลึก มีจุดหลอมเหลวสูง ประมาณ 240°C แต่เนื่องจากมีอัตราการเกิดผลึกที่ช้ามาก จึงทำให้ไม่เหมาะสมกับการขึ้นรูป ทำให้ประโยชน์ การใช้งาน จำกัด

ซินดิโอแทคติกพอลิสไตรีน ผลิตขึ้นในปี ค.ศ. 1985¹ โดย Ishihara ใช้สารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะอินทรีย์ (organometallic) ที่เรียกว่าไทเทโนซีน ร่วมกับ สารประกอบอะลูมิเนียม (methylaluminoxane, MAO) พอลิสไตรีนชนิดนี้มีลักษณะเป็นเทอร์โมพลาสติกที่เป็นผลึก มีจุดหลอมเหลวสูง ประมาณ 270°C มีอัตราการเกิดผลึกที่เร็ว จึงทำให้การขึ้นรูปทำได้ง่าย มีความถ่วงจำเพาะต่ำ (low specific gravity) ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำ (low dielectric constant) มอดุลัสการยืดสูง (high modulus of elasticity) สามารถทนต่อความร้อน น้ำและสารเคมีได้ดีมาก ในปัจจุบันจึงใช้มากในอุตสาหกรรมไฟฟ้า (electrics) อิเล็กทรอนิกส์ (electronics) ทางวิศวกรรม (engineering) ยานยนต์ (automotive) และบรรจุภัณฑ์ (packaging) ปริมาณการใช้ซินดิโอแทคติกพอลิสไตรีนทั่วโลก ในปี ค.ศ. 2000 ประมาณ 80,000 ตันต่อปี และคาดการณ์ว่า จะเพิ่มขึ้นเป็น 150,000 ตันต่อปี ในปี ค.ศ. 2005

อัตราเร็วการตกผลึกของไอโซแทคติกพอลิสไตรีน และ ซินดิโอแทคติกพอลิสไตรีน แสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 อัตราเร็วการตกผลึกของพอลิสไตรีน IPS และ SPS

สมบัติทางกายภาพของซินดิโอแทกติกพอลิสไตรีนแสดงในตารางที่ 1

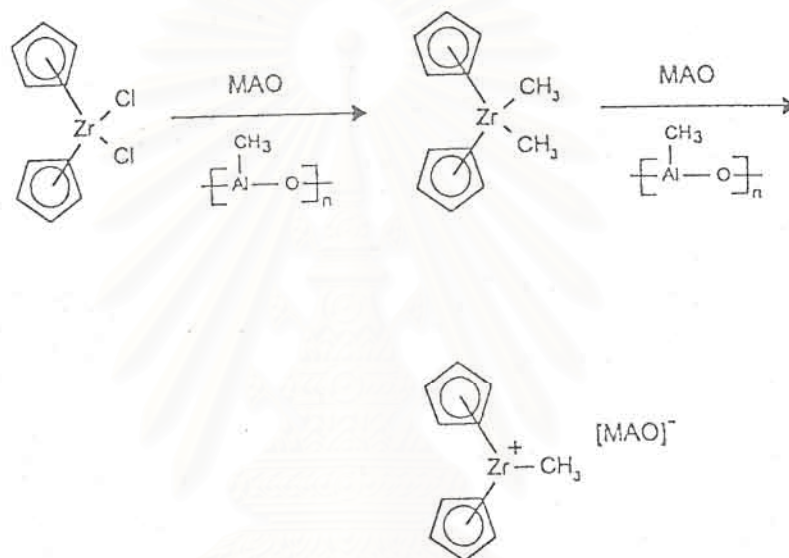
ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพของซินดิโอแทกติกพอลิสไตรีน

| Property | Neat Resin | SPS | | PET |
|-----------------------------------|------------|------------------|------------------|------------------|
| | | 10% Glass Filled | 30% Glass Filled | 30% Glass Filled |
| Specific Gravity | 1.01 | 1.09 | 1.26 | 1.55 |
| Tensile strength (MPa) | 35.3 | 71.6 | 118 | 152 |
| Tensile Elongation (%) | 20 | 3.1 | 2.5 | 2.5 |
| Flexural Strength (MPa) | 63.7 | 115 | 185 | 196 |
| Flexural Modulus (MPa) | 2550 | 4000 | 9020 | 9810 |
| Izod Impact (KJ/m ²) | 10.0 | 8.8 | 10.8 | 8 |
| DTUL 1.82 MPa (°C) | 95 | 130 | 251 | 245 |
| 0.45 MPa (°C) | 110 | 262 | 269 | 250 |
| Dielectric const [1MHz] | 2.6 | 2.8 | 2.9 | 3.5 |
| Dielectric loss tangent [1MHz] | < 0.001 | < 0.001 | < 0.001 | 0.007 |

สารเร่งปฏิกิริยาชนิดเก่าที่ใช้กันในอุตสาหกรรมผลิตพอลิเมอร์ในประเทศไทย คือ Ziegler-Natta² ไม่สามารถใช้สังเคราะห์ซินดิโอแทกติกพอลิสไตรีน จะเกิดอะแทกติกพอลิสไตรีน ในต่างประเทศ ได้มีการใช้สารเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมในการผลิตพอลิสไตรีนชนิดต่างๆ โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบอะลูมิเนียม อย่างไรก็ตาม สารเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จำเป็นต้องใช้สารประกอบอะลูมิเนียมเป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วมในปริมาณที่มาก (ส่วนใหญ่ ต้องใช้ Al/Ti ประมาณ 500-10,000) นอกจากนี้ สารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่เป็นสารประกอบอะลูมิเนียมมีสมบัติลุกติดไฟ เติรมได้ยาก จึงมีราคาแพง และในการเตรียมแต่ละครั้ง อาจได้โครงสร้างที่ไม่เหมือนกัน

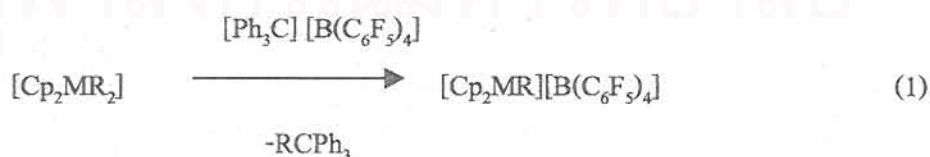
หลักการและเหตุผล

ในการพิจารณาหาสารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่นำมาใช้แทนสารเร่งปฏิกิริยาร่วม ชนิด MAO ได้พิจารณาถึงกลไกการเกิดพอลิเมอร์ที่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นแบบ coordination polymerization เมื่อสารเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับ MAO เกิดการแลกเปลี่ยน chloride กับ methyl ของ MAO จะได้ methylated species ดังแสดงในรูปที่ 3 หลังจากนั้น เกิด cation species ซึ่งมี MAO เป็น counter ion ช่วยทำให้ cation species มีความเสถียร



รูปที่ 3 กลไกของการเกิด active species จากปฏิกิริยาระหว่างสารเร่งปฏิกิริยากับ MAO

ดังนั้น การทำให้สารเร่งปฏิกิริยากลายเป็น cation ก็อาจใช้สารประกอบอื่นที่มีลักษณะเป็น Lewis acid เช่นเดียวกับสารประกอบอะลูมิเนียม เช่น สารประกอบโบรอนเป็นสารเร่งปฏิกิริยาแทน ตัวอย่างเช่น trityltetrakis(pentafluorophenyl)borate $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ดังสมการ (1)



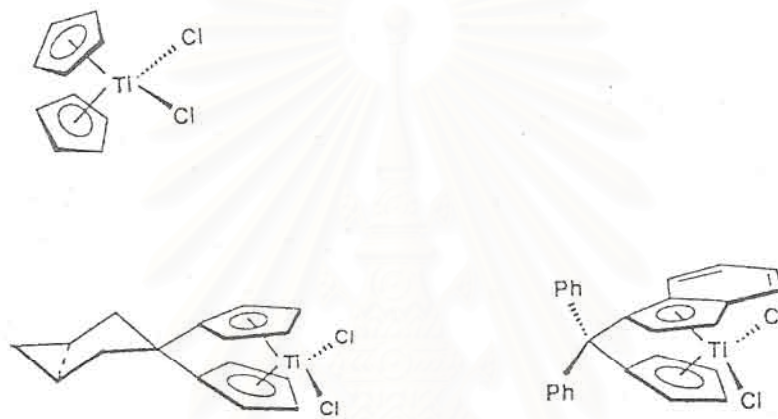
ดังนั้น เพื่อหาทางแก้ไขปัญหของสารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบอะลูมิเนียม ในงานวิจัยนี้ จึงต้องการศึกษาหาสารเร่งปฏิกิริยาร่วมชนิดอื่นที่สามารถใช้สำหรับพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน แทนการใช้สารประกอบอะลูมิเนียม เพื่อลดต้นทุน โดยข้อมูลที่ได้จากการศึกษาจะให้ประโยชน์ในการพัฒนาเพื่ออุตสาหกรรมพอลิเมอร์ในประเทศต่อไป

ทฤษฎี

1. สารเร่งปฏิกิริยา

1.1 เมทัลโลซีน

ไทเทเนียมเป็น เมทัลโลซีน (metallocene) ที่มีไทเทเนียม และลิแกนด์ที่มีลักษณะเป็นวง สองหมู่เป็นองค์ประกอบ ลิแกนด์สองหมู่อาจเชื่อมกัน (bridge) ด้วยอะตอมคาร์บอนหรือซิลิกอน ที่เรียกว่า ansa-metallocene ดังแสดงในรูปที่ 4

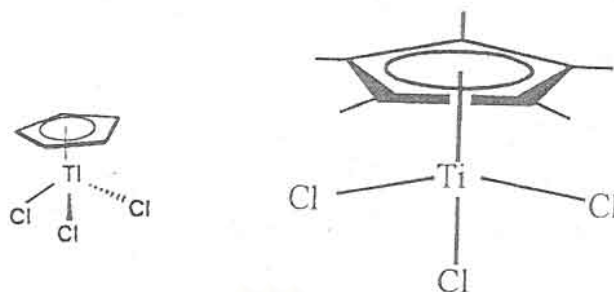


รูปที่ 4 ไทเทเนียมชนิดต่างๆ

สารเร่งปฏิกิริยามทัลโลซีนจัดเป็น single site catalyst แตกต่างจากสารเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ที่เป็น multi-site catalyst เนื่องจากว่า Ziegler-Natta เป็นสารเร่งปฏิกิริยาระบบ heterogeneous active center จะอยู่ที่ตำแหน่งต่างๆบนพื้นผิวของผลึกสาร พอลิเมอร์เชชันถูกควบคุมโดยผลจาก electronic และ steric ของผลึกสาร จึงทำให้ได้การกระจายน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight distribution) ที่กว้าง ส่วนเมทัลโลซีน เป็นสารเร่งปฏิกิริยาระบบ homogeneous มี active site ที่เหมือนกันหมด จึงทำให้ได้การกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ส่วนใหญ่ มีประสิทธิภาพดีสำหรับพอลิเมอร์เชชันของเอทิลีน โพรพิลีน และแอลฟาโอเลฟินชนิดอื่นๆ

1.2 ฮาฟเมทัลโลซีน

ฮาฟเมทัลโลซีนเป็นเมทัลโลซีนที่มีลิแกนด์เพียงหมู่เดียว สามารถใช้สังเคราะห์ไฮโม่พอลิเมอร์ของเอทิลีน โคพอลิเมอร์ของเอทิลีนและสไตรีน ตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 ฮาฟเมทัลโลซีน

2. สารเร่งปฏิกิริยาร่วม

2.1 อะลูมินอกแซน

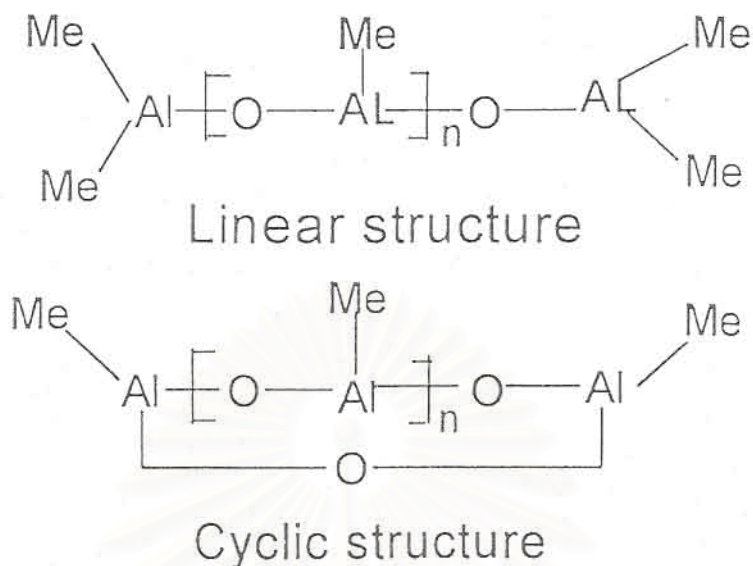
สารเร่งปฏิกิริยาร่วม methylaluminoxane (MAO) ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ควบคุม (controlled hydrolysis) ของสารประกอบอะลูมิเนียม เช่น เมทิลอะลูมิเนียม เอทิลอะลูมิเนียม เป็นต้น ดังสมการ (2)



MAO ทำหน้าที่หลายอย่าง ได้แก่

- กำจัดสิ่งเจือปน (เช่น น้ำ เป็นต้น) ในโมโนเมอร์
- เป็น alkylating agent
- ช่วยให้ active site เสถียร
- ทำให้สารเร่งปฏิกิริยากลายเป็นแคทไอออน ซึ่งเป็น active species
- ช่วยป้องกันการเกิด deactivation ของสารเร่งปฏิกิริยา จากการเกิด dimerization

โครงสร้างของ MAO ไม่เป็นที่ทราบกันแน่ชัด จากการศึกษพบว่า มีลักษณะเป็นโพลิเมอร์ (จำนวนหน่วย เท่ากับ 6-20) ที่อาจเป็นไซคลิก หรือเส้นตรง ดังแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 6 โครงสร้างของ methylaluminoxane (MAO)

MAO ไม่เพียงแต่ทำให้สารเร่งปฏิกิริยากลายเป็น cation ซึ่งเป็น active species แต่ยังทำให้สารเร่งปฏิกิริยาอยู่ตัว 3 อย่างไรก็ตาม จำเป็นต้องใช้ในปริมาณที่มาก เพราะ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาในสมการ (3) มีค่าน้อย จึงต้องใช้ปริมาณมากเกินไป เพื่อให้สมดุลเลื่อนไปทางขวา



2.2 สารประกอบโบรอน

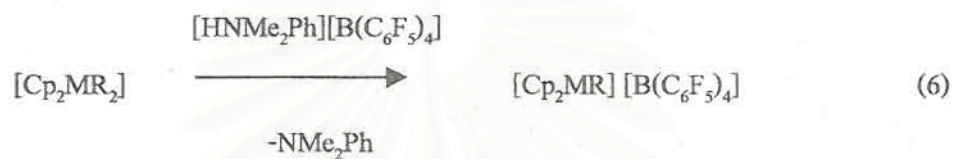
โบรอนเป็นธาตุหมู่ III เช่นเดียวกับ Al จึงมีลักษณะเป็น Lewis acid ทำให้เกิดและคงไว้ซึ่ง coordinative unsaturation และลักษณะ electron deficient ที่ metal center อย่างไรก็ตาม สารที่เป็น Lewis acid ไม่ใช่จะสามารถใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาได้เสมอไป ต้องเป็น Lewis acid ที่แรงพอ เพราะถ้าหากตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมไม่ acidic (electrophilic) มากกว่า cationic complex ที่เกิดขึ้น ซึ่งก็เป็น Lewis acid ที่แรงด้วยเช่นกัน จะทำให้สมดุลของปฏิกิริยา สมการ (4) ไปทางด้านซ้าย



อย่างไรก็ตาม แม้ว่าจะเป็น Lewis acid ที่แรง ก็ไม่ได้หมายความว่า จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ดี เช่น BCl_3 , BF_3 , Me_3SiCl , Ph_3CBF_4 เพราะว่า halide atom สามารถโคออร์ดิเนตกับ metal cation ได้ดี

ตัวอย่างเช่น $C_5(CH_3)_5Ti(CH_2SiMe_3)_3$ กับ $Ph_3CB(C_6H_5)_4$ ไม่สามารถได้พอลิस्टาไทริน คาดว่าเนื่องจาก titanium cation ทำปฏิกิริยากับวงเฟนิลของ $B(C_6H_5)_4^-$ เกิดเป็น coordination complex⁴

มีรายงานการศึกษาพบว่า สารประกอบโบรอนที่ใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วมได้ ได้แก่ $B(C_6F_5)_3$, $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ ดังสมการ (5)–(6)



3. กลไกของพอลิเมอไรเซชัน

กลไกของพอลิเมอไรเซชันประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้

3.1 Initiation step: active species

ขั้นตอนนี้ เป็นการเกิด active species จากปฏิกิริยาระหว่างสารเร่งปฏิกิริยาและสารเร่งปฏิกิริยาร่วม เช่น MAO สารประกอบโบรอน หรือสารอื่นๆ เป็นต้น เป็นที่ยอมรับกันว่า active species ที่สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ต้องอยู่ในรูปของ metal cation สำหรับ $CpTiX_3$ ใช้ร่วมกับ MAO มีการศึกษา และเสนอว่า active species คือ $[CpTiCH_3]^+$ ซึ่ง Ti มีออกซิเดชันสเตต +3 กรณีใช้ $B(C_6F_5)_3$ สารเร่งปฏิกิริยาต้องอยู่ในรูปของสารประกอบ alkyl active species คือ $[CpTi(CH_3)_2]^+$ ซึ่ง Ti มีออกซิเดชันสเตต +4



3.2 Propagation step

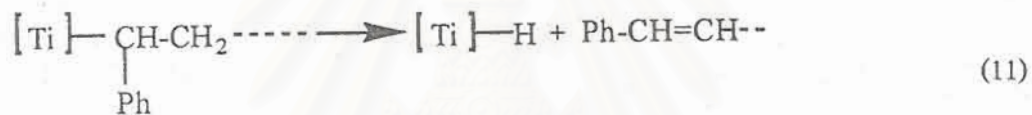
ขั้นตอนนี้ เป็นการที่โมโนเมอร์ เช่น สไตรีนเข้าจับกับ active species จากผลการศึกษา โดยใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโคปี หา end group ของสายโซ่พอลิเมอร์ สรุปได้ว่า เกิด electrophilic attack ของ active species ซึ่งเป็น electron poor metal กับพันธะคู่ของสไตรีน ดังสมการ (9) และเกิดต่อไปเรื่อยๆ ดังสมการ (10)



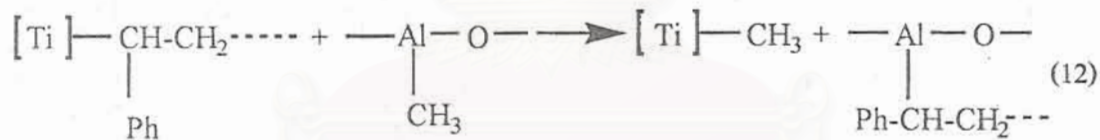
3.3 Chain transfer และ termination steps

ขั้นตอนนี้เกิด การหยุดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยเกิด chain transfer ขึ้นหลายแบบ
ได้แก่

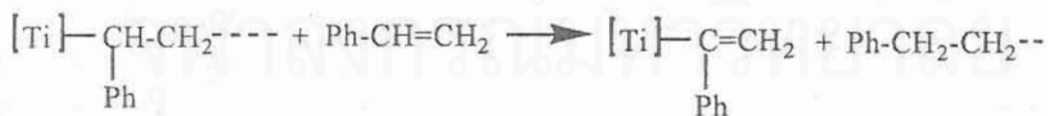
a) เกิด β -hydride elimination ดังสมการ (11)



b) เกิด chain transfer ไปยัง aluminium ดังสมการ (12)



c) เกิด chain transfer ไปยังโมโนเมอร์ ดังสมการ (13)



การเกิด chain transfer ทำให้การเติบโตของสายโซ่พอลิเมอร์หยุดลง ผลคือ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง และเกิดการกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่กว้าง

ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ผลของการใช้สารเชิงซ้อนไทเทเนียมเป็นสารเร่งปฏิกิริยาและใช้MAO เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วม แม้ว่าได้พอลิสไตรีนชนิดซินดิโอแทคติกส์ แต่มี % conversion และ %syndiotacticity ต่ำ แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2

ผลการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน

| สารเร่งปฏิกิริยา | [Al] mol | Conversion (wt%) |
|---|----------|------------------|
| TiCl ₄ | 0.04 | 4.1 |
| TiBr ₄ | 0.04 | 2.1 |
| Ti(OCH ₃) ₄ | 0.04 | 3.8 |
| Ti(OC ₂ H ₅) ₄ | 0.04 | 9.5 |
| Ti(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂ Cl ₂ | 0.03 | 1.0 |
| Ti[(η ⁵ -C ₅ (CH ₃) ₅) ₂ Cl ₂ | 0.03 | 2.0 |
| Ti[(η ⁵ -C ₅ (CH ₃) ₂)ClH | 0.03 | 8.8 |

ต่อมา Ishihara และคณะได้พบว่า สารเร่งปฏิกิริยา CpTiCl₃ ร่วมกับสารเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO สามารถสังเคราะห์ syndiotactic polystyrene ชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียม มีผลต่อพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3

พอลิเมอไรเซชันของสไตรีน ด้วยCpTiCl₃ และสารประกอบอะลูมิเนียม

| สารประกอบอะลูมิเนียม Al (mol dm ⁻³) | Conversion (wt %) | Stereospecificity |
|--|----------------------|-------------------|
| - | 0.5 | atactic |
| TMA (0.05) | 0.1 | atactic |
| TEA (0.05) | 0.1 | atactic |
| TMA (0.4) + H ₂ O (0.4) | 10.8 | syndiotactic |
| TEA (0.4) + H ₂ O (0.4) | 0.5 | syndiotactic |
| MAO (0.4) | 9.2 | syndiotactic |
| MAO (0.2) + TMA (0.2) | 4.4 | syndiotactic |
| MAO (0.2) + TEA (0.2) | 0.2 | syndiotactic |

หลังจากนั้น มีการศึกษาแปรเปลี่ยน โครงสร้างของสารเร่งปฏิกิริยา เช่น การใช้สารเร่งปฏิกิริยาที่มีลิแกนด์อื่นแทนที่ไซโคลเพนทาไดอีนิล เช่น อินดิโนล (Ind) พบว่า IndTiCl_3 (activity 3.7×10^7 g.polymer/mol Ti. mol styrene.h และ Syndiotacticity 98.2 %) มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีกว่า CpTiCl_3 (activity 1.4×10^7 g.polymer/mol Ti. mol styrene.h และ Syndiotacticity 67.4%)⁶

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างเมทัลโลซีนที่มีวงไซโคลเพนทาไดอีนิลสองหมู่กับฮาฟเมทัลโลซีน พบว่าฮาฟเมทัลโลซีน ให้ผลที่ดีกว่า โดยเฉพาะกรณีที่เมื่อมีหมู่แทนที่ชนิดให้อิเล็กตรอนอยู่บนวง เช่น เมทิล⁷ เทอร์เชียรี-บิวทิล⁸ เป็นต้น ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาให้สูงขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ขึ้นกับสารเร่งปฏิกิริยาและสารเร่งปฏิกิริยาร่วม (cocatalyst) ที่ใช้ และภาวะในการพอลิเมอร์ไรเซชัน เช่น อุณหภูมิ เวลา ชนิดของตัวทำละลาย อัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่อไทเทเนียม ในทางตรงกันข้ามกรณีที่ไม่มีหมู่แทนที่ชนิดให้อิเล็กตรอนอยู่บนวง เช่น ไทรมทอกซิลลอกซ์ ทำให้ประสิทธิภาพลดลง

ฮาฟไทเทโนซีน ซึ่งมีการเปลี่ยนคลอไรด์เป็นอะตอมฟลูออไรด์ที่ให้อิเล็กตรอนได้ดีขึ้น CpTiF_3 ใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO (200 เท่าของ Ti) พบว่ามีประสิทธิภาพดีกว่า CpTiCl_3 ประมาณ 50 เท่า และ syndiotacticity เพิ่มขึ้นเป็น 99% น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สูงขึ้น (660,000 ที่ 50°C เทียบกับ 169,000 สำหรับ CpTiCl_3)⁹ นอกจากนี้ การเติมสาร triisobutylaluminum (หรือเรียกย่อๆว่า TIBA) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพได้ อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาพบว่า ถ้าเติม TIBA ในปริมาณที่มากเกินไป กลับทำให้ประสิทธิภาพในการพอลิเมอร์ไรซ์ลดลง¹⁰

ในลักษณะทำนองเดียวกัน จากรายงานการใช้ MAO เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วม พบว่า ส่วนใหญ่ MAO ที่เตรียมจะมีสารตั้งต้น คือ trimethyl aluminium เหลือปนอยู่ ซึ่งเป็นสาเหตุให้ activity ลด อย่างไรก็ตาม มีรายงานว่า หากเติมสารประกอบอะลูมิเนียมลงไปในปริมาณที่เหมาะสม ก็สามารถเพิ่ม activity ได้¹¹

ฮาฟไทเทโนซีน CpTiCl_2X ที่ X แทน methoxyethyl, methoxypropyl, methoxyisopropyl และ o-methoxyphenyl พบว่า มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น MAO (300 เท่าของ Ti) (activity ประมาณ $3.5-4.4 \times 10^6$ g.polymer/mol Ti. mol styrene.h และ Syndiotacticity 95-97 %)¹²

การศึกษาการใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็นสารประกอบโบรอน มีรายงานไว้ดังนี้
 เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCH_3$ และใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น $B(C_6F_5)_3$ ที่อุณหภูมิ
 ต่ำ พบว่า ได้พอลิस्टาไทรนชนิดอะแทกติก ซึ่งผู้วิจัยเสนอว่าเกิดจากพอลิเมอไรเซชันด้วยกลไก
 carbocationic¹³

การใช้สารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCH_3/B(C_6F_5)_3$ ที่ 65°C พบว่า ได้พอลิस्टาไทรนชนิดซินดิโอ
 แแทกติก ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าเมื่อใช้ $C_5(CH_3)_5TiCH_2Ph/B(C_6F_5)_3$ เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง $B(C_6F_5)_3$
 และ $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ พบว่า $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ มีประสิทธิภาพดีกว่าเล็กน้อย การศึกษาผลของอุณหภูมิ
 พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง จากการศึกษาโดยใช้เทคนิค ESR
 (electron spin resonance) สามารถตรวจพบว่า $C_5(CH_3)_5TiR_2^+$ สลายตัวไปเป็น $C_5(CH_3)_5TiR^+$ ในภาวะที่
 ทำพอลิเมอไรเซชัน¹⁴

ต่อมา กลุ่มวิจัยเดียวกันได้ใช้สารเร่งปฏิกิริยาระบบเดียวกัน แต่เติม $Al(CH_3)_3$ ลงไปด้วยใน
 ปริมาณมาก พบว่า สามารถได้พอลิस्टาไทรนชนิดซินดิโอแทกติก แต่กลับมี activity ที่ต่ำ¹⁵

รายงานการใช้สารปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCH_3$ ร่วมกับ $B(C_6F_5)_3$ สำหรับพอลิเมอไรเซชันของ
 สไตรีน และ 4-เมทิล สไตรีน ที่อุณหภูมิ -25°C พบว่าการเติม และ $AlOct_3$ ช่วยทำให้ activity เพิ่มขึ้น
 และยังช่วยกำจัดปฏิกิริยา chain transfer จึงทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ระบบนี้จัดเป็น
 สารเร่งปฏิกิริยาแบบ living¹⁶

เมื่อใช้สารปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCH_2Si(CH_3)_3$ ร่วมกับ $B(C_6F_5)_3$ ได้สารประกอบ
 $[C_5(CH_3)_5TiCH_2Si(CH_3)_2]^+ [B(CH_2Si(CH_3)(C_6F_5)_3)]^-$ ซึ่งสามารถพอลิเมอไรส์สไตรีน ได้พอลิस्टาไทรน
 ชนิดซินดิโอแทกติก ผลการทดลอง ปรากฏว่า activity รวมทั้ง syndiotacticity จะเพิ่มขึ้น เมื่อเติม TIBA
 ลงไปด้วย (อัตราส่วนโดยโมล Al/Ti = 300) แต่หากเติมมากกว่านี้ กลับทำให้ activity ลดลง และพบว่า
 อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอไรเซชัน คือ 70°C ในระบบนี้ ได้การกระจายน้ำหนักโมเลกุล
 ของพอลิเมอร์ที่แคบ เช่นเดียวกับระบบอื่นๆ ที่ยกตัวอย่างมาก่อนหน้า ($M_w/M_n = 2$) นอกจากนี้ ยังพบว่า
 ตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น o-dichlorobenzene ให้ผลดีกว่า toluene ผู้วิจัยได้ทดลองใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วม
 ชนิดอื่นๆ ได้แก่ $SnPh_4$, BPh_3 , BCl_3 , BF_3 , PF_5 , SbF_5 และ $(CH_3)_3SnCl$ ปรากฏว่าไม่ได้ผล¹⁷

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาผลของสารเร่งปฏิกิริยาร่วมชนิดต่างๆ ต่อพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน
2. หาลักษณะที่เหมาะสมในการพอลิเมอไรเซชัน เพื่อได้ผลผลิตที่สูง และได้พอลิ
สไตรีนชนิดซินดิโอแทกติก

วิธีวิจัย

1. สังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้และใช้สารเร่ง
ปฏิกิริยาร่วม ที่เป็นสารประกอบโบรอน ชนิดต่างๆ รวมทั้ง Lewis acid ชนิดอื่นๆ เปรียบเทียบกับการใช้
MAO
3. หาลักษณะที่เหมาะสมในพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน โดยแปรเปลี่ยนปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อ
ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยา
 - อุณหภูมิ
 - เวลา
 - ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา
 - ชนิดและปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยาร่วม
4. ตรวจสอบพอลิเมอร์ที่ได้ ดังนี้:
 - เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี ได้แก่ FTIR และ NMR
 - หาจุดหลอมเหลวด้วย differential scanning calorimetry (DSC)
 - หาเปอร์เซ็นต์ของ syndiotacticity ด้วยวิธีการหาปริมาณพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายเมื่อ สกัด
ด้วยตัวทำละลาย 2-butanone

การทดลองและผลการทดลอง

1. สารเคมี

| สารเคมี | ผู้ขาย |
|---|--------------------------------|
| Methylaluminoxane, MAO | Tosoh Corporation, Japan |
| Triisobutylaluminium, TIBA | Tosoh Corporation, Japan |
| Triphenylcarbenium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, [Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄] | Tosoh Corporation, Japan |
| Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, [PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄] | Dow Chemical Company, USA |
| Pentamethylcyclopentadiene | Aldrich Co, USA |
| Toluene | Fluka Chemie A.G., Switzerland |
| Cyclopentadienyl titanium chloride CpTiCl ₃ | Fluka Chemie A.G., Switzerland |
| Tris(pentafluorophenyl)boron, B(C ₆ F ₅) ₃ | Fluka Chemie A.G., Switzerland |
| Potassium hydride | Fluka Chemie A.G., Switzerland |
| Titanium tetrachloride, TiCl ₄ | Fluka Chemie A.G., Switzerland |
| Chlorotrimethylsilane, (CH ₃) ₃ SiCl | Merck, Germany |
| Monomer grade styrene | Fluka Chemie A.G., Switzerland |
| High purity nitrogen gas | Thai Industrial Gas Co., Ltd. |
| Dichloromethane | Labscan Asia Co., Ltd. |

| | |
|------------------------------|--------------------------------|
| n-Butyllithium 15% in hexane | Fluka Chemie A.G., Switzerland |
| Methyl ethyl ketone, MEK | Merck, Germany |
| Potassium hydride | Fluka Chemie A.G., Switzerland |
| Hexane | Fluka Chemie A.G., Switzerland |
| Tetrahydrofuran, THF | Fluka Chemie A.G., Switzerland |

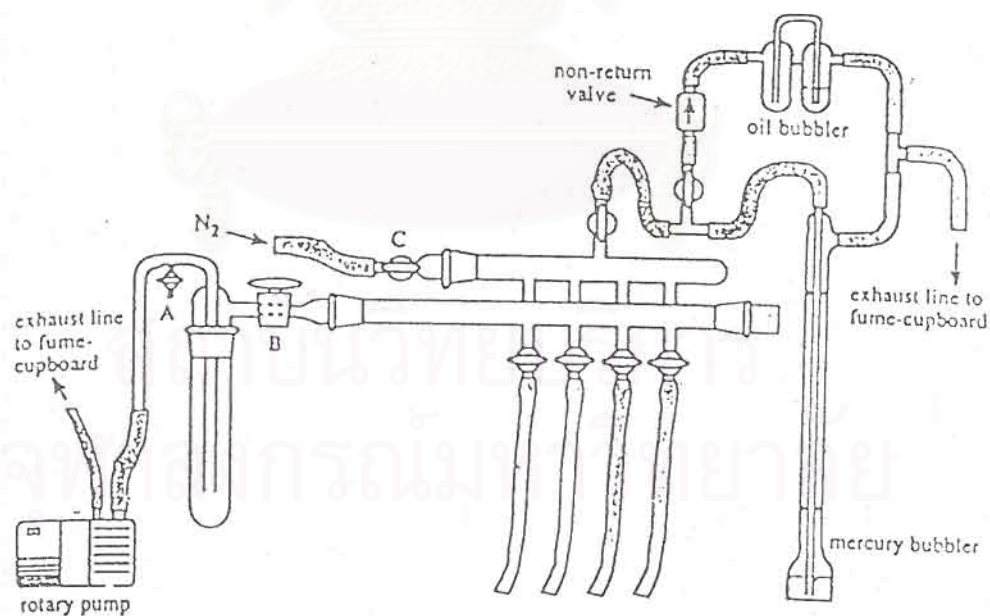
แก๊สไนโตรเจนที่ใช้ ทำให้แห้งและบริสุทธิ์ โดยผ่านคอลัมน์ที่บรรจุ molecular sieve, sodium hydroxide และ phosphorus pentoxide ตามลำดับ

ตัวทำละลายทอลูอิน ทำการกลั่นโดยรีฟลักซ์ในโซเดียม /เบนโซฟีโนน

โมโนเมอร์สไตรีน ทำให้แห้งด้วยแคลเซียมไฮไดรด์และกลั่น เก็บไว้ในตู้เย็น

2. อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

- Schlenk line สำหรับใช้กับสารที่ไวต่ออากาศและความชื้น แสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 Schlenk line (Double manifold system)

- | | | |
|--------------------------|---------------|--------------------|
| a. Vacuum pump | b. Cold trap | c. Vacuum manifold |
| d. Nitrogen gas manifold | e. Oil bubble | f. Drying columns |
| | | g. Needle valve |

- Schlenk flask ดังแสดงในรูปที่ 8



รูปที่ 8 Schlenk flask แบบต่างๆ

- ปัมสุญญากาศ (Vacuum pump) ที่มีกำลังดูดในระดับ 10^{-3} มิลลิเมตรปรอท
- Glove bag ใช้ในการถ่ายเทหรือซั่งสารที่ไวต่อความชื้นและอากาศ Glove bag ต่อเข้ากับ Schlenk line และแก๊สไนโตรเจน
- เครื่องสกัดซ็อกเล็ท (Soxhlet extractor) ใช้สำหรับหา % syndiotactic

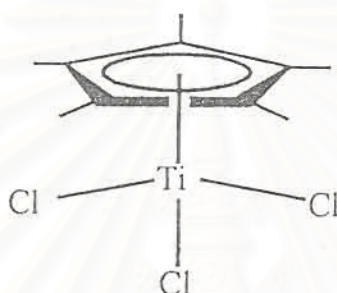
เครื่องมือวิเคราะห์

- Nuclear magnetic resonance, NMR
 ^1H - และ ^{13}C -NMR ของพอลิเมอร์ บันทึกด้วยเครื่อง JEOL JNM-A500 ที่ Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology ประเทศญี่ปุ่น ในตัวทำละลาย dichlorobenzene ที่อุณหภูมิ 130°C
- Fourier transform infrared spectrometry, FTIR
 IR ของพอลิเมอร์ บันทึกด้วยเครื่อง Nicolet FT-IR Impact 410 Spectrometer ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สารตัวอย่างเตรียมเป็น KBr pellet
- Differential scanning calorimetry, DSC
 จุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์วัดด้วยเครื่อง NETZSCH DSC 200 ที่ศูนย์เครื่องมือและวิจัยวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยมีอัตราเร็วการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$ ในช่วง $25-300^\circ\text{C}$ บันทึกผลในการให้อุณหภูมิกครั้งที่สอง เนื่องจากว่า การให้อุณหภูมิกครั้งแรกจะมีผลรบกวนค่าที่วัดจาก mechanical และ thermal history

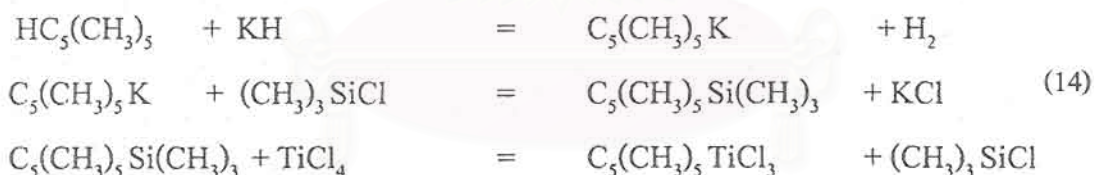
● Gel permeation chromatography, GPC

หาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 135°C โดยใช้ 1,2,4-trichlorobenzene เป็นตัวทำละลาย อัตราเร็วการชะ 1.0 มิลลิลิตร/นาที โดยใช้เครื่อง Waters 150-C column ซึ่งใช้พอลิสไตรีนมาตรฐานเป็นตัวเปรียบเทียบ ทำที่ Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology ประเทศญี่ปุ่น .

การเตรียมสารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3$



วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ทำตามวิธีในเอกสารอ้างอิง¹⁸ ดังสมการ (14)



ขั้นแรก: การเตรียม $C_5(CH_3)_5K$

หยด pentamethylcyclopentadiene $HC_5(CH_3)_5$ (6.68 กรัม 42 มิลลิโมล) ที่หยดลงในสารแขวนลอยของ KH (1.68 กรัม 42 มิลลิโมล) ในตัวทำละลาย THF 30 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 25°C หลังจากนั้นทำการรีฟลักซ์ของผสมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

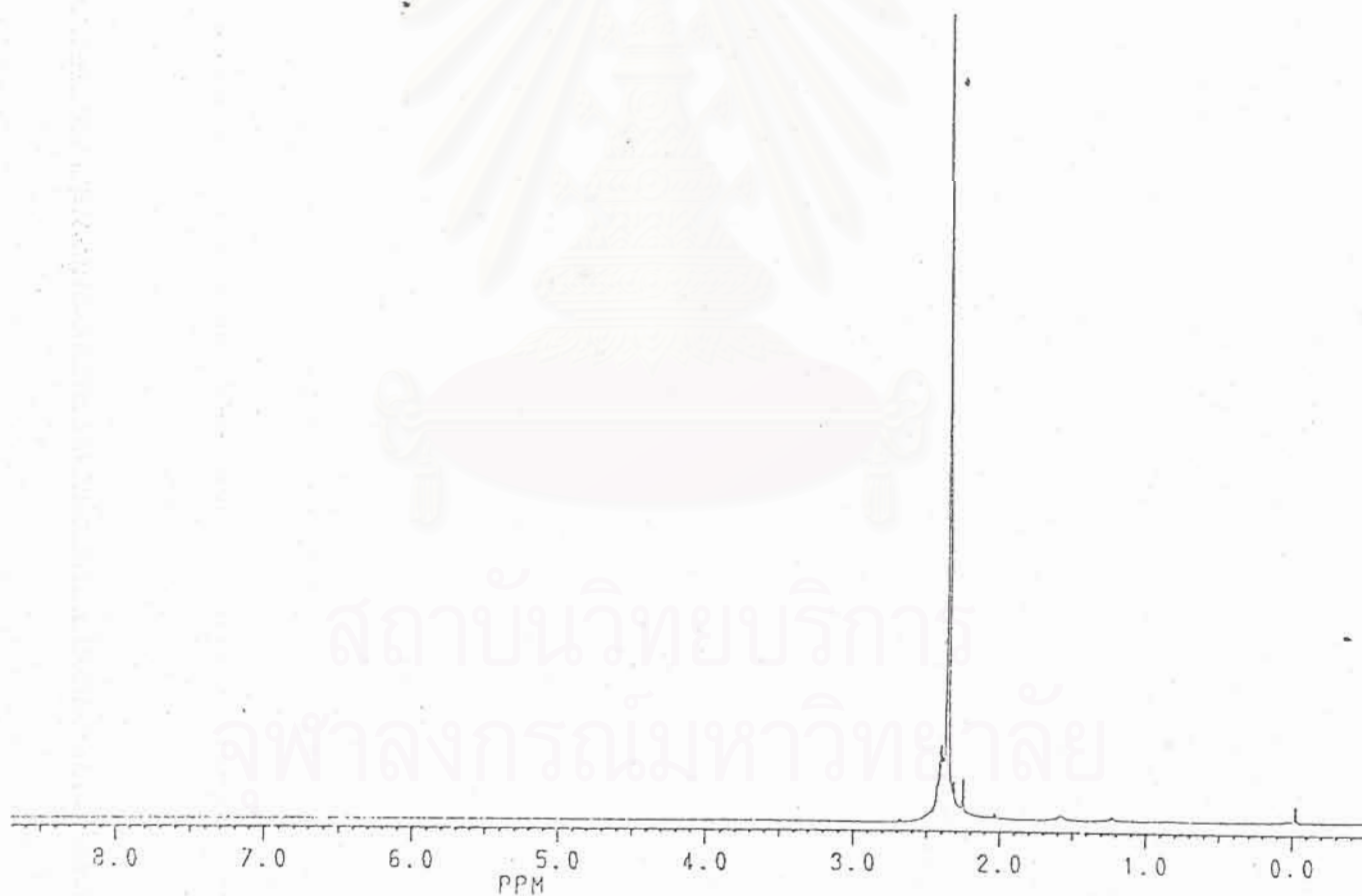
ขั้นสอง: การเตรียม $C_5(CH_3)_5Si(CH_3)_3$

ในสารแขวนลอยของ $C_5(CH_3)_5K$ ที่อุณหภูมิ 0°C เติม $(CH_3)_3SiCl$ (6.4 มิลลิลิตร 50 มิลลิโมล) ลงไป กวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เติม hexane ลงไปเพื่อแยกเกลือออก กรองผ่าน frit ส่วน filtrate นำมากลั่น และเก็บส่วนที่ออกมาที่จุดเดือด 51°C (ความดัน 2 Torr) จะได้ผลได้ 65%

ขั้นสาม: การเตรียม $C_5(CH_3)_5TiCl_3$

เติม $TiCl_4$ (1.9 กรัม 10 มิลลิโมล) ลงในสารละลาย hexane 30 มิลลิลิตร ของ $C_5(CH_3)_5Si(CH_3)_3$ ให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิเป็น $60^\circ C$ สารละลายเปลี่ยนเป็นสีแดง และมีตะกอนเกิดขึ้น กวนต่อไปอีก 30 นาที กรองตะกอนออกและล้างด้วย hexane ผลได้ 70 % จุดหลอมเหลว $227^\circ C$ ได้ตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารที่ได้ด้วย NMR

จากผล 1H NMR (ดังรูปที่ 9) ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง chemical shift = 2.36 ppm. ซึ่งเป็น โปรตอน CH_3 จึงยืนยันได้ว่า สารที่เตรียมเป็น $C_5(CH_3)_5TiCl_3$



รูปที่ 9 1H NMR ของสารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3$

4. การทำพอลิเมอร์เซชันของสไตรีน

ได้ทดลองพอลิเมอร์เซชันของสไตรีน เพื่อหาภาวะที่เหมาะสม ด้วยวิธีการดังนี้

ใน Schlenk flask ขนาด 100 มิลลิลิตร ที่ใส่ magnetic bar เดิม toluene ปริมาตร 25 มิลลิลิตร เดิม triisobutylaluminium (TIBA) ปริมาตรที่ได้คำนวณไว้ก่อน สารละลาย toluene ของสารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_2TiCl_3$ ปริมาตรที่ได้คำนวณไว้ก่อน และ สารเร่งปฏิกิริยาร่วมโบรอน $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ปริมาตร 1.5 equivalent ของ Ti ลงไปตามลำดับ กวนเป็นเวลา 10 นาทีที่อุณหภูมิห้อง เพื่อ preactivate สารเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้น ทำให้อุ่นจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ โดยใช้ oil bath แล้วจึงเติมสไตรีนโมโนเมอร์ 10 มิลลิลิตร (0.087 โมล) ลงไป กวนเป็นระยะเวลาที่กำหนดไว้ หลังจากนั้น หยุดปฏิกิริยา โดยเทสารละลายผสมลงในสารละลาย 10% HCl ในเมทานอล จะได้พอลิเมอร์ตกตะกอนออกมา ทำการกรองผ่านกระดาษกรอง และล้างด้วยเมทานอลหลายครั้ง เพื่อกำจัดสไตรีนที่เหลือติดอยู่ นำไปทำให้แห้งในตู้อบ ที่ $110^{\circ}C$ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และชั่งน้ำหนักพอลิเมอร์จนได้น้ำหนักที่คงที่ ทำการทดลองซ้ำอย่างน้อยสองครั้ง สำหรับทุกการทดลอง

ความหมายของค่าที่รายงานในการทดลองนี้

- การรายงาน activity ของสารเร่งปฏิกิริยา

Activity ของสารเร่งปฏิกิริยา คัดจากน้ำหนักเป็นกรัมของพอลิเมอร์ที่ได้ เทียบกับ 1 โมล ของสารเร่งปฏิกิริยา และ 1 โมลของสไตรีน ในเวลา 1 ชั่วโมง

$$\text{Activity} = \frac{\text{กรัมของพอลิสไตรีน}}{\text{โมลของ Ti. โมลของสไตรีน. ชั่วโมง}}$$

- การรายงานค่า % syndiotactic

% syndiotactic หาได้จากการสกัดพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลาย 2-butanone ด้วย Soxhlet extraction โดยรีฟลักซ์เป็นเวลานาน 8 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักพอลิเมอร์ที่ไม่ละลาย ที่เหลืออยู่ใน thimble ส่วนนี้เป็นปริมาณซินดิโอแทกติกพอลิสไตรีน ส่วนที่ละลายเป็นอะแทกติกพอลิสไตรีน

$$\% \text{ syndiotactic} = \frac{\text{น้ำหนักของพอลิเมอร์ที่ไม่ถูกสกัด} \times 100}{\text{น้ำหนักทั้งหมดของพอลิเมอร์}}$$

ผลการศึกษานิวเคลียสที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอไรเซชัน

- ผลของอุณหภูมิพอลิเมอไรเซชัน

ภาวะการทดลอง:

| | |
|---------------------------------|----------------------------|
| สไตรีน | = 10 มิลลิลิตร (0.087 โมล) |
| ปริมาณของ Ti | = 0.005 มิลลิโมล |
| ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยารวม | = 0.0075 มิลลิโมล |
| triisobutylaluminium (TIBA) | = 1 มิลลิโมล |
| อัตราส่วนโดยโมลของ สไตรีน/Al/Ti | = 17,400/ 200 / 1 |
| เวลา | = 1 ชั่วโมง |

ตารางที่ 4 % Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา

$C_5(CH_3)_5TiCl_3$ -Al*i*Bu₃ / [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] ที่อุณหภูมิพอลิเมอไรเซชันต่างกัน

| อุณหภูมิ (°C) | น้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) | % Conversion | Activity | % Syndiotactic |
|---------------|-------------------------|--------------|--------------------|----------------|
| 50 | 5.34 | 59.0 | 1.22×10^7 | 90.2 |
| 70 | 8.15 | 90.0 | 1.87×10^7 | 97.8 |
| 90 | 6.53 | 72.0 | 1.50×10^7 | 92.3 |

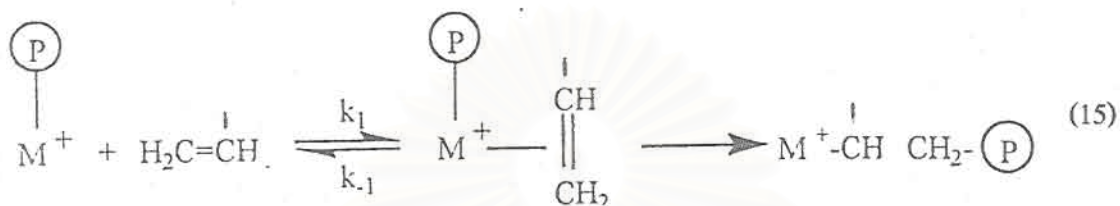
Activity = กรัมของพอลิสไตรีน/โมลของ Ti, โมลของสไตรีน, ชั่วโมง

ตารางที่ 5 % Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา

$C_5(CH_3)_5TiCl_3$ -Al*i*Bu₃ / [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] ที่อุณหภูมิพอลิเมอไรเซชันต่างกัน

| อุณหภูมิ (°C) | น้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) | % Conversion | Activity | % Syndiotactic |
|---------------|-------------------------|--------------|--------------------|----------------|
| 50 | 4.49 | 49.6 | 1.03×10^7 | 90.2 |
| 70 | 6.35 | 70.1 | 1.46×10^7 | 92.1 |
| 90 | 5.53 | 61.0 | 1.27×10^7 | 89.3 |

ผลการทดลอง แสดงว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนคือ 70°C ที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ % Conversion และ activity มีค่าน้อย เนื่องจากว่า π -complex (ดังสมการ 15) ที่เกิดขึ้นระหว่างสไตรีนและสารเร่งปฏิกิริยา มีความเสถียร อัตราเร็วของขั้น propagation ของพอลิเมอไรเซชันจึงช้า ที่อุณหภูมิสูง % Conversion และ activity มีค่าลดลง เนื่องจาก π -complex เกิดการสลายตัว



ในการหาภาวะที่เหมาะสมต่อไป ได้ใช้เฉพาะสารเร่งปฏิกิริยาร่วม $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ เนื่องจากให้ผลดีกว่า

- ผลของเวลาในการพอลิเมอไรเซชัน

ภาวะการทดลอง: เหมือนกันกับข้างต้น แต่ทำที่อุณหภูมิ 70°C

ตารางที่ 6 % Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา

$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3 - \text{Al}i\text{Bu}_3 / [\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ที่เวลาพอลิเมอไรเซชันต่างกัน

| เวลา (นาที) | น้ำหนักพอลิ เมอร์ (กรัม) | % Conversion | Activity | % Syndiotactic |
|----------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------------|----------------|
| 20 | 0.65 | 7.2 | 0.45×10^7 | 94.1 |
| 40 | 3.37 | 37.2 | 1.17×10^7 | 95.4 |
| 60 | 8.15 | 90.0 | 1.87×10^7 | 97.8 |
| 90 | 8.21 | 90.6 | 1.26×10^7 | 95.7 |

จากผลการทดลอง แสดงว่า เวลาที่ให้ activity และ % Syndiotactic สูง คือ 60 นาที จึงเลือกใช้เวลาพอลิเมอไรเซชันนี้สำหรับการทดลองต่อไป

- ผลของปริมาณสารเร่งปฏิกิริยา

ภาวะการทดลอง: เหมือนกันกับข้างต้น แต่ทำที่อุณหภูมิ 70°C เวลา 60 นาที (1 ชั่วโมง)

ตารางที่ 7. Activity และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา

$C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al/iBu_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ โดยใช้ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาต่างกัน

| $C_5(CH_3)_5TiCl_3$ (มิลลิโมล) | น้ำหนักพอลิ เมอร์ (กรัม) | % Conversion | Activity | % Syndiotactic |
|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------------|----------------|
| 0.001 | 2.96 | 32.7 | 3.40×10^7 | 57.9 |
| 0.005 | 8.15 | 90.0 | 1.87×10^7 | 97.8 |
| 0.025 | 0.44 | 4.9 | 2.00×10^5 | 81.7 |

จากผลการทดลอง แสดงว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา จะได้ % Conversion และ % Syndiotactic ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิด active species เพิ่มมากขึ้น ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ 0.005 มิลลิโมล เมื่อปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากกว่านี้ % Conversion กลับลดลง เพราะ active species เกิด dimerization เป็น inactive species¹⁹

- ผลของอัตราส่วนโดยโมล Al/Ti

ภาวะการทดลอง: เหมือนกันกับข้างต้น แต่ทำที่อุณหภูมิ 70°C เวลา 60 นาที ปริมาณของ Ti 0.005 มิลลิโมล

ตารางที่ 8 Activity และ % SPS โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

$C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al/iBu_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ที่อัตราส่วนโดยโมล Al/Ti ต่างกัน

| อัตราส่วนโดย โมล Al/ Ti | น้ำหนักพอลิ เมอร์ (กรัม) | % Conversion | Activity | % Syndiotactic |
|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------------|----------------|
| 100 | 5.69 | 62.8 | 1.31×10^7 | 95.1 |
| 200 | 8.15 | 90.0 | 1.87×10^7 | 97.8 |
| 400 | 6.54 | 72.2 | 1.50×10^7 | 96.3 |

จากผลการทดลอง แสดงว่า อัตราส่วนโดยโมล Al/Ti ที่ให้ % Conversion และ % Syndiotactic สูงสุด คือ 200 เหตุผลที่ต้องใช้ปริมาณของ Al มาก (200 เท่า) เนื่องจากว่า สารประกอบอะลูมิเนียมบางส่วน ทำหน้าที่กำจัดสิ่งเจือปนในระบบ เช่น ความชื้น ในตัวทำละลาย ในโมโนเมอร์ เป็นต้น นอกจากนี้ หน้าที่สำคัญอีกประการหนึ่งของ Al*i*Bu₃ คือ เป็น alkylating agent เปลี่ยนรูปของสารเร่งปฏิกิริยาจาก chloride complex เป็น alkyl complex คาดว่าอยู่ในรูปของ C₅(CH₃)₅Ti(*i*Bu)₃ ทำนองเดียวกับที่เกิดขึ้นเมื่อ Al*i*Bu₃ ทำปฏิกิริยากับเมทัลโลซีนชนิดอื่น ที่มีรายงานไว้ และพิสูจน์ด้วย ¹³C NMR spectroscopy²⁰ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังจากนั้น เมื่อเติม [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] จะได้ C₅(CH₃)₅Ti(*i*Bu)₂[B(C₆F₅)₄]²¹

การที่ Activity ลดลง เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ Al/Ti อธิบายได้ว่า Al*i*Bu₃ ที่มากเกินไป เกิดโคออร์ดิเนตกับ active species

นอกจากนี้ ยังได้เปรียบเทียบชนิดของสารประกอบโบรอนอีกชนิดหนึ่งด้วย คือ B(C₆F₅)₃ โดยใช้ภาวะเหมาะสมที่ทดลองได้ ดังนี้

| | |
|---------------------------------|----------------------------|
| สไตรีน | = 10 มิลลิลิตร (0.087 โมล) |
| ปริมาณของ Ti | = 0.005 มิลลิโมล |
| ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาร่วม | = 0.0075 มิลลิโมล |
| triisobutylaluminium (TIBA) | = 1 มิลลิโมล |
| อัตราส่วนโดยโมลของ สไตรีน/Al/Ti | = 17,400/ 200 / 1 |
| เวลา | = 1 ชั่วโมง |

ตารางที่ 9 % Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา

C₅(CH₃)₅TiCl₃ - Al*i*Bu₃ / boron compound

| สารประกอบโบรอน | น้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) | % Conversion | Activity | % Syndiotactic |
|---|-------------------------|--------------|-----------------------|----------------|
| B(C ₆ F ₅) ₃ | 5.34 | 59.0 | 1.23x 10 ⁷ | 79.6 |
| [PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄] | 6.35 | 70.1 | 1.46x 10 ⁷ | 92.1 |
| [Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄] | 8.15 | 90.0 | 1.87x 10 ⁷ | 97.8 |

จากผลการทดลอง แสดงว่า ลำดับของประสิทธิภาพของสารเร่งปฏิกิริยาร่วม คือ



ผลการทดลองนี้อธิบายได้ว่า $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ มีประสิทธิภาพดี เนื่องจากผลของ counter anion ทำให้สมดุลของสมการ (4) เลื่อนไปทางขวา ในขณะที่ ถ้าเป็น $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ สมดุลไปทางซ้าย



$[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ด้อยกว่า $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ เนื่องจากว่า เมื่อทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาแล้ว ผลิตภัณฑ์จะเกิด amine ขึ้น ซึ่งจะไปจับกับ metal center ทำให้ประสิทธิภาพลดลง

- ผลของสารเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น

ได้ทดลองใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมชนิดอื่นๆ แทนสารประกอบโบรอน ได้แก่ $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ โดยใช้ภาวะการทดลองที่เหมือนกัน

ตารางที่ 10 % Conversion และ % SPS โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา

$\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3$ - $\text{Al}i\text{Bu}_3$ / cocatalyst

| สารเร่งปฏิกิริยาร่วม | น้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) | % Conversion | Activity | % Syndiotactic |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------------|----------|-------------------|
| $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ | 0 | 0 | 0 | 0 |

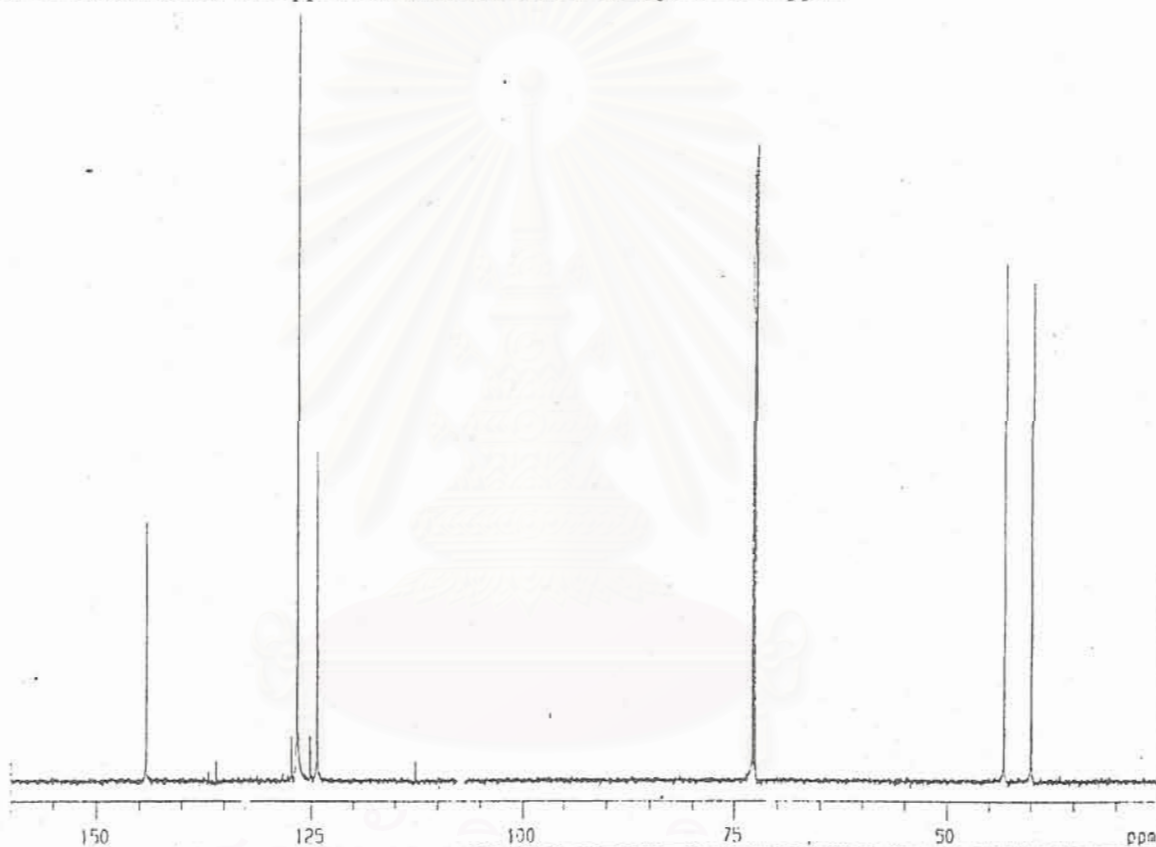
จากผลการทดลอง จึงสรุปได้ว่า $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ และ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ไม่สามารถใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วมในระบบนี้ได้

นอกจากนี้ ได้ทดลองไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3$ เดิมเฉพาะสารประกอบโบรอน $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ และ $\text{Al}i\text{Bu}_3$ ปรากฏว่าไม่มีพอลิเมอร์เกิดขึ้น

5. การตรวจวิเคราะห์พอลิเมอร์

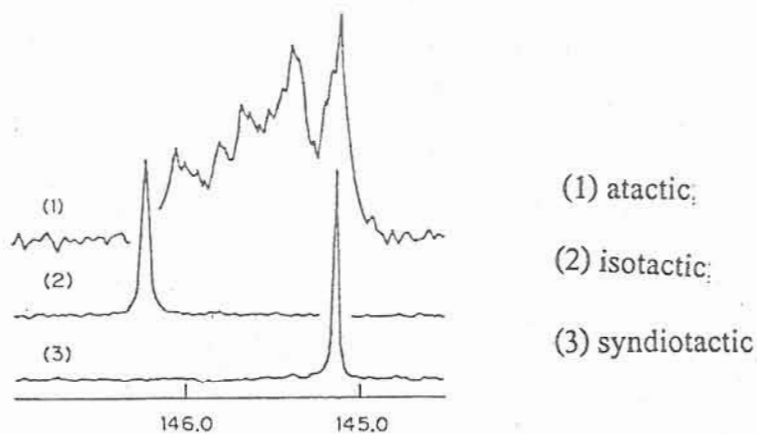
● การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค NMR

สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ แสดงในรูปที่ 10 จะเห็นได้ว่า พิกที่ปรากฏที่ 145 ppm. เป็นคาร์บอนที่ตำแหน่งเฟนิล C_1 ซึ่งเป็นคาร์บอนที่สามารถระบุถึง stereoregularity ของพอลิสไตรีนได้²² นอกจากนี้ สเปกตรัมที่ได้ยังแสดงพิกของคาร์บอน aromatic ที่ 125 และ 128 ppm. พิกของคาร์บอน methine ที่ 29 ppm. และพิกของคาร์บอน methylene ที่ 38 ppm.

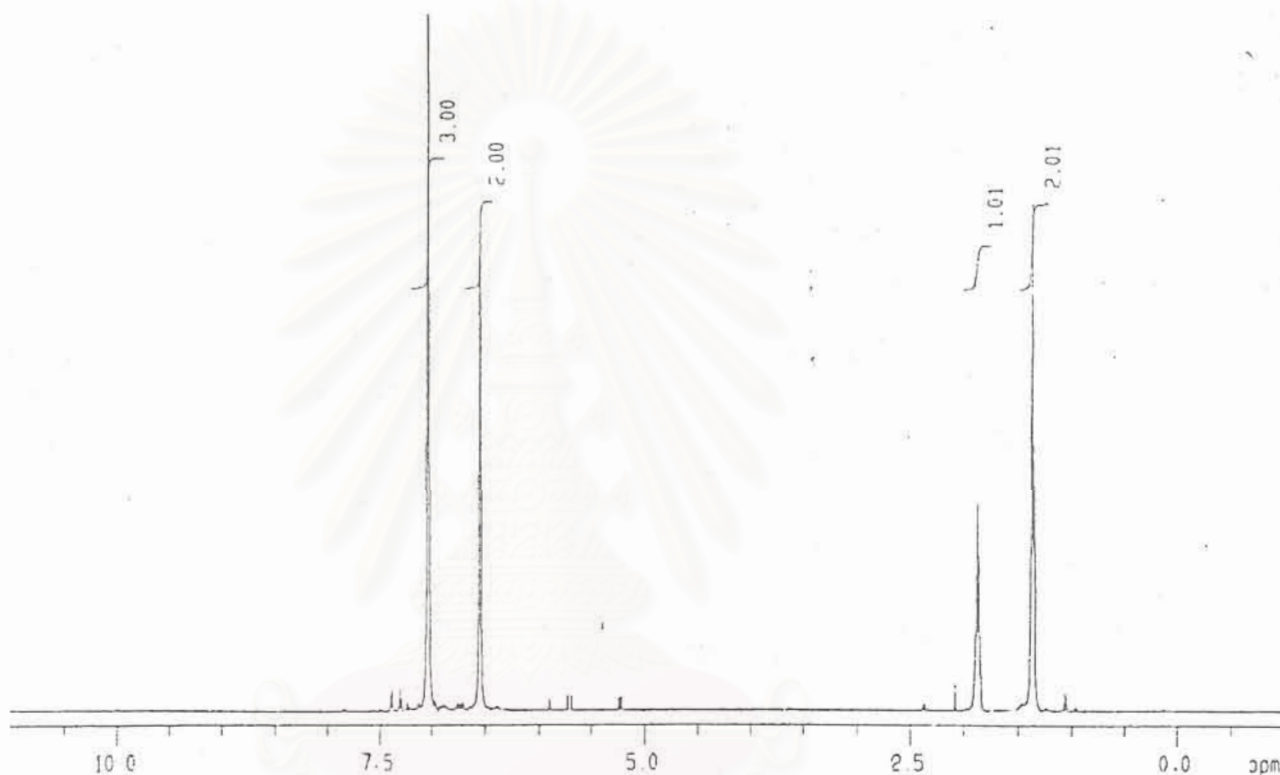


รูปที่ 10 สเปกตรัม $^{13}\text{C-NMR}$ ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้

ถ้าเป็นอะแทคติกพอลิสไตรีน พิก เฟนิล C_1 นี้จะปรากฏเป็นห้าพิกย่อย ที่ตำแหน่ง 145-146 ppm. ถ้าเป็นไอโซแทคติกพอลิสไตรีน จะปรากฏเป็นพิกเดี่ยว ที่ตำแหน่ง 146 ppm.



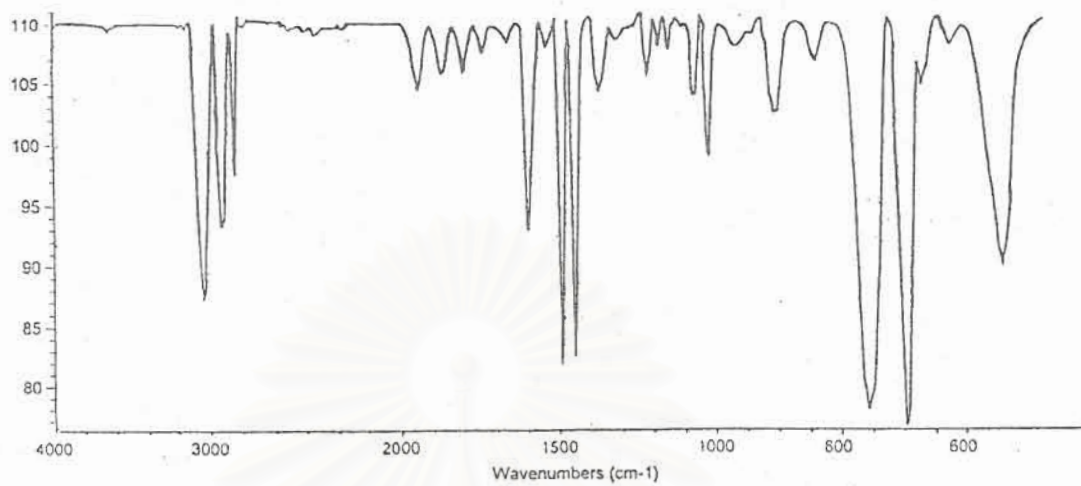
ในรูปที่ 11 แสดงสเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ โปรตอน methylene ปรากฏพีก มีลักษณะเป็น triplet ที่ 1.3 ppm. ซึ่งแสดงให้เห็นว่า โปรตอนเหล่านี้ equivalent บ่งบอกว่า พอลิสไตรีน มีโครงสร้างชนิดไอโซแทกติก ถ้าเป็นอะแทกติกพอลิสไตรีน พีกนี้จะมีลักษณะที่กว้าง ถ้าเป็นไอโซแทกติกพอลิสไตรีน โปรตอนเมทิลีนเหล่านี้จะไม่ equivalent หมายความว่า จะปรากฏพีกหลายตำแหน่ง



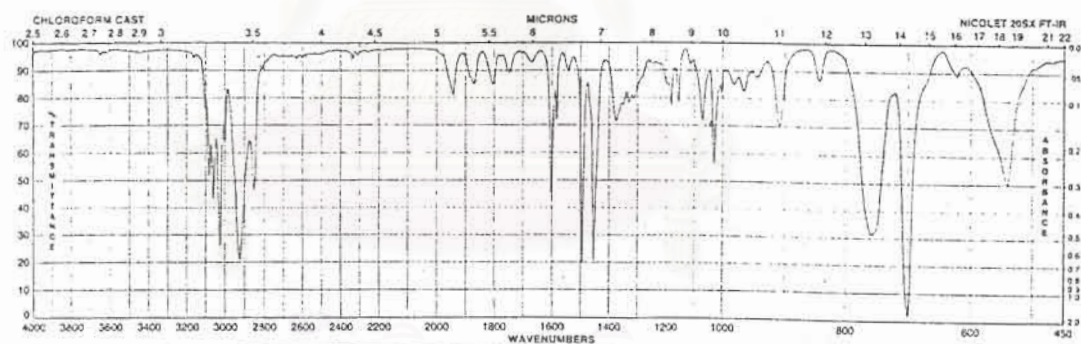
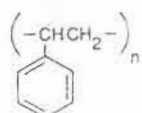
รูปที่ 11 สเปกตรัม $^1\text{H-NMR}$ ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้

● การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค FTIR

ในรูปที่ 12 แสดงสเปกตรัม FTIR ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ เทียบกับสเปกตรัมมาตรฐาน (Aldrich library) แบนด์ที่สำคัญได้แสดงไว้ในตารางที่ 11



(a)



(b)

รูปที่ 12 สเปกตรัม FTIR ของ

(a) พอลิสไตรีนที่เตรียมได้

(b) ซินดีโอแทคติกพอลิสไตรีนมาตรฐาน

ตารางที่ 11 แบบด์ FTIR ของพอลิस्टาไทรินที่เตรียมได้

| Wave number range, cm^{-1} | Assignment |
|-------------------------------------|--|
| 670-860 | =C-H bending aromatic |
| 970-1050 | CH=CH ₂ vinylidene |
| 1350-1470 | -CH ₂ -, -CH ₃ bending |
| 1500, 1600 | C=C aromatic |
| 2850-2960 | C-H stretching aliphatic |
| 3000-3100 | =C-H stretching aromatic |

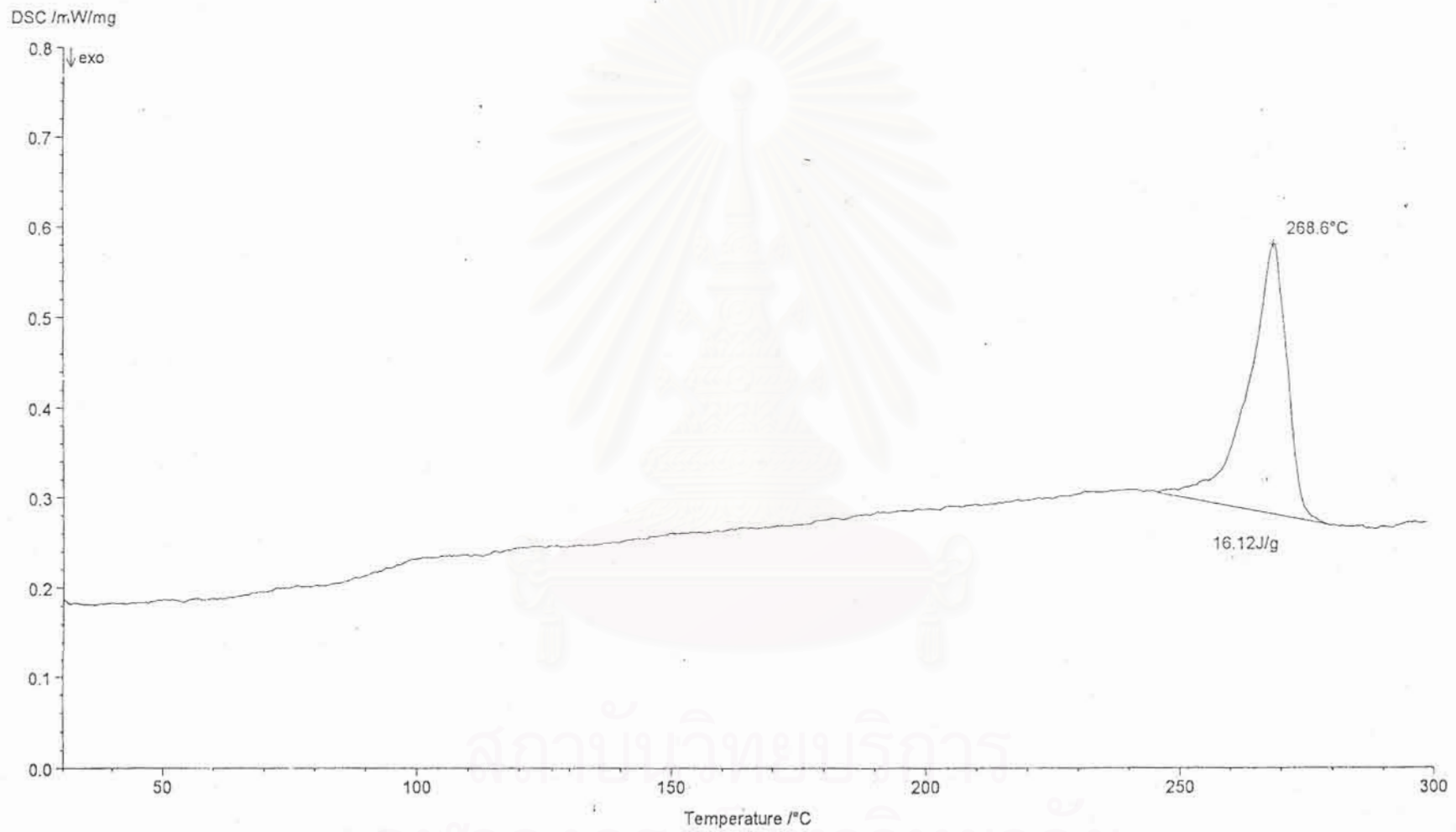
● การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค DSC

หาจุดหลอมเหลวของพอลิस्टาไทรินที่ได้ โดยใช้ DSC ได้ผลดังรูปที่ 13-14 และตารางที่ 12

ตารางที่ 12 จุดหลอมเหลวของพอลิस्टาไทรินที่เตรียมได้

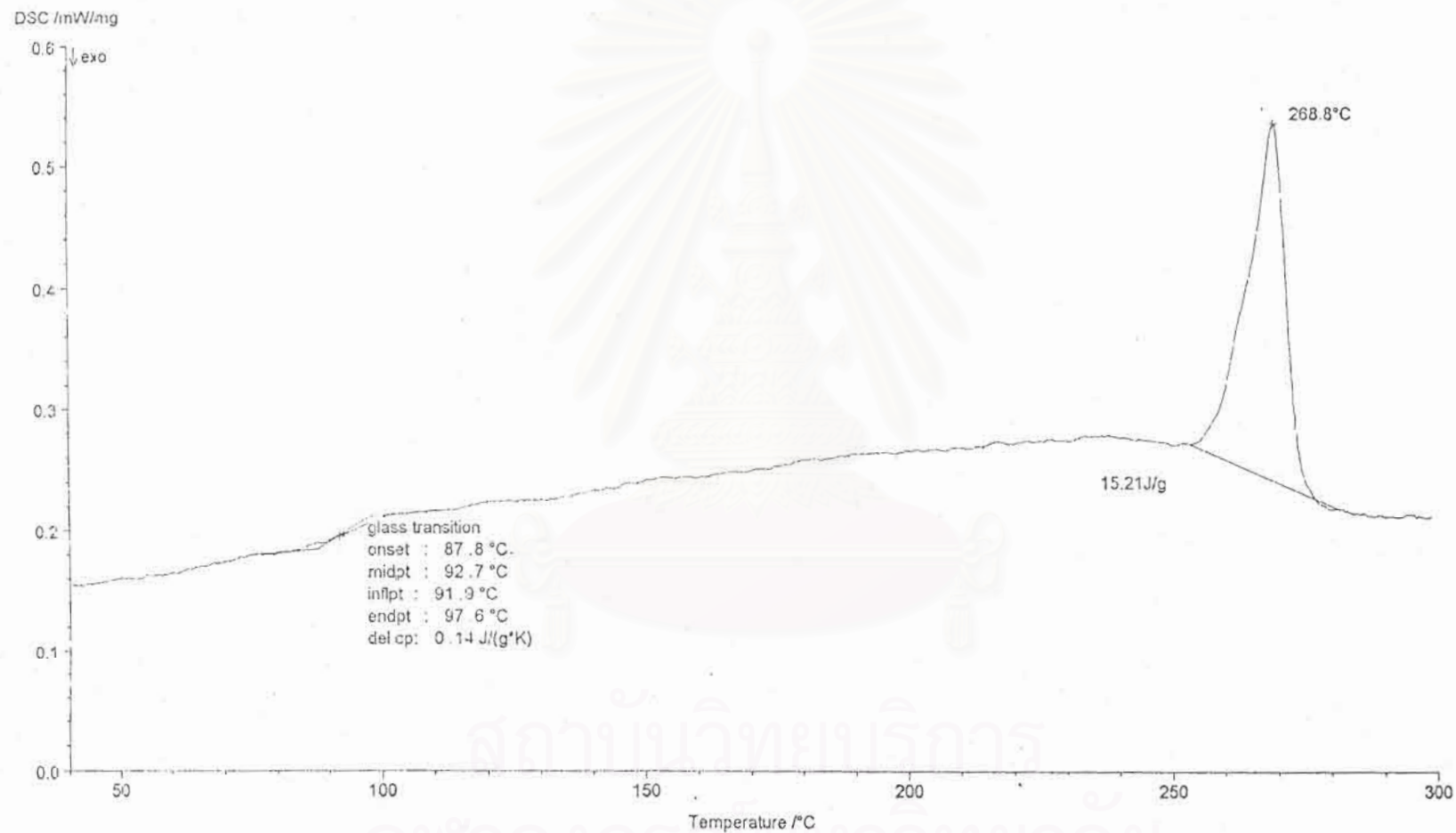
| ระบบสารเร่งปฏิกิริยา | จุดหลอมเหลว (°ซ) |
|--|------------------|
| $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3$ -Al i Bu ₃ /[Ph ₃ Cl][B(C ₆ F ₅) ₄] | 268.6 |
| $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{TiCl}_3$ -Al i Bu ₃ /[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄] | 268.8 |

จะเห็นได้ว่า จุดหลอมเหลวของพอลิस्टาไทรินที่เตรียมได้จากการทดลองนี้ ใกล้เคียงกับจุดหลอมเหลวของพอลิस्टาไทรินชนิดซินดิโอแทกติก ซึ่งมีค่า 270°ซ เพราะฉะนั้น จึงเป็นการยืนยันได้ว่า พอลิस्टาไทรินที่เตรียมได้จากสารเร่งปฏิกิริยาทั้งสองระบบที่ทดลอง มีลักษณะเป็นซินดิโอแทกติก



รูปที่ 13 DSC ของพอลิस्टาไร์นที่เตรียม

โดยใช้ $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al(iBu)_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$



รูปที่ 14 DSC ของพอลิไทรินที่เตรียม

โดยใช้ $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al iBu_3 / [PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$

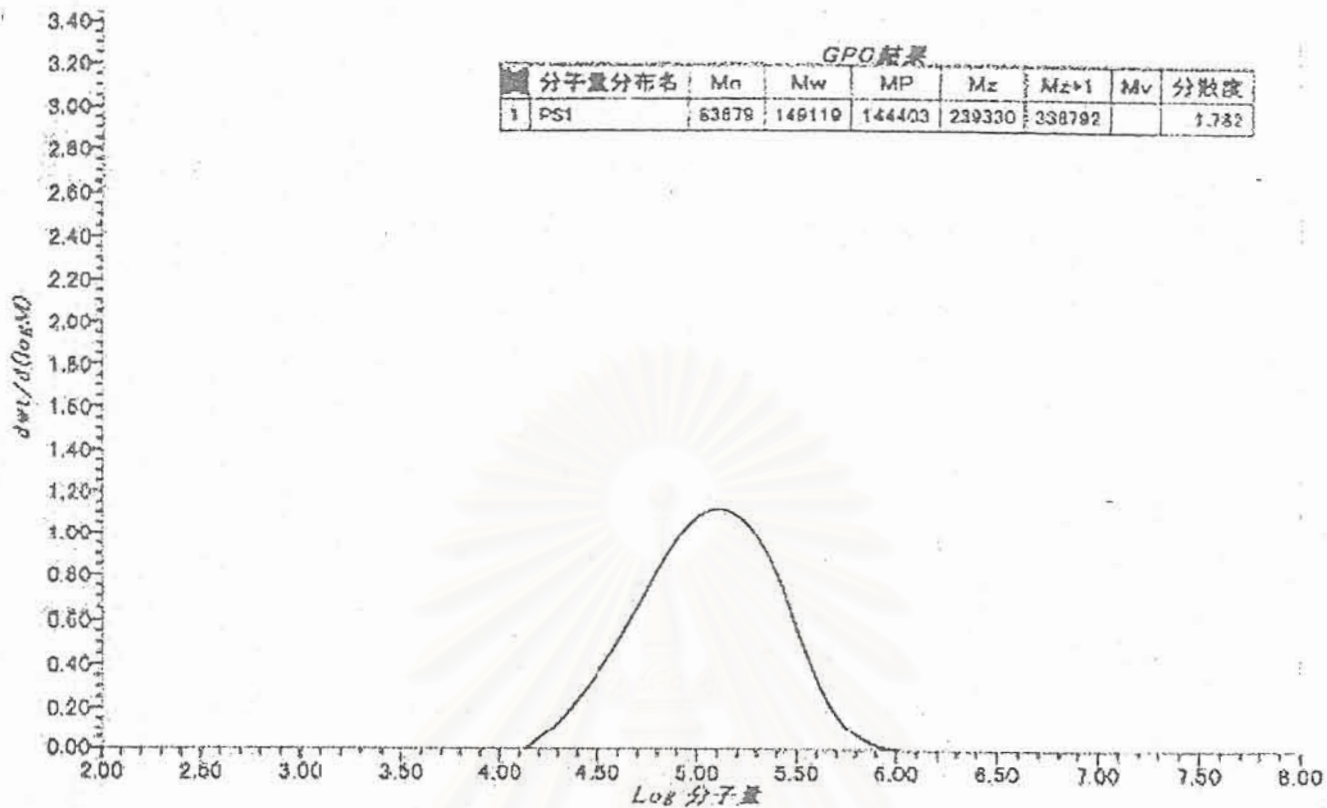
• การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยเทคนิค GPC

หาน้ำหนักโมเลกุล (M_w) และการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (MWD) โดยใช้เทคนิค GPC
ผลแสดงในตารางที่ 13 และรูปที่ 15-16

ตารางที่ 13 M_w และ MWD ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้

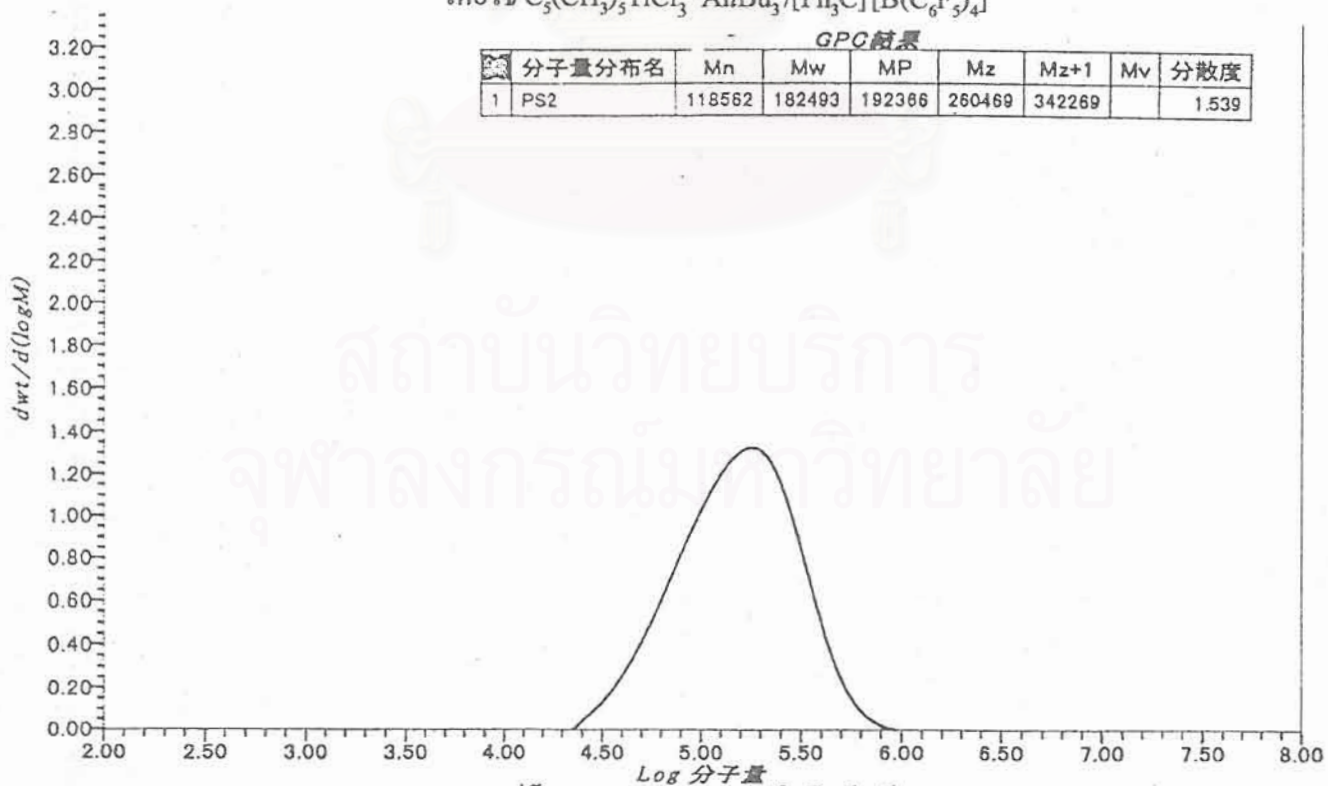
| สารเร่งปฏิกิริยา | M_w | M_n | M_w/M_n |
|--|---------|---------|-----------|
| $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - AlBu_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ | 149,119 | 63,679 | 1.78 |
| $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - AlBu_3/[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ | 182,493 | 118,562 | 1.54 |

จะเห็นได้ว่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้จากสารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - AlBu_3/[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ มีค่ามากกว่า ที่ได้จากสารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - AlBu_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ เล็กน้อย อาจเนื่องมาจากอัตราเร็วของขั้นการเกิดปฏิกิริยา chain transfer ของสารเร่งปฏิกิริยา ร่วมมีความแตกต่างกัน อย่างไรก็ตาม พบว่า สารเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด ให้การกระจายน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) ที่แคบ



รูปที่ 15 GPC ของพอลิस्टาไทรินที่เตรียม

โดยใช้ $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al(iBu)_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$



รูปที่ 16 GPC ของพอลิस्टาไทรินที่เตรียม

โดยใช้ $C_5(CH_3)_5TiCl_3 - Al(iBu)_3 / [PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$

สรุป

งานวิจัยนี้สามารถเตรียมสารเร่งปฏิกิริยา คือ เพนทามetilไซโคลเพนทาไดอินิลไทเทเนียม ไตรคลอไรด์ หรือ $C_5(CH_3)_5TiCl_3$ และทำการเปลี่ยนหมู่คลอไรด์ของสารเร่งปฏิกิริยา $C_5(CH_3)_5TiCl_3$ เป็น $C_5(CH_3)_5Ti(iBu)_3$ ในขั้นตอนเดียว โดยผสมกับไทโรไอโซบิวทิลอะลูมิเนียม ($Al(iBu)_3$, TIBA) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารอัลคิลเลท ใช้ระยะเวลาในการผสม 10 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ ขั้นตอนหลังจากนั้นคือให้ทำปฏิกิริยากับสารประกอบโบรอน ซึ่งเป็น cocatalyst เพื่อเปลี่ยนรูปของสารเร่งปฏิกิริยาให้เป็นแคทไอออน ซึ่งเป็น active species ในการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน โดยปกติ metal alkyl cation ไม่อยู่ตัวเชิงความร้อน (thermal unstable) ที่อุณหภูมิห้อง และมีความไวต่อความชื้น และอากาศ จึงเป็นอุปสรรคในแยกสปีชีส์นี้ออกมา เพื่อวิเคราะห์ วิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ มีความแตกต่างจากงานวิจัยอื่นที่ต้องทำการสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของอัลคิลและแยกออกมา ก่อน ดังนั้น วิธีแบบขั้นตอนเดียวที่ใช้นี้จึงนับว่าสะดวกกว่า

สามารถหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอไรเซชัน คือที่อุณหภูมิ $70^\circ C$ อัตราส่วนโดยโมล Al/Ti เป็น 200 ในเวลา 1 ชั่วโมง ใช้ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา 0.005 มิลลิโมล ปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยาร่วม 1.5 equivalent (ของโลหะ Ti)

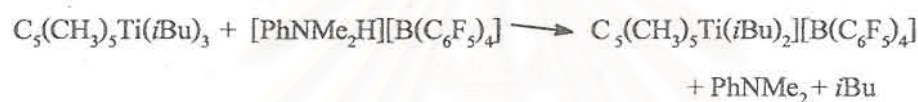
เหตุผลที่ต้องใช้สารประกอบอะลูมิเนียม (TIBA) ในปริมาณมาก 200 เท่าของโลหะ เนื่องจากว่า บางส่วนถูกใช้ในการกำจัดสิ่งความชื้นในระบบ ดังนั้น การเติม TIBA จึงเป็นสิ่งจำเป็นที่จะช่วยให้ได้ activity เพิ่มขึ้น การเติม TIBA ยังมีส่วนทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการมีส่วนทำให้อายุของ active species ของ growing chain มากขึ้น

ข้อดีของระบบสารเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ คือใช้สารประกอบโบรอน แทนการใช้ MAO เนื่องจากสารประกอบโบรอนใช้ในปริมาณเพียง 1.5 equivalent ของโลหะ Ti ซึ่งต่างจาก MAO ที่ต้องใช้ในปริมาณที่มากถึงหลายพันเท่าของโลหะ จึงทำให้ลดต้นทุนการผลิตได้

$B(C_6F_5)_3$ สามารถพอลิเมอไรซ์สไตรีน ได้เป็น atactic polystyrene จึงทำให้ %syndiotacticity ลดลง รวมทั้งให้ activity ที่ต่ำกว่าสารประกอบโบรอน $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ หรือ $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ สารดังกล่าวสองชนิดนี้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่มี $B(C_6F_5)_3^-$ เป็น counterion ซึ่ง noncoordinating ทำให้เกิด coordination และ insertion ของสไตรีนเข้าไปในพันธะ

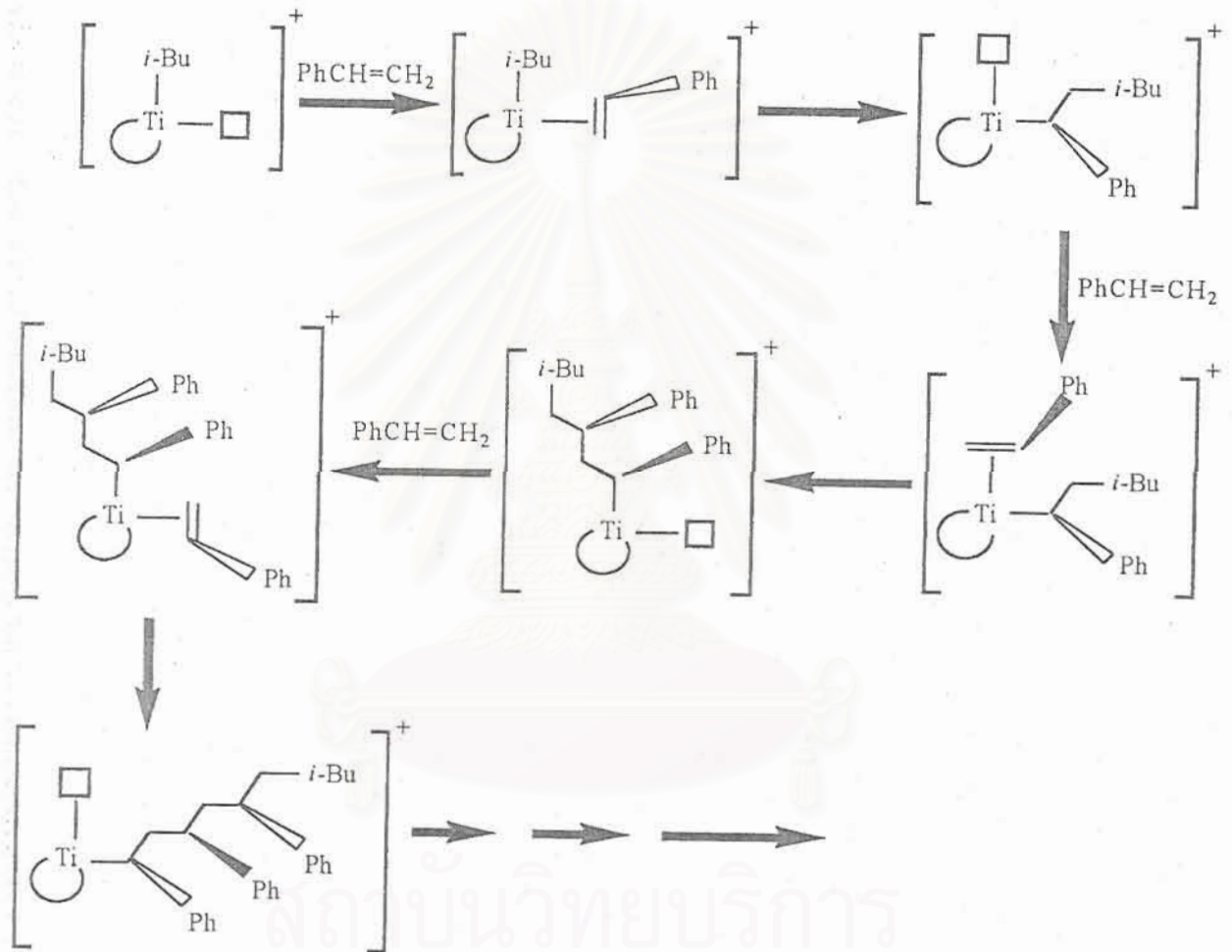
Ti-C ของ metal cationic center ได้ดี สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ในการเกิด metal cationic species จะมีผลิตภัณฑ์ที่เป็น amine คือ PhNMe_2 ซึ่งเป็นเบส จึงเกิดโคออร์ดิเนทกับ active species ของสารเร่งปฏิกิริยา ทำให้ activity และ % syndiotactic ลดลง

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงได้ดังนี้



กลไกการเกิดพอลิเมอร์ไซนติออสไตรีน ได้ซิงดิโอแทคติกพอลิไซนติออสไตรีน เสนอดังรูปที่ 17 โดยเกิดผ่าน metal coordinated ขึ้นกำหนดอัตราเร็วหรือ rate determining step คือ electrophilic attack ของ metal กับพันธะคู่ของไซนติออสไตรีน ไซนติออสไตรีนตัวต่อไปเข้าจับในลักษณะแบบ head-to-tail และ insertion มีลักษณะเป็น secondary คือ benzylic carbon จับกับ metal โดยตรง ดังนั้น การที่เกิดพอลิไซนติออสไตรีนที่มีลักษณะโครงสร้างแบบซิงดิโอแทคติก เนื่องจาก เกิด phenyl-phenyl repulsive interaction ระหว่างหน่วยไซนติออสไตรีนท้ายสุดของสายโซ่พอลิเมอร์ และไซนติออสไตรีนตัวใหม่ที่เข้าต่อไป

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 17 กลไกการเกิดพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน

ข้อเสนอแนะ

1. การกำจัดความชื้นในระบบ เช่น ในโมโนเมอร์ หรือตัวทำละลาย มีความสำคัญมากต่อ %activity
2. $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ และ $[\text{PhNMe}_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ เมื่อเก็บเป็นระยะเวลานาน เกิดการเสื่อมสลายไปบ้าง จึงควรทำการตกผลึกใหม่
3. สารเร่งปฏิกิริยาร่วมชนิดอื่นที่ควรทดลองต่อไป อาจเป็นสารที่ประกอบด้วยอะลูมิเนียมปนกับโบรอน อย่างไรก็ตาม ควรคำนึงถึงโครงสร้างที่จำเป็น เช่น สังกะสีให้ counteranion ที่มีขนาดใหญ่ ประจุ delocalized ได้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Ishihara, N., Kuramoto, M., Uoi, M. 1986. *Macromolecules*, 19, 2464.
2. Natta, G., Pino, P., Corradini, P., Danusso F., and Manitica, E. 1955. *J. Am. Chem. Soc.* 77, 1700.
3. Po, R.; Cardi, N. 1996. *Prog. Polym Sci.* , 21, 47.
4. Flores, J. C.; Wood, J. S.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. 1996. *Organometallics*, 15, 4944.
5. (a) Ishihara, N., Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. 1988. *Macromolecules*, 21, 3356.
(b) Zambelli, A.; Oliva, L.; Pellecchia, C. 1989. *Macromolecules*, 22, 2129..
6. Ready, E., Day, O., Rausch, D. 1993. *Macromolecules*, 21, 5822..
7. Pellecchia, C., Longo, P., Proto, A., Zambelli, A. 1992. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 13, 265.
8. (a) Duncalf, D., Wade, J., Waterson, C., Derrick, J., Haddleton, D., McCamley, D. 1996. *Macromolecules*, 29, 6399..
(b) Campbell, R., Newman, H., Malanga, T. 1995. *Macromol. Symp.* 97, 151.
9. Kaminsky, W.; Lenk, S.; Scholz, H.W.; Roesky, A.; Herzog, A. 1997, *Macromolecules*, 30, 7647.
10. Ishihara, N. 1995. *Macromol. Symp.* 89, 553.
11. Tomotsu, N., Kuramoto, M. 1992. *U. S. Pat.* 5,093,295.
12. Ma, H.; Zhang, Y.; Chen, B.; Huang, J.; Qian, Y. 2001. *J. Polymer Sci: Part A. Polym. Chem.*, 39, 1817.
13. Wang, Q.; Quyoun, R.; Gillis, D.J.; Tudoret, M.-J.; Jeremic, D.; Hunter, B.K.; Baird, M. C. 1996. *Organometallics*, 15, 693.
14. Grassi, A.; Pellechia, C.; Oliva, L.; Laschi, F. 1995. *Macromol. Chem. Phys.* 196, 1093.
15. Grassi, A.; Saccheo, S.; Zambelli, A.; Laschi, F. 1998. *Macromolecules*, 31, 5588.
16. Kawabe, M.; Murata, M. 2001. *J. Polymer Sci: Part A. Polym. Chem.*, 39, 3692..
17. Xu, G. 1998, *Macromolecules* 31, 586.
18. Yamamoto, H.; Yasuda, H.; Tatsumi, K.; Lee, K.; Nakamura, A. Kasai, N. 1989. *Organometallics* 8, 105.

19. Yim, J., Chu, K., Choi, K., Ihm, S. 1996. *Eur. Polym. J.* 32, 1381.
20. Panin, A., Sukhova, T., Bravaya, N. 2001. *J. Polymer Sci: Part A. Polym. Chem.*, 39, 1901.
21. Tomotsu, N., Kuramoto, M., Takeuchi, M., Mazawa, H. 1996. *Metallocenes* 96, 211.
22. (a) Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. 1986. *Macromolecules* 19, 2464.
(b) Kawamura, T.; Toshima, N. 1994. *Macromol. Rapid Commun.* 15, 479.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย