การตรึงเฟอร์ริซีนคาร์บอกซิเลตบนโพลิเมอร์ที่มีหมู่คลอโรเมทิล

นายศราวุธ เลิศมาลีวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2531
ISBN 974-569-366-9
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

014413

IMMOBILIZATION OF FERROCENECARBOXYLATE ON CHLOROMETHYLATED POLYMERS

Mr. Sarawoot Lerdmaleewong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry
Graduate School
Chulalongkorn University
1988

ISBN 974-569-366-9

Thesis Title Immobilization of Ferrocenecarboxylate on Chloromethylated Polymers

By Mr. Sarawoot Lerdmaleewong

Program Petrochemistry

Thesis Advisor Amnard Sittattrakul, Ph.D.

Supawan Tantayanon, Ph.D.

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

Thavorn Vajrabhaya .....Dean of Graduate School

(Prof. Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

Suda Kiatkamjon .....Chairman

(Asst. Prof. Suda Kiatkamjonwong, Ph.D.)

Amnard Sittattrakul .....Thesis Advisor

(Amnard Sittattrakul, Ph.D.)

Sup Tantay .....Thesis Advisor

(Asst. Prof. Supawan Tantayanon, Ph.D.)

Supon Chotiwan .....Member

(Supon Chotiwon, Ph.D.)

Rewat Tantayanon .....Member

(Rewat Tantayanon, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ศราวุธ เลิศมาลีวงศ์ : การตรึงเฟอโรซีนคาร์บอกซิเลตบนโพลิเมอร์ที่มีหมู่คลอโรเมทิล
(IMMOBILIZATION OF FERROCENECARBOXYLATE ON CHLOROMETHYLATED POLYMERS)
อ.ที่ปรึกษา: ดร.อำนาจ สิทธัตตระกูล, ผศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, 127 หน้า.

ในการศึกษาปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่คลอโรเมทิลในโพลิเมอร์ให้เป็นหมู่เฟอโรซีนคาร์บอกซิเลต โดยอาศัยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของโพลิเมอร์ที่มีหมู่คลอโรเมทิล กับ ซีเซียมเฟอโรซีนคาร์บอกซิเลต (ซีเอฟซี) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฟสทรานส์เฟอร์ (พีทีซี) ในระบบสองวัฏภาคของเหลว - ของเหลว หรือของแข็ง-ของเหลว โพลิเมอร์ที่มีหมู่คลอโรเมทิล 3 ชนิด ได้ถูกเตรียมขึ้นคือ คลอโรเมทิลเลตเตตโพลิชัลโฟน (โพลิเมอร์ 1), โพลิ (ไวนิลเบนซิล คลอไรด์) (โพลิเมอร์ 2) และโคโพลิเมอร์ระหว่าง ไวนิลเบนซิลคลอไรด์ กับ 2-เอทอกซีเอทิล เมตาคริเลต (โพลิเมอร์ 3) และได้ศึกษาถึงอิทธพลของ (ก) อุณหภูมิ (ข) อัตราส่วนโมลของ ซีเอฟซี/คลอโรเมทิลในโพลิเมอร์ 1 (ค) ปริมาณของพีทีซี (ง) ชนิดของพีทีซี (จ) อัตราการกวน (ฉ) ระบบของปฏิกิริยา (ช) ชนิดของตัวทำละลาย และ (ซ) โครงสร้างของโพลิเมอร์ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์เอสเทอริฟิเคชัน

ผลการศึกษาพบว่าระดับของเอสเทอริฟิเคชันเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มของอุณหภูมิ, อัตราส่วนโมลของซีเอสซี/คลอโรเมทิลในโพลิเมอร์ 1 และเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออัตราการกวนเพิ่มขึ้น การเลือกใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วต่ำ ในระบบสองวัฏภาคของเหลว-ของเหลวจะทำให้ได้ระดับของเอสเทอริฟิเคชันสูง และไม่ก่อให้เกิดโพลิเมอร์ชนิดร่างแห ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเฟสทรานส์เฟอร์เรียงตามลำดับมากไปหาน้อยคือ ทีบีเอซี, ทีบีพีซี, ทีบีเอบี. ทีบีเอไอ, ดีซีเอชซี, และทีบีเอเอส สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ เฟอโรซีนคาร์บอกซีเมทิลเลตเตตโพลิเมอร์ โดยอาศัยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิ-เคชันระหว่างโพลิเมอร์ 1 กับซีเอฟซี โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเฟสทรานส์เฟอร์คือทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 ซ, ความเร็วของการกวนประมาณ 200 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโมลของ ซีเอฟซี/คลอโรเมทิล ในโพลิเมอร์ 1/ทีบีเอซี คือ 1.5/1/1 โดยให้ปฏิกิริยาเกิดในระบบสองวัฏภาคซึ่งใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย

ภาควิชา สหสาขาวิชา ปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา ปิโตรเคมี
ปีการศึกษา 2530 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Amnad Sithathrol

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

SARAWOOT LERDMALEEWONG : IMMOBILIZATION OF FERROCENE CARBOXYLATE ON CHLOROMETHYLATED POLYMERS. THESIS ADVISOR : AMNARD SITTATTRAKUL, Ph.D.; ASST. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, Ph.D. 127 pp.

Three chloromethylated polymers; chloromethylated polysulfone (POLYMER 1), poly(vinylbenzyl chloride)(POLYMER 2), poly(vinylbenzyl chloride-co-2-ethoxyethyl methacrylate) (POLYMER 3) were prepared by bulk polymerization. The chloromethyl group was converted to the ferrocenecarboxymethyl group by esterification with cesium ferrocenecarboxylate (CFC) using phase-transfer catalyst(PTC) in the liquid-liquid or solid-liquid two-phase systems. In these reactions, the effects of (a) reaction temperature, (b) mole ratio of CFC/-CH_2Cl in POLYMER 1 , (c) amount of PTC, (d) types of PTCs, (e) stirring rate, (f) reaction systems, (g) solvent and (h) polymer structure on the degree of esterification were investigated.

The degree of esterification was found to increase with the increase in reaction temperature, in mole ratio of CFC/-CH_2Cl in POLYMER 1, and also slightly with increase in stirring rate. The lower polarity of used solvent, the higher degree of esterification and uncrosslinked polymer can be obtained in the liquid-liquid two-phase reaction system. The catalytic activity of phase-transfer catalyst was found as follows; TBAC > TBPC > TBAB > TBAI > DCHC > TBAS. The optimum conditions for the synthesis of ferrocenecarboxymethylated polymer by the esterification reaction between POLYMER 1 and CFC using phase-tranfer catalyst are the reaction at 60°C, 200 rpm, used mole ratio of CFC/-CH_2Cl in POLYMER 1/TBAC; 1.5/1/1, in liquid-liquid two-phase system which chloroform is used as the solvent.

ภาควิชา สหสาขาวิชา ปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมี

ปีการศึกษา 2530 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Amnard Sittattrakul

ACKNOWLEDGMENTS

At first, I wish to express my sincere appreciation to my advisor Dr. Amnard Sittattrakul for his guidance, advice and kindness throughout the course of this research, to my co-advisor Assistant Prof. Dr. Supawan Tantayanon for her helpfulness in the preparation and proof of this thesis, and to Assistant Prof. Winai Punampon for his kindness and helpfulness in accommodation.

Thanks are due to Dr. Jsit and his wife, Mrs. Anke Padunchewit, for their support and encouragement, to my close friend, Gisela, for her patience and encouragement through it all, and to my family, especially to my mother who gave me her sympathy and encouragement.

My special thanks also goes to the graduate students at Chulalongkorn University and the senior students 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 and also of the Chemistry Department, Chulalongkorn University.

Finally, I wish to thank the thesis committee for their comments. Thanks are also due to everyone who has contributed suggestions and given me support in the preparation of this work.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai).....	iv
ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGMENTS	vii
LIST OF TABLES	xii
LIST OF FIGURES	xiv
CHAPTER	
I. INTRODUCTION	1
II. FERROCENE POLYMERS AND TECHNIQUES OF PREPARING CONDUCTIVE POLYMERS.....	7
A. Review of Ferrocene-containing Polymers	7
B. Pyrolysis System	16
C. Polymer Composite System	19
D. Molecularly Doped System	22
E. Chemically Attached System	32
III. EXPERIMENTAL	35
A. Apparatus and Instruments.....	35
B. Solvents,Reagents,Catalysts and Polymers	35
C. Purification of Solvents and Chemicals	37
1) Solvents	37
2) Monomers and radical initiator	40
2.1) Vinylbenzyl chloride (VBC)	40
2.2) 2-Ethoxyethanol	40
2.3) Methacrylic acid (MA)	40

2.4) Azobis(isobutyronitrile) (AIBN) 41
D. Preparation of Starting Materials 41
1) Preparation of a monomer 41
1.1) Preparation of 2-ethoxyethyl methacrylate..... 41
2) Preparation of polymers 42
2.1) Preparation of chloromethylated polysulfone :POLYMER 1..... 42
i) Preparation of acetyl chloride 42
ii) Preparation of chloromethyl methyl ether-methyl acetate mixture 43
iii) Chloromethylation of polysulfone .. 43
2.2) Preparation of poly(vinylbenzyl chloride): POLYMER 2 45
2.3) Preparation of poly(vinylbenzyl chloride-co-2-ethoxyethyl methacrylate): POLYMER 3..... 46
3) Preparation of cesium ferrocenecarboxylate. 47
E. Esterification Reaction of Chloromethylated Polymers with Cesium Ferrocenecarboxylate..... 48
1) General procedure for esterification of POLYMER 1 with cesium ferrocenecarboxylate in a liquid-liquid two-phase system 48
2) General procedure for esterification of POLYMER 1 with cesium ferrocenecarboxylate in a solid-liquid two-phase system 49

3) General procedure for esterification of POLYMER 2 with cesium ferrocenecarboxylate in a liquid-liquid two-phase system 50
4) General procedure for esterification of POLYMER 3 with cesium ferrocenecarboxylate in a liquid-liquid two-phase system 51
F. Determination of Iron in Ferrocenecarboxymethylated Polymers 52
1) Preparing a calibration curve for iron determination 52
2) Determination of iron 52
G. Determination of the Viscosity of Polymers.... 53

IV. RESULTS AND DISCUSSION 55
1) Preparation of a monomer 55
1.1) Preparation of 2-ethoxyethyl methacrylate..... 55
2) Preparation of polymers 55
2.1) Preparation of chloromethylated polysulfone: POLYMER 1..... 55
i) Preparation of acetyl chloride 57
ii) Preparation of chloromethyl methyl ether-methyl acetate mixture 58
iii) Chloromethylation of polysulfone .. 60
2.2) Preparation of poly(vinylbenzyl chloride): POLYMER 2 60

2.3) Preparation of poly(vinylbenzyl chloride-co-2-ethoxyethyl methacrylate): POLYMER 3 62
3) Preparation of cesium ferrocenecarboxylate . 63
4) Esterification of chloromethylated polymers with cesium ferrocenecarboxylate under phase-transfer catalyst condition 66
4.1) Effect of temperature 71
4.2) Effect of substrate/reagent mole ratio. 74
4.3) Effect of the amount of PTC 77
4.4) Effect of stirring rate 83
4.5) Effect of solvent 83
4.6) Effect of type of PTC 89
4.7) Effect of the reaction system 93
4.8) Effect of polymer structure 94
5) Determination of iron in ferrocenecarboxymethylated polymers 101
6) Determination of the viscosity of polymers.. 105
V. CONCLUSION 110
REFERENCES 112
APPENDIXES A-F 118
VITA 127

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1	Conductive polymers formed by pyrolysis of polymers.	17
2	Data for typical commercially available conductive polymer composition.....	21
3	Conductivities of TCNQ-doped quaternary ammonium polymers.....	24
4	Molecular doping of neutral polymers prior to 1874..	25
5	Doping of polyacetylene films.....	29
6	Doping of other polyenes.....	30
7	Experimental conditions in electroactive polymer syntheses.....	34
8	Effect of temperature on esterification reaction....	72
9	Effect of CFC/-CH_2Cl in POLYMER 1 mole ratio on esterification reaction.....	75
10	Effect of the amount of PTC on esterification reaction.....	78
11	Effect of stirring rate on esterification reaction..	84
12	Effect of solvents on esterification reaction.....	86
13	Effect of PTC on esterification reaction.....	90
14	Effect of polymer structure on esterification reaction at 30°C.....	95
15	Effect of polymer structure on esterification reaction at 60°C.....	97

16 Effect of polymer structure on esterification reaction in liquid-liquid and solid-liquid two-phase systems..... 99

17 The absorption data for the determination of iron... 103

18 The determination of the viscosity of POLYMER 1..... 107

19 The determination of the viscosity of POLYMER 2..... 108

20 The determination of the viscosity of POLYMER 3..... 109

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1	Typical curve of conductivity as a function of composition for polymer composites.....	20
2	^{1}H NMR($CDCl_3$) spectrum of 2-ethoxyethyl methacrylate.....	56
3	IR (film) spectrum of 2-ethoxyethyl methacrylate...	56
4	^{1}H NMR($CDCl_3$) spectrum of chloromethyl methyl ether-methyl acetate mixture.....	59
5	^{1}H NMR($CDCl_3$) spectrum of chloromethylated polysulfone (POLYMER 1).....	61
6	IR (film) spectrum of chloromethylated polysulfone (POLYMER 1).....	61
7	^{1}H NMR($CDCl_3$) spectrum of poly(vinylbenzyl chloride) (POLYMER 2).....	64
8	IR (film) spectrum of poly(vinylbenzyl chloride) (POLYMER 2).....	64
9	^{1}H NMR($CDCl_3$) spectrum of poly(vinylbenzyl chloride-<u>co</u>-2-ethoxyethyl methacrylate) (POLYMER 3).....	65
10	IR (film) spectrum of poly(vinylbenzyl chloride-<u>co</u>-2-ethoxyethyl methacrylate) (POLYMER 3).....	65
11	^{1}H NMR($CDCl_3$) spectrum of the ester product of POLYMER 1.....	68

12	IR (film) spectrum of the ester product of POLYMER 1	68
13	^1H NMR($CDCl_3$) spectrum of the ester product of POLYMER 2.....	69
14	IR (film) spectrum of the ester product of POLYMER 2	69
15	^1H NMR($CDCl_3$) spectrum of the ester product of POLYMER 3.....	70
16	IR (film) spectrum of the ester product of POLYMER 3	70
17	Effect of temperature on esterification reaction...	73
18	Effect of CFC/-CH_2Cl in POLYMER 1 mole ratio on esterification reaction.....	76
19	Effect of the amount of PTC on esterification reaction.....	80
20	Relation between the degree of esterification and the amount of PTC.....	81
21	Effect of stirring rate on esterification reaction.	85
22	Relation between the degree of esterification and the pair ion of tetrabutylammonium.....	91
23	Effect of polymer structure on esterification reaction at 30°C.....	96
24	Effect of polymer structure on esterification reaction at 60°C.....	98
25	Effect of polymer structure on esterification reaction in liquid-liquid and solid-liquid two-phase systems.....	100
26	Calibration curve for the determination of iron....	104

27 Plot of n_{sp}/c of POLYMER 1 against concentration of POLYMER 1..... 107

28 Plot of n_{sp}/c of POLYMER 2 against concentration of POLYMER 2..... 108

29 Plot of n_{sp}/c of POLYMER 3 against concentration of POLYMER 3..... 109