



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ทุนวิจัย  
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย  
เรื่อง

สารเร่งปฏิกิริยาไทเทโนซีนสำหรับการผลิต  
ซินติโอแทคติกพอลิสไตรีน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โดย  
วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์

จพ  
วท 15  
010940

กุมภาพันธ์ ๒๕๔๔

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ทุนวิจัย  
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

สารเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมสำหรับการผลิตซินดีโอแทคติกพอลิสไตรีน

Titanocene Catalyst for Syndiotactic Polystyrene Production

โดย

วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์

กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2544

สถาบันวิจัยสารเร่ง  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

19 ธ.ค. 2549

I 20121696

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์สารประกอบอะลูมิเนียม Dr. Toshiya Uozumi, School of Material Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) ประเทศญี่ปุ่น ที่ให้ความอนุเคราะห์สารประกอบไทเทเนียม ขอขอบคุณ นางสาว ปิ่นรัฐ ปิ่นเวหา นิสิตหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ ที่ช่วยทำการทดลองพอลิเมอร์ไรเซชัน

โครงการวิจัยนี้ ได้รับเงินสนับสนุนทุนวิจัยกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ปีการเงิน 2542 (ครั้งที่ 4) ผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขที่	จพ
	๑๓ 15
เลขทะเบียน	๐10 94๐
วัน.เดือน.ปี	27 กพ 4๖

ชื่อโครงการวิจัย: สารเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียมสำหรับการผลิตซินดีโอแทกติกพอลิสไตรีน

ชื่อผู้วิจัย:

รศ. ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤษ์

เดือนและปีที่ทำการวิจัยเสร็จ:

กุมภาพันธ์ 2544

### บทคัดย่อ

ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฮาฟ-ไทเทเนียม ( $CpTiCl_3$ ,  $Cp^*TiCl_3$  และ  $IndTiCl_3$ ) เร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน สารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ใช้เป็นประเภทสารประกอบโบรอน ( $B(C_6F_5)_3$  และ  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ) ร่วมกับสารประกอบอะลูมิเนียม ( $Al(CH_3)_3$  หรือ  $Al(i-C_4H_9)_3$ ) เป็นสารอัลคิลเลท ได้ศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อพอลิเมอไรเซชัน: ชนิดของสารเร่งปฏิกิริยาและสารเร่งปฏิกิริยาร่วม อุณหภูมิและเวลาในพอลิเมอไรเซชัน อัตราส่วน  $Al/Ti$  ผลการทดลองแสดงว่า ภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ  $65^\circ C$  เวลาพอลิเมอไรเซชัน 5 ชั่วโมง อัตราส่วน  $Al/Ti$  เป็น 300 เมื่อเปรียบเทียบสารเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดที่ทำการทดลองปรากฏว่าลำดับของแอกติวิตีการเร่งปฏิกิริยาเป็น  $Cp^*TiCl_3 > CpTiCl_3 > IndTiCl_3$  แสดงให้เห็นว่า หมู่ให้อิเล็กตรอนบนลิแกนด์ ( $Cp^*$ ) เพิ่มแอกติวิตีในการเร่งปฏิกิริยา ในบรรดาระบบสารเร่งปฏิกิริยาที่ทดสอบ พบว่า เพนทามetilไซโคลเพนทา-ไดอินิลไททานเนียมไตรคลอไรด์ ( $Cp^*TiCl_3$ ) ร่วมกับ  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  และ  $Al(i-C_4H_9)_3$  (TIBA) เป็นระบบที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตพอลิสไตรีนประเภทซินดีโอแทกติก เนื่องจากได้ %ซินดีโอแทกติก = 90 สารเร่งปฏิกิริยาประเภทซิงเกิลไซต์ (single-site catalyst) นี้ ทำให้สามารถควบคุมโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้ ซึ่งเห็นได้จากสเปกตรัม FT-IR และการหา %ซินดีโอแทกติก นอกจากนี้ การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์แคบ ซึ่งเป็นข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้

Project Title: Titanocene Catalyst for Syndiotactic Polystyrene Production  
Name of the Investigator: Assoc. Prof. Dr. Wimonrat Trakarnpruk  
Year: February 2001

### Abstract

Half-titanocene catalysts ( $\text{CpTiCl}_3$ ,  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  and  $\text{IndTiCl}_3$ ) were used to catalyze the polymerization of styrene. The cocatalysts used are based on boron compounds; ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  and  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ) with aluminium compounds ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  or  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ ) as an alkylating agent. The factors affecting polymerization are studied: types of catalyst and cocatalyst, polymerization temperature and time, Al/Ti ratio. The experimental results reveal that the optimum conditions are: temperature of  $65^\circ\text{C}$ , polymerization time of 5 hour, Al/Ti ratio of 300. Comparison of the 3 catalysts studied, it was found that the catalytic activity order is:  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3 > \text{CpTiCl}_3 > \text{IndTiCl}_3$ , which showed that electron donating group on the ligand ( $\text{Cp}^*$ ) increases the catalytic activity. Among the various catalytic systems tested, the pentamethyl cyclopentadienyl titanium trichloride ( $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ ) with  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  and  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  was found to be the best system for producing syndiotactic polystyrene since it was obtained 90% syndiotacticity. This single-site catalyst allows the control of polymer structure, which was revealed from the FT-IR spectrum, and %syndiotacticity determination. In addition, the molecular weight distribution of the polymer is narrow which is the advantage of this type of catalyst.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ii
บทคัดย่อภาษาไทย	iii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iv
สารบัญ	v
รายการตารางประกอบ	vi
รายการภาพประกอบ	vii
บทที่ 1            บทนำ	1
บทที่ 2            ทฤษฎีและผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
บทที่ 3            วิธีดำเนินการวิจัย	12
บทที่ 4            สรุปผลและข้อเสนอแนะ	19
บรรณานุกรม	32

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการตารางประกอบ

ตารางที่	หน้า	
1	ผลการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน โดยใช้สารเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน	8
2	ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของฮาฟไทเทโนซีน	9
3	ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแอนซา-ไทเทโนซีน	9
4	พอลิเมอไรเซชันของสไตรีน ด้วย $CpTiCl_3$ และสารประกอบอะลูมิเนียม ชนิดต่างๆ	10
5	$^1H$ NMR ของลิแกนด์ 1-(ไทรมทิลไซลิล)อินดีน	19
6	$^1H$ NMR ของ $IndTiCl_3$	19
7	ผลของอุณหภูมิต่อ activity	21
8	ผลของเวลาพอลิเมอไรเซชันต่อ activity	22
9	ผลของอัตราส่วน Al/Ti ต่อ activity	23
10	Activity ของสารเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด	24
11	%Syndiotacticity ของพอลิเมอร์	24
12	Activity และ %syndiotactic เมื่อใช้สารประกอบอะลูมิเนียม และสารประกอบ โบรอนต่างกัน	25
13	ผลของสเปกตรัม FTIR ของพอลิสไตรีน	26
14	จุดหลอมเหลวของพอลิสไตรีน ที่ใช้ระบบเร่งปฏิกิริยาต่างกัน	28
15	น้ำหนักโมเลกุล (Mw) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) ของพอลิสไตรีน	30

## รายการภาพประกอบ

รูปที่		หน้า
1	โครงสร้างของเมทัลโลซีน	3
2	สารเร่งปฏิกิริยา half titanocene	4
3	การเกิดพันธะของสไตรีนกับเมทัลโลซีนแคทไอออน	5
4	กลไก carbocationic ของสไตรีนพอลิเมอไรเซชัน	6
5	Schlenk line (Double manifold system)	13
6	ขวด Schlenk แบบต่างๆ	14
7	Soxhlet-type extractor	15
8	สเปกตรัม $^1\text{H NMR}$ ของ $\text{IndTiCl}_3$	20
9	กราฟที่พล็อตระหว่างอุณหภูมิ และ activity	21
10	กราฟที่พล็อตระหว่างเวลา และ activity	22
11	กราฟที่พล็อตระหว่าง $\text{Al/Ti}$ และ activity	23
12	สเปกตรัม FTIR ของพอลิสไตรีนจากสารเร่งปฏิกิริยาต่างๆ	27
13	DSC Thermogram ของพอลิสไตรีน	29





## บทที่ 1

### บทนำ

อุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ในประเทศไทยมีการเติบโตขึ้นเป็นลำดับ จึงมีความสำคัญและจำเป็นในการพัฒนาสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เพื่อให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น

การควบคุมโครงสร้างเป็นสิ่งสำคัญในการพัฒนาพอลิเมอร์ชนิดใหม่ ที่มีสมบัติตามต้องการ พอลิสไตรีนเป็นพลาสติกที่ผลิตจากสไตรีน ผลิตขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1925 มีสมบัติเด่นด้านความใส และโพรเซสได้ดี พอลิเมอร์โซลชันของสไตรีนเกิดขึ้นได้หลายแบบ ได้แก่ อนุมูลิสรระ ไอออนลบ โคออร์ดิเนชันของโลหะ

พอลิสไตรีนแบ่งตามโครงสร้างได้สามประเภท ได้แก่ อะแทกติก (atactic) ไอโซแทกติก (isotactic) และซินดิโอแทกติก (syndiotactic) พอลิสไตรีนประเภทอะแทกติก มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (amorphous) มีสมบัติเปราะ และมีจุดหลอมเหลวต่ำ ไม่ทนต่อสารเคมีหรือความร้อน สำหรับพอลิสไตรีนประเภทไอโซแทกติก (IPS) ซึ่งเป็นผลึก มีอัตราการเกิดผลึกที่ช้ามาก จึงทำให้ไม่เหมาะสมกับการขึ้นรูป พอลิสไตรีนประเภทซินดิโอแทกติก (SPS) ซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติกที่เป็นผลึก มีจุดหลอมเหลวสูง ประมาณ  $270^{\circ}\text{C}$  สามารถทนต่อความร้อน น้ำและสารเคมีได้ดีมาก มีสมบัติที่เหนือกว่าเรซินทางวิศวกรรม (engineering resin) ในแง่ของ break down strength ที่สูง และ dielectric dissipation ที่ต่ำ

เมื่อไม่นานมานี้ ได้มีการพบว่า สารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะอินทรีย์ (organometallics) สามารถผลิตพอลิสไตรีนประเภทซินดิโอแทกติก (SPS) ในปัจจุบันจึงใช้พอลิสไตรีนประเภท SPS ในอุตสาหกรรมไฟฟ้า (electronics) อิเล็กทรอนิกส์ (electronics) ทางวิศวกรรม (engineering) ทางยานยนต์ (automotive) และบรรจุภัณฑ์ (packaging)

พอลิสไตรีนประเภท SPS ถูกสังเคราะห์ได้เป็นครั้งแรก ในปี ค.ศ. 1985 โดย N. Ishihara ของบริษัท IDEMITSU KOSAN Co. Ltd. โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาโลหะอินทรีย์ ซึ่งเป็นระบบเนื้อเดียวกัน (homogeneous system) เป็นการเกิดพอลิเมอร์แบบ coordination polymerization สารเร่งปฏิกิริยาที่มีการศึกษาวิจัยและใช้ได้ผล คือ สารที่ประกอบด้วยโลหะหมู่ 4 ซึ่งได้แก่ ไทเทเนียม (Ti) หรือเซอร์โคเนียม (Zr) ซึ่งจับกับลิแกนด์ที่เป็นวง (ring) เช่น ไซโคลเพนทาไดอีนิล หนึ่งหรือสองหมู่ และใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมเป็น methylaluminoxane (MAO)

ปัญหาประการหนึ่งของการผลิตSPS คือต้องใช้ MAO (methylaluminoxane) ในสัดส่วนที่สูง กล่าวคือ Al/M ( $M = \text{Ti}$  หรือ  $\text{Zr}$ ) ประมาณ 1000-10,000 เนื่องจากMAO มีราคาแพง จึงทำให้ต้นทุนการผลิตสูง นอกจากนี้ MAO ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ trimethylaluminum (TMA) ด้วยเกลือไฮเดรท ยังมีโครงสร้างที่ไม่แน่นอน และมี trimethylaluminum อีอิสระเหลืออยู่ ซึ่งทำให้activity ลดลง และหากเก็บMAO ไว้นาน มักเกิดเจล ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาในท่อส่งของโรงงาน

ดังนั้นการศึกษาวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อหาสารเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ และหาสารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่สามารถใช้แทนMAO เพื่อให้ได้ผลผลิตที่สูงขึ้น และลดต้นทุนการผลิต



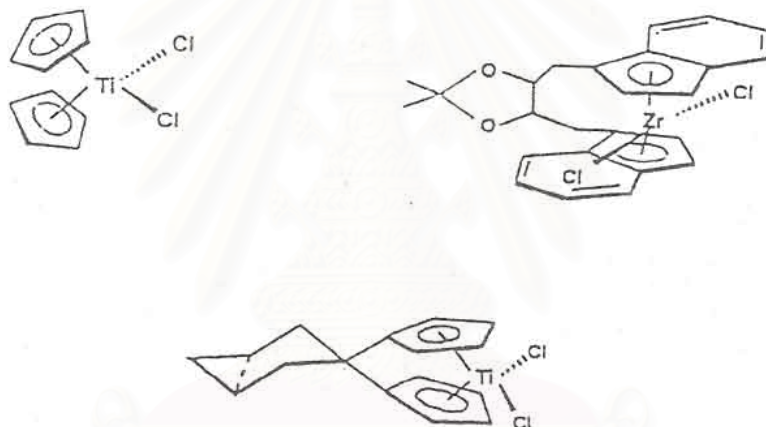
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### สารเร่งปฏิกิริยามetailocene

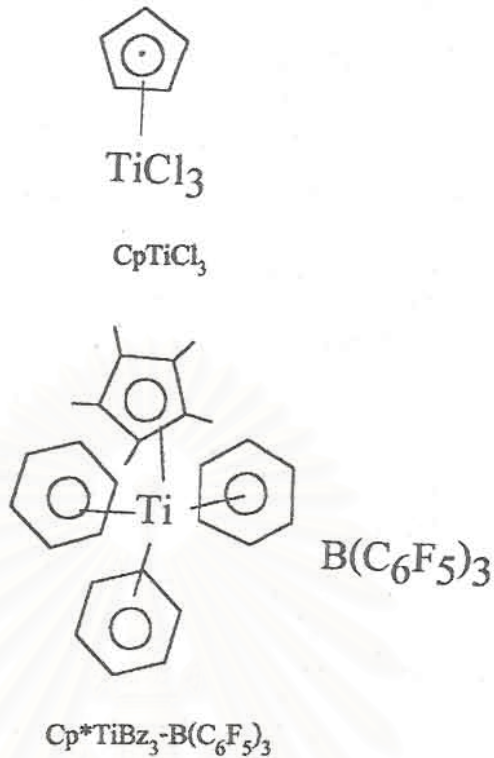
สารประกอบเมทัลโลซีน เป็นสารประกอบโลหะอินทรีย์(organometallics) ที่ประกอบด้วย ลิแกนด์ไซโคลเพนทาไดอีนิล (cyclopentadienyl หรือ Cp) และโลหะทรานซิชัน เช่น ไทเทเนียม เซอร์โคเนียม ฮาฟเนียม ซึ่งอยู่ในหมู่ธาตุ 4B ตัวอย่างโครงสร้างของเมทัลโลซีน แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างของเมทัลโลซีน

#### สารเร่งปฏิกิริยา half metallocene

ตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยา half metallocene แสดงในรูปที่ 2 เช่น  $\text{CpTiCl}_3$ ,  $\text{Cp}^*\text{TiBz}_2$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{Cp}^*$  = pentamethylcyclopentadienyl, Bz = benzyl) สามารถเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ โพลิโพรพิลีนของเอทีลิน และ โพลิโพรพิลีนของเอทีลินและสไตรีนได้



รูปที่ 2 สารเร่งปฏิกิริยา half titanocene

### สารเร่งปฏิกิริยาร่วม

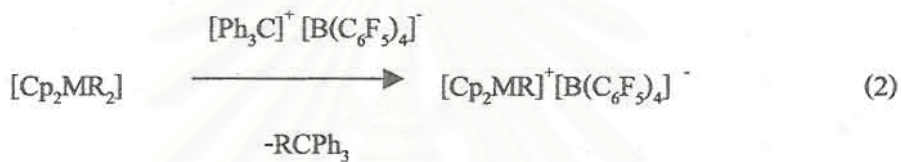
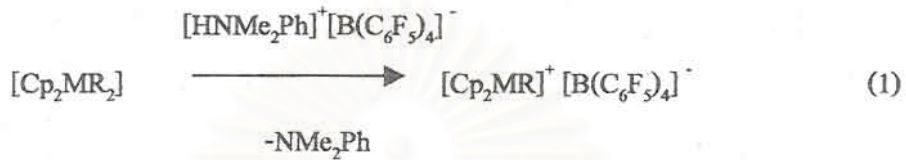
- อะลูมินอกแซน (หรือMAO)

สารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ใช้คือ อะลูมินอกแซน (หรือที่เรียกว่า MAO) ซึ่งได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของสารประกอบอะลูมิเนียม แหล่งของน้ำ ได้จากเกลือไฮเดรต เช่น  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  หรือ  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  อะลูมินอกแซนทำให้สารเร่งปฏิกิริยากลายเป็นแคทไอออน ซึ่งเป็น active species<sup>1</sup> อย่างไรก็ตาม การใช้ methylaluminumoxane ทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย เนื่องจากมีราคาแพง และต้องใช้ในปริมาณที่มากเมื่อเทียบกับสารเร่งปฏิกิริยา ประมาณ 5000 เท่า หรือมากกว่า เพราะมีหน้าที่ในการกำจัดสิ่งเจือปน เช่น น้ำ หรือออกซิเจน ในระบบ โครงสร้างของMAOยังไม่เป็นที่ทราบแน่นอน แต่เชื่อว่าเป็น โอลิโกเมอร์ที่เป็นเส้นตรงหรือเป็นวง

- สารประกอบโบรอน

มีการศึกษาวิจัยเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาระบบที่ไม่ต้องใช้อะลูมินอกแซนร่วมด้วย นั่นคือมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน ในรูปของแคทไอออน (cation)

จากการศึกษาพบว่า สารประกอบที่แลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งประกอบด้วยแคทไอออน และแอนไอออนที่ไม่โคออร์ดิเนท สามารถเป็น activator ได้ สารที่มีการศึกษาและพบว่าให้ผลดี คือ เช่น tetrakis-(pentafluorophenyl)borate,  $B(C_6F_5)_4^-$  และ tris(pentafluorophenyl) borane,  $B(C_6F_5)_3$  active species เกิดขึ้นดังแสดงในสมการ (1)- (2) ข้างล่าง

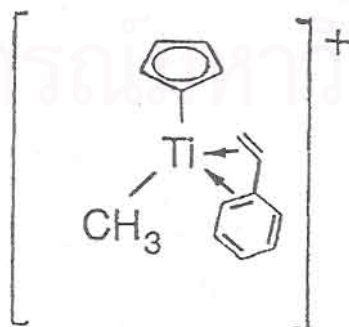


กลไกพอลิเมอไรเซชัน

กลไกพอลิเมอไรเซชันที่เร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน<sup>2</sup> เชื่อกันว่า active species คือ เมทัลโลซีนแคทไอออน ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง เมทัลโลซีนและ อะลูมินอกแซน ดังสมการ(3)



สำหรับสารเร่งปฏิกิริยา เกิดแคทไอออน ตามด้วยการเข้าจับของสไตรีน ทางพันธะคู่ ไวนิล ดังแสดงในรูปที่ 3

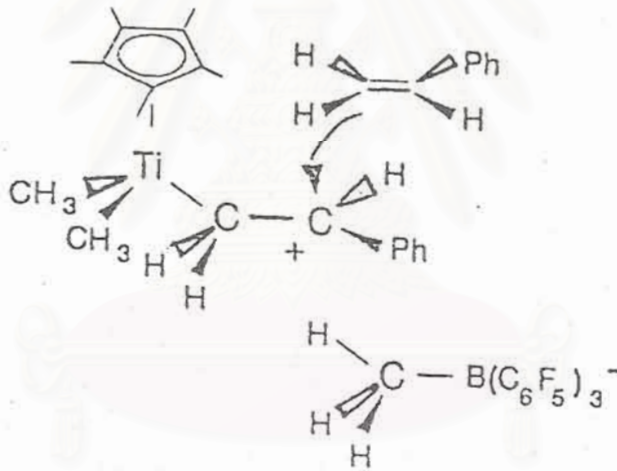


รูปที่ 3 การเกิดพันธะของสไตรีนกับเมทัลโลซีนแคทไอออน

ขั้นตอนต่อไป เป็น propagation step เกิด insertion ของ โมโนเมอร์ ได้สองทาง ที่เรียกว่า primary และ secondary ดังสมการ(4)-(5)



อย่างไรก็ตาม มีการเสนอกลไกที่ต่างกัน<sup>3</sup> เช่น เกิด carbocationic เมื่อใช้สารเร่งปฏิกิริยา  $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2][\text{CH}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  มี  $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_3)_2]^+$  เป็น initiating center สไตรีนเข้าจับในลักษณะ  $\eta^1$ -mode ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 กลไก carbocationic ของสไตรีนพอลิเมอไรเซชัน

พอลิเมอไรเซชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีน มีขั้นตอน termination ของสายโซ่พอลิเมอร์ ที่เกิดจาก chain transfer ซึ่งอาจเกิดได้หลายทาง เช่น  $\beta$ -hydride elimination<sup>3</sup> ดังสมการ (6)



สปีชีส์ที่เกิดขึ้น เรียกว่า hydridotitanium สามารถริเริ่มสายโซ่พอลิเมอร์ได้ต่อไปอีก นอกจากนี้ chain transfer ยังอาจเกิดโดยไปสู่อะลูมิเนียม หรือ โมโนเมอร์ ดังสมการ (7)-(8)



### ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สารเร่งปฏิกิริยานิคสารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน

มีการใช้สารเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันเป็นสารเร่งปฏิกิริยา และใช้ MAO เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วม ในการผลิตพอลิสไตรีน<sup>4</sup> ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 1

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ตารางที่ 1

ผลการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาเป็นสารเชิงซ้อน  
ของโลหะแทรนซิชัน

สารเร่งปฏิกิริยา	[Al] mol	Conversion (wt%)	Stereospecificity
TiCl <sub>4</sub>	0.04	4.1	syndiotactic
TiBr <sub>4</sub>	0.04	2.1	syndiotactic
Ti(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0.04	3.8	syndiotactic
Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	0.04	9.5	syndiotactic
Ti(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>3</sub>	0.015	68.2	syndiotactic
Ti(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Cl <sub>3</sub>	0.03	99.2	syndiotactic
Ti(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.03	1.0	syndiotactic
Ti[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.03	2.0	syndiotactic
Ti[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )ClH	0.03	8.8	syndiotactic
Ti(η <sup>5</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	0.025	5.4	syndiotactic
Ti(η <sup>5</sup> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.025	5.9	syndiotactic
Ti(η <sup>5</sup> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0.025	5.7	syndiotactic
Ti(η <sup>5</sup> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.025	6.0	syndiotactic
Ti(acac) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.04	0.4	syndiotactic
Ti(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	0.04	0.4	syndiotactic
ZrCl <sub>4</sub>	0.04	0.4	atactic
CpZrCl <sub>3</sub>	0.04	1.3	syndiotactic
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0.04	1.3	atactic
Cp <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	0.04	0.7	atactic
Cp <sub>2</sub> VCl <sub>2</sub>	0.04	0.7	atactic

ภาวะการทดลอง: สารเร่งปฏิกิริยา =  $5 \times 10^{-5}$  mol  
 สไตรีน = 23 ml  
 ทอลูอิน = 100 ml  
 อุณหภูมิ = 50 °C  
 เวลาพอลิเมอไรเซชัน = 2 ชั่วโมง



### สารเร่งปฏิกิริยาฮาฟไทเทโนจีน

การศึกษาเปรียบเทียบผลการเร่งปฏิกิริยาของฮาฟไทเทโนจีน<sup>5</sup> ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของฮาฟไทเทโนจีน

สารเร่งปฏิกิริยา	Activity (kg.SPS/gTi)
$\text{CpTi(OMe)}_3$	10
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CpTi(OMe)}_3$	25
$\text{Me}_4\text{CpTi(OMe)}_3$	130
$(\text{Me}_3\text{Si})\text{Me}_4\text{CpTi(OMe)}_3$	135
$\text{Cp}^*\text{Ti(OMe)}_3$	200
$\text{EtMe}_4\text{CpTi(OMe)}_3$	210

### สารเร่งปฏิกิริยาแอนซา-ไทเทโนจีน

สารเร่งปฏิกิริยาแอนซา-ไทเทโนจีน หรือที่มีอะตอมเชื่อมระหว่างวง มีการศึกษาเปรียบเทียบผลการเร่งปฏิกิริยา<sup>6</sup> ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาและ % syndiotacticity เพิ่มขึ้นเมื่อ bite angle ลดลง

ตารางที่ 3

ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแอนซา-ไทเทโนจีน

สารเร่งปฏิกิริยา	Bite Angle ( $^{\circ}$ )	Activity (g.SPS/gTi.h)	SPS (%)
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	131	21	11
$\text{Cp}^*_2\text{TiCl}_2$	137	57	73
$(\text{CH}_2)\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	121	573	96

ภาวะการทดลอง:  $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 40$

$[\text{Ti}] = 10 \text{ mM}$

อุณหภูมิ =  $15^{\circ}\text{C}$

### สารเร่งปฏิกิริยาร่วม

- อะลูมิเนียมออกเซน (MAO)

เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่จำเป็นต้องใช้ในปริมาณมาก เชื่อกันว่า มีบทบาทหน้าที่ ดังนี้

1. อัลคิลเลทสารประกอบเมทัล โลซิน และกำจัดสิ่งเจือปน เช่น ในตัวทำละลาย แก๊สหรือสารทำปฏิกิริยาต่างๆที่เติมลงไป
2. ทำปฏิกิริยากับเมทัล โลซิน เพื่อเกิดเป็นสปีชีส์เมทัล โลซินแคทไอออนิก

MAO ที่เตรียมขึ้นมีปริมาณของสารประกอบอะลูมิเนียมเหลืออยู่ จากการศึกษพบว่า ถ้าปริมาณมากเกินไป จะลด activity ของการผลิตพอลิस्टาไทริน<sup>7</sup> ชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียม มีผลต่อพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4

พอลิเมอไรเซชันของสไตรีน ด้วย  $CpTiCl_3$  และสารประกอบอะลูมิเนียมชนิดต่างๆ

สารประกอบอะลูมิเนียม Al (mol dm <sup>-3</sup> )	ผลได้ (กรัม)	Conversion (wt %)	Stereospecificity
-	0.8	0.5	atactic
TMA (0.05)	0.1	0.1	atactic
TEA (0.05)	0.2	0.1	atactic
TMA (0.4) + H <sub>2</sub> O (0.4)	17.6	10.8	syndiotactic
TEA (0.4) + H <sub>2</sub> O (0.4)	0.8	0.5	syndiotactic
MAO (0.4)	14.9	9.2	syndiotactic
MAO (0.2) + TMA (0.2)	7.1	4.4	syndiotactic
MAO (0.2) + TEA (0.2)	0.3	0.2	syndiotactic

ภาวะการทดลอง: สารเร่งปฏิกิริยา  $CpTiCl_3$  =  $5 \times 10^{-4}$  molar  
 สไตรีน = 8.7 molar  
 ทอลูอิน = 100 ml  
 อุณหภูมิ = 50<sup>o</sup>ซ

- สารประกอบ โบรอน

สารเร่งปฏิกิริยา  $Cp^*TiMe_3$  ทำปฏิกิริยากับ  $B(C_6F_5)_3$  เกิดเป็น  $Cp^*TiMe_2(\mu-Me)B(C_6F_5)_3$  สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $0^\circ C$  ได้ syndiotactic polystyrene<sup>8</sup> ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของ  $Cp^*TiMe_3$  ร่วมกับ  $[PhNHMe_2][B(C_6F_5)_4]$  ปรากฏว่าต่ำกว่าเมื่อใช้  $B(C_6F_5)_3$  ทั้งนี้เนื่องจากเอมีนที่เกิดขึ้น โคออร์ดิเนตกับ active site<sup>9</sup>

ปฏิกิริยาระหว่าง  $Cp^*Ti(CH_2SiMe_3)_3$  และ  $B(C_6F_5)_3$  ให้แคทไอออน  $B(CH_2SiMe_3)(C_6F_5)_3$  ซึ่งพอลิเมอไรซ์สไตรีน ผลได้ =  $0.86 \times 10^7$  g SPS / mol Ti. mol styrene. h<sup>10</sup>

### วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- สังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม
- ใช้สารประกอบ โบรอนเป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วม เพื่อ activate สารเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม
- ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาไทเทเนียม/สารประกอบ โบรอน เพื่อผลิตซินดิโอแทกติกพอลิสไตรีน



## บทที่ 3

## วิธีดำเนินการวิจัย

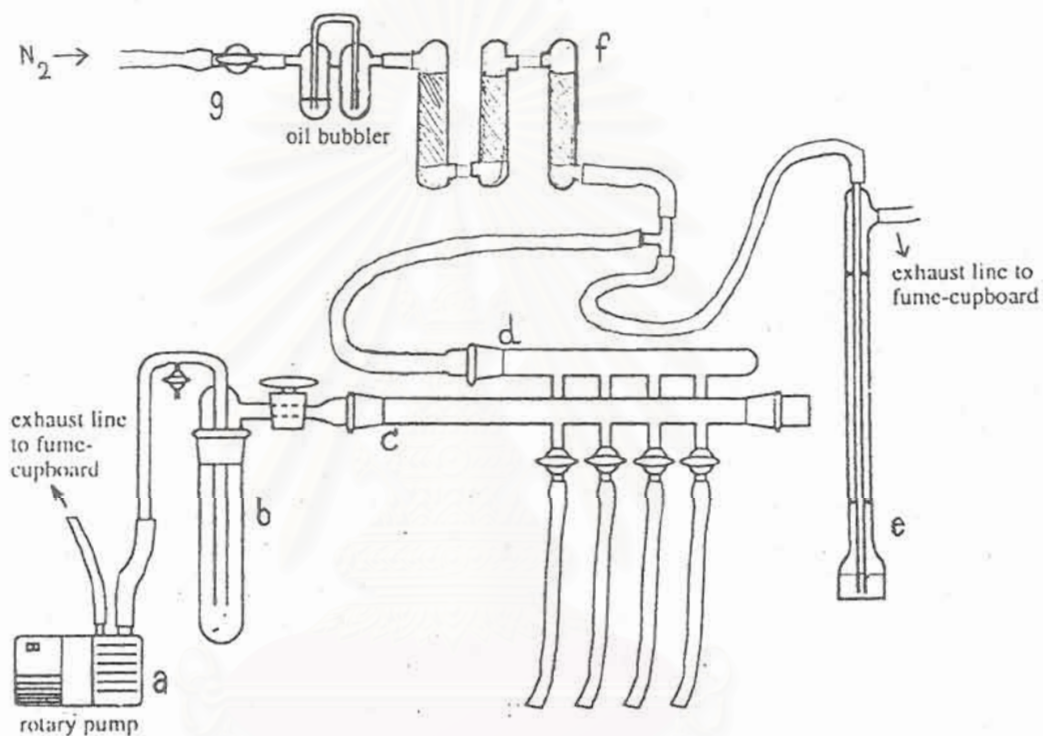
## สารเคมี

สารเคมี	ผู้ขาย
Trimethylaluminium, TMA 2M in toluene	Nippon Aluminium Alkyls Ltd., ได้รับความอนุเคราะห์จากห้องปฏิบัติการ วิจัยวิศวกรรมปิโตรเคมี ภาควิชาวิศวกรรม เคมี คณะวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Triisobutylaluminium, TIBA	ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท Thai Polyethylene
Pentamethyl(cyclopentadienyltitanium) trichloride, Cp*TiCl <sub>3</sub> , Triphenylcarbenium tetrapentafluorophenylborate, [Ph <sub>3</sub> C][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] Extra pure toluene	ได้รับความอนุเคราะห์จากสถาบันวิจัย JAIST ประเทศญี่ปุ่น
Cyclopentadienyltitanium trichloride, CpTiCl <sub>3</sub>	Japan Merck, Germany
Tris(pentafluorophenyl)boron, B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Fluka Chemie A.G., Switzerland
Monomer grade styrene	Fluka Chemie A.G., Switzerland
High purity nitrogen gas	Thai Industrial Gas Co., Ltd., Thailand
Dichloromethane	Labscan Asia Co., Ltd., Thailand
Titanium tetrachloride	Carlo Erba, S.P.A., Milano
Indene	Fluka Chemie A.G., Switzerland
n-Butyllithium 15% in hexane	Merck, Germany
Chlorotrimethylsilane	Merck, Germany
Methyl ethyl ketone, MEK	Fluka Chemie A.G., Switzerland

## อุปกรณ์

### 1. Schlenk line

สำหรับใช้กับสารที่ไวต่ออากาศและความชื้น แสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 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

## 2. ขวดSchlenk

เป็นขวดที่มีทางสำหรับดูดอากาศออก และใส่แก๊สเฉื่อย มีแบบและขนาดต่างๆ ดังแสดง  
ในรูปที่ 6



รูปที่ 6 ขวด Schlenk แบบต่างๆ

## 3. ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)

ใช้ปั๊มสุญญากาศ ที่มีกำลังดูดในระดับ  $10^{-3}$  มิลลิเมตรปรอท

## 4. แก๊สไนโตรเจน

ทำให้แห้ง โดยผ่านคอลัมน์ที่บรรจุด้วย molecular sieves, NaOH และ  $P_2O_5$  ตามลำดับ

## 5. Glove bag

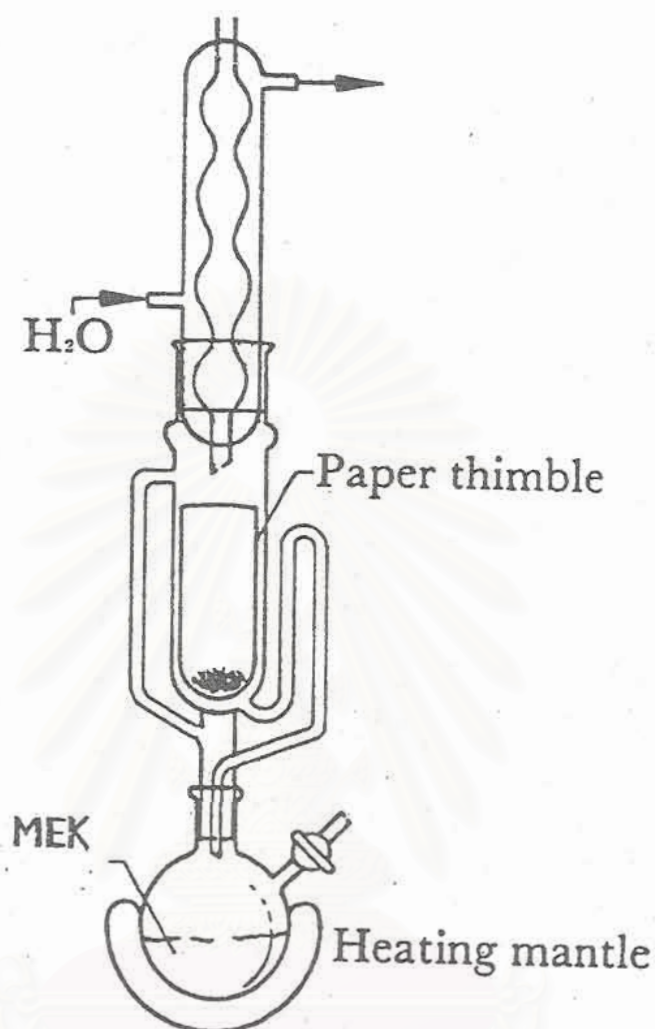
ใช้ในการถ่ายเทหรือซั่งสารที่ไวต่อความชื้นและอากาศ Glove bag ต่อเข้ากับ Schlenk line และแก๊สไนโตรเจน

## 6. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Heating bath)

## 7. ไชริงจ์ และเข็ม (Syringes and Needles)

## 8. เครื่องสกัดซ็อกเล็ต (Soxhlet extractor)

ใช้สำหรับหา % syndiotactic แสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 Soxhlet-type extractor

### เครื่องมือวิเคราะห์

1. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิกในสเปกตรัมอ้างอิงกับพิกของตัวทำละลาย ได้แก่ 0.00 ppm สำหรับไตรเมทิลไซเลน-d<sub>6</sub> และ 7.26 ppm สำหรับคลอโรฟอร์ม-d

2. ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FTIR) Nicolet FTIR Impact 410 Spectrophotometer ที่ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3. ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) NETZSCH DSC 200 ที่ศูนย์เครื่องมือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยมีอัตราเร็วการให้ความร้อน  $10^{\circ}\text{C} / \text{นาที}$  ในช่วงอุณหภูมิ  $25-300^{\circ}\text{C}$  บันทึกสเปกตรัมเมื่อให้ความร้อนครั้งที่สอง เพื่อทำลาย history ของพอลิเมอร์

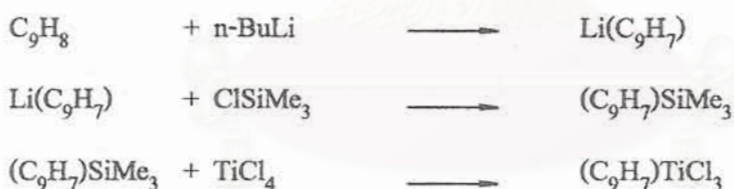
4. เจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography, GPC), Waters 150-CV GPC ซึ่งมี 2 คอลัมน์ mixed B PLgel 10 ไมโครเมตร ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำนักงานวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

#### การทดลอง

การทดลองทั้งหมดกระทำภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน และใช้ Schlenk line และ glove bag เพื่อป้องกันอากาศและความชื้น

#### 1. การสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยา

(อินดินิล)ไตรคลอโรไทเทเนียม(IV),  $\text{IndTiCl}_3$



เติม indene 15.6 มิลลิลิตร (0.13 โมล) ใน Schlenk flask ขนาด 500 มิลลิลิตร ที่บรรจุ เบนเทน 150 มิลลิลิตร เติม n-BuLi (ความเข้มข้น 1.6 M.) ปริมาตร 84 มิลลิลิตร (0.13 โมล) ลงใน dropping funnel และค่อยๆ หยดลงไปในขวดอย่างช้าๆ พร้อมกับกวน แก๊สที่เกิดขึ้นมีทางออกผ่าน oil bubbler กวนสารละลายเป็นเวลาข้ามคืน ปรากฏว่าเกิดตะกอนสีขาว กรองตะกอน และล้างด้วย เบนเทนสองครั้ง ครั้งละประมาณ 100 มิลลิลิตร

ถ่ายตะกอนที่ได้ลงใน Schlenk flask ใบใหม่ เติมตัวทำละลายเบนเทน 150 มิลลิลิตร เติม chlorotrimethylsilane 17 มิลลิลิตร (0.13 โมล) ลงใน dropping funnel และค่อยๆ หยดลงไปช้าๆ ได้สารละลายสีเหลืองอ่อน กวนสารละลายเป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้น กรอง สารละลายสีที่ผ่านการกรองถูกระเหยเอาตัวทำละลายออกไปด้วยปั๊มสุญญากาศ เหลือของเหลวสีเหลือง ซึ่งทำการกลั่น



แบบลดความดัน เก็บของเหลวใสไม่มีสีที่กลั่นออกมาที่อุณหภูมิ 40-45 °ซ ซึ่งน้ำหนักได้ 11 กรัม (0.05 โมล, 50% yield) เป็น 1-trimethylsilyl(indene)

ละลาย 1-trimethylsilyl(indene) ใน ไคคลอโรมีเทน 30 มิลลิลิตร และเติมสารละลายนี้ลงใน สารละลายไทเทเนียมเตทราคลอไรด์ ( $TiCl_4$ ) 7.8 มิลลิลิตร (0.07 โมล) ใน ไคคลอโรมีเทน 50 มิลลิลิตร สารละลายเปลี่ยนเป็นสีแดง กวนทิ้งไว้ข้ามคืน ที่อุณหภูมิห้อง ลดปริมาตรของสารละลายลงเหลือ ประมาณครึ่งหนึ่ง เก็บไว้ในตู้เย็น เพื่อให้ตกผลึก แล้วใช้ไซริงค์ดูดสารละลายข้างบนออก เหลือ ผลึกสีแดงเข้ม ซึ่งทำให้แห้งด้วยปั๊มสุญญากาศ น้ำหนักของสาร  $IndTiCl_3 = 9$  กรัม (60 %yield)

## 2. การวิเคราะห์สาร

ตรวจสอบเอกลักษณ์ของลิแกนด์ และสารเร่งปฏิกิริยาด้วย  $^1H$  NMR โดยละลายใน deuterated chloroform

## 3. พอลิเมอร์เชชันของสไตรีน

ทำการทดลองพอลิเมอร์เชชันของสไตรีนในขวดทำปฏิกิริยาที่ทำด้วยแก้ว ขนาด 100 mL ที่ใส่แท่งกวนแม่เหล็ก โดยลำดับขั้นตอนของการเติมสารต่างๆ ทำ 2 แบบ ดังนี้

### แบบที่ 1

1. ทอลูอิน 25 mL
2. สไตรีน 5 mL
3. สารประกอบอะลูมิเนียม (TMA หรือ TIBA) ปริมาตรที่คำนวณไว้ก่อน
4. สารประกอบโบรอน ปริมาณ 1.5 equivalent ของTi
5. สารเร่งปฏิกิริยาในทอลูอิน ปริมาตรที่ได้คำนวณไว้ก่อน

### แบบที่ 2

1. ทอลูอิน 25 mL
2. สารประกอบอะลูมิเนียม (TMA หรือ TIBA) ปริมาตรที่คำนวณไว้ก่อน
3. สารประกอบโบรอน ปริมาณ 1.5 equivalent ของTi
4. สารเร่งปฏิกิริยาในทอลูอิน ปริมาตรที่ได้คำนวณไว้ก่อน
5. สไตรีน 5 mL

หลังจากนั้น กวนสารผสมเป็นระยะเวลาที่กำหนดไว้ และทำการหยุดปฏิกิริยา โดยเทสารละลายผสมลงในสารละลาย 10% HCl ใน methanol พอลิเมอร์ตกตะกอน กรองผ่านกระดาษกรอง และล้างด้วย methanol ทำให้แห้งในตู้อบ ที่ 110 °ซ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และชั่งน้ำหนักพอลิเมอร์ที่ได้

ในการหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีน ได้แปรเปลี่ยนปัจจัยที่มีผลต่อการทดลองดังนี้

- เวลา
- อุณหภูมิ
- อัตราส่วน Al ต่อ Ti

\*ทุกการทดลองทำสองครั้ง และค่าที่ปรากฏในตารางเป็นค่าเฉลี่ย

#### 4. การวิเคราะห์พอลิสไตรีน

%syndiotactic

หาได้จากการสกัด(S Soxhlet extraction)พอลิเมอร์ที่เตรียม ได้ด้วยตัวทำละลาย methyl ethyl ketone (MEK) รีฟลักซ์เป็นเวลานาน 8 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักพอลิเมอร์ส่วนที่ไม่ละลาย ที่เหลืออยู่ ส่วนนี้เป็นปริมาณ syndiotactic polystyrene ส่วนที่ละลายเป็น atactic polystyrene

%syndiotactic หาได้ดังสมการ

$$\% \text{ syndiotactic} = \frac{\text{น้ำหนักของพอลิสไตรีนส่วนที่ไม่ละลาย} \times 100}{\text{น้ำหนักทั้งหมดของพอลิสไตรีน}}$$

#### ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ข้อมูล

- ผลการสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยา

<sup>1</sup>H NMR ของลิแกนด์ 1-(ไทรมทิลไซลิล)อินดีน สรุปในตารางที่ 5

## บทที่ 4

## สรุปผลและข้อเสนอแนะ

- ผลการสังเคราะห์สารเร่งปฏิกิริยา

$^1\text{H NMR}$  ของลิแกนด์ 1-(ไทรมethylไซลิล)อินดีน สรุปในตารางที่ 5

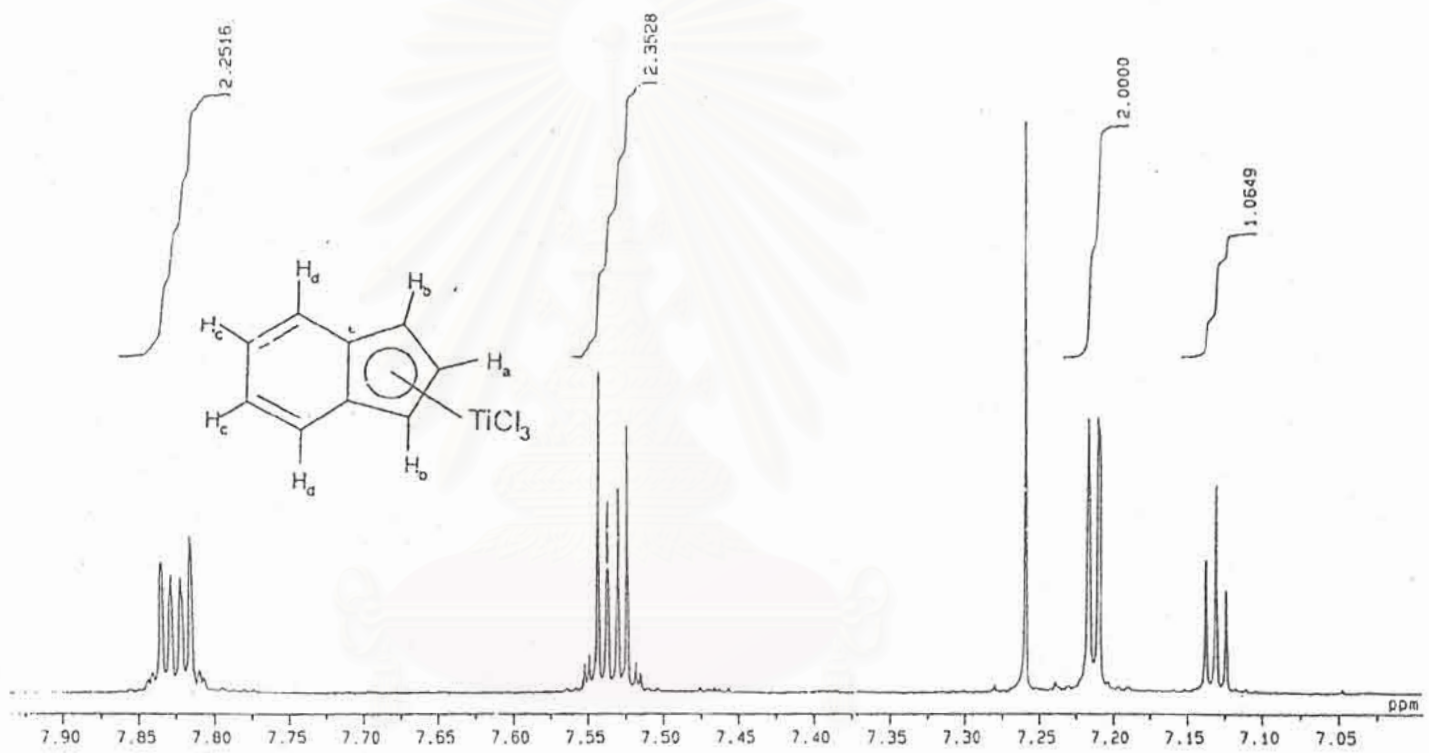
ตารางที่ 5  $^1\text{H NMR}$  ของลิแกนด์ 1-(ไทรมethylไซลิล)อินดีน

Chemical shift (ppm)	Multiplicity	จำนวนโปรตอน
-0.05	Singlet	9
3.50	Multiplet	1
6.65	Multiplet	1
7.00	Multiplet	1
7.25	Multiplet	2
7.45	Multiplet	2

$^1\text{H NMR}$  ของ  $\text{IndTiCl}_3$  แสดงในรูปที่ 8 และสรุปในตารางที่ 6

ตารางที่ 6  $^1\text{H NMR}$  ของ  $\text{IndTiCl}_3$

Chemical shift (ppm)	Multiplicity	Coupling constant (J, Hz)	จำนวนโปรตอน
7.13	Triplet	3.3	1
7.21	Doublet	3.3	2
7.53	Multiplet	-	2
7.82	Multiplet	-	2



รูปที่ 8 สเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR ของ  $\text{IndTiCl}_3$

สถาบันวิจัยและพัฒนา  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

● ผลพอลิเมอร์ไอโซเมอร์ของสไตรีน

ทำพอลิเมอร์ไอโซเมอร์ โดยมีลำดับขั้นการเติมสารทำปฏิกิริยา(แบบที่ 2 ในหน้า 17) ดังนี้ คือ ทอลูอิน สารประกอบอะลูมิเนียม (TMA หรือ TIBA) สารประกอบโบรอน สารเร่งปฏิกิริยา และท้ายสุดคือสไตรีน

ผลของอุณหภูมิ

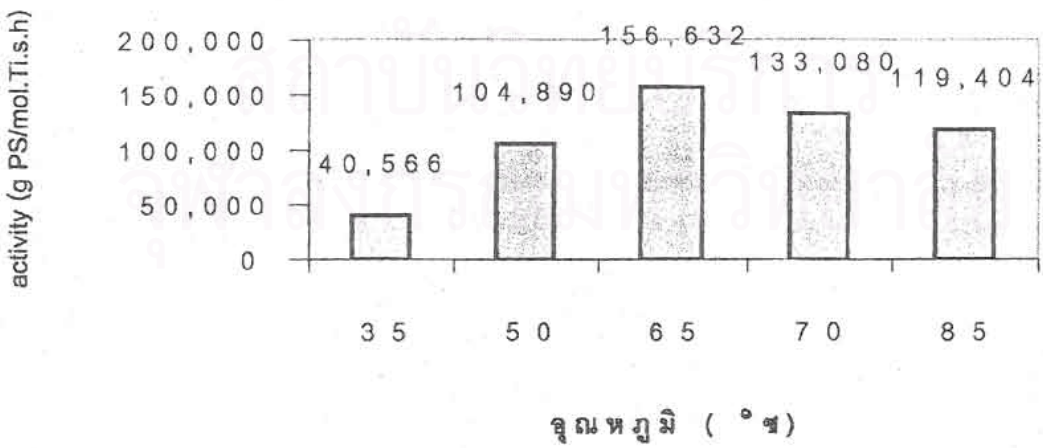
ผลของการแปรเปลี่ยนอุณหภูมิต่อพอลิเมอร์ไอโซเมอร์ของสไตรีน เมื่อใช้ภาวะการทดลองดังนี้: เวลา = 5 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ  $CpTiCl_3 = 0.35$  มิลลิโมล/ลิตร

สารประกอบโบรอน เป็น  $B(C_6F_5)_3$  สารประกอบอะลูมิเนียมเป็น TMA

Al/Ti = 500 แสดงในตารางที่ 7 และรูปที่ 9

ตารางที่ 7 ผลของอุณหภูมิ ต่อ polymerization activity

อุณหภูมิ °ซ	น้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม)	activity (g PS/mol.Ti. s.h)
35	0.1542	40,566
50	0.3980	104,890
65	0.5952	156,632
70	0.5070	133,080
85	0.4550	119,404



รูปที่ 9 กราฟที่พล็อตระหว่างอุณหภูมิ และ activity

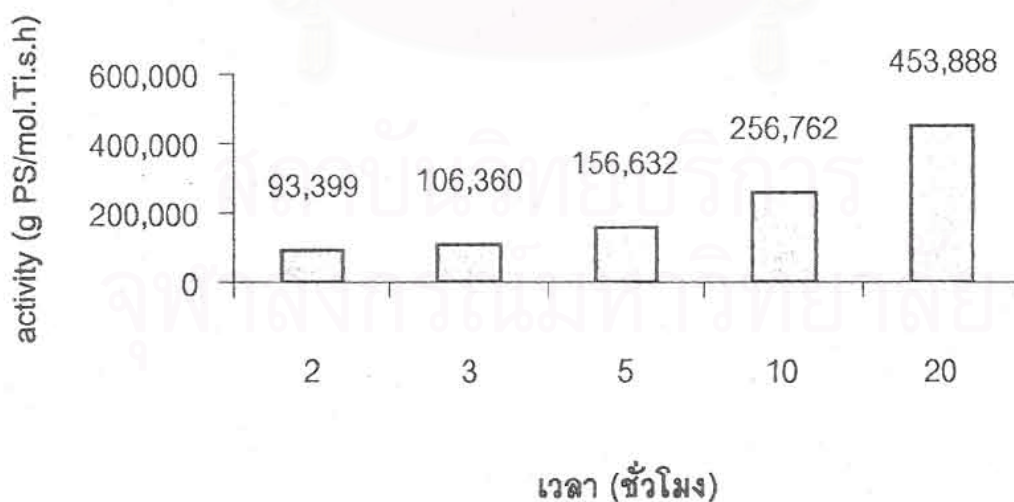
จากผลการทดลอง สรุปว่า อุณหภูมิที่ให้ activity ที่ดีในบรรดาอุณหภูมิ 5 ค่าที่ทดลอง คือที่ 65°C ที่อุณหภูมิค่า activity ต่ำ อาจเนื่องจากว่า อัตราเร็วของ propagation ของ พอลิเมอร์มีค่าน้อย เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 65°C อัตราเร็วของ propagation เพิ่มขึ้น ทำให้ activity มีค่าสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นไปอีก activity กลับมีค่าลดลง อาจเนื่องจาก อัตราเร็ว ของ termination มีค่ามากขึ้นกว่าการเพิ่มของอัตราเร็วของ propagation

● ผลของเวลา

ผลของการแปรเปลี่ยนเวลา เมื่อใช้ภาวะพอลิเมอไรเซชันเช่นเดียวกับข้างต้น แต่ทำที่ อุณหภูมิ = 65°C แสดงในตารางที่ 8 และรูปที่ 10

ตารางที่ 8 ผลของเวลาพอลิเมอไรเซชัน ต่อ activity

เวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม)	activity (g PS/mol.Ti. s.h)
2	0.1422	93,399
3	0.2429	106,360
5	0.5228	156,632
10	2.0094	256,762
20	6.9104	453,888



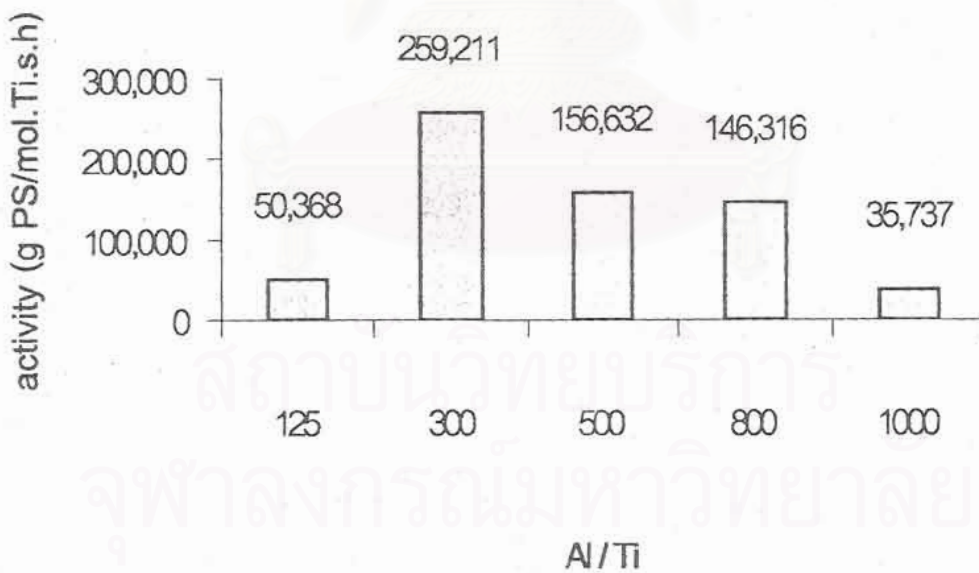
รูปที่ 10 กราฟที่พล็อตระหว่างเวลา และ activity

- ผลของอัตราส่วนAl/Ti

อัตราส่วน Al/Ti ถูกแปรเปลี่ยน โดยใช้ภาวะพอลิเมอร์เซชันเช่นเดียวกับข้างต้น แต่ ทำ  
 ในระยะเวลา 5 ชั่วโมง แสดงผลในตารางที่ 9 และรูปที่ 11

ตารางที่ 9 ผลของอัตราส่วนAl/Ti ต่อactivity

Al/Ti	น้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม)	activity (g PS/mol.Ti. s.h)
125	0.1914	50,368
300	0.9850	259,211
500	0.5952	156,632
800	0.5560	146,316
1,000	0.1358	35,737



รูปที่ 11 กราฟที่พล็อตระหว่าง Al/Ti และ activity

ผลการแปรเปลี่ยนอัตราส่วนAl/Ti พบว่า อัตราส่วนAl/Ti ที่ให้ค่าactivity สูงสุดคือที่ 300 ดังที่ได้มีรายงานไว้ว่า ต้องใช้ปริมาณของAl ที่มากสำหรับพอลิเมอโรเลฟิน เพราะหน้าที่หรือบทบาทหลายอย่างของสารประกอบAl เช่น การทำลายความชื้นหรือสิ่งเจือปนในตัวทำละลาย ในมอนอเมอร์ในสารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น และการทำให้สารแอกทีฟมีความเสถียร ดังนั้น อัตราส่วนที่เหมาะสมจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ กรณีที่ใช้ปริมาณที่มากเกินไป กลับมีผลทำให้activity ลดลง เพราะสารประกอบAl มีคุณสมบัติในการรีดิวซ์Ti ทำให้เลขออกซิเดชันลดลง

- ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารเร่งปฏิกิริยา

ผลการเปรียบเทียบ activity ของสารเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ได้แก่  $\text{IndTiCl}_3$ ,  $\text{CpTiCl}_3$  และ  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  โดยใช้ภาวะพอลิเมอโรเลฟินเดียวกัน คือ อุณหภูมิ = 65 °ซ เวลา 20 ชั่วโมง ความเข้มข้นของTi = 0.35 มิลลิโมล/ลิตร Al/Ti = 300 สารประกอบโบรอน เป็น  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  สารประกอบอะลูมิเนียมเป็น TMA ได้ผลดังตารางที่ 10

ตารางที่ 10 activity ของสารเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด

สารเร่งปฏิกิริยา	น้ำหนักพอลิเมออร์ (กรัม)	activity (g PS/mol.Ti. s.h)
$\text{Ind TiCl}_3$	0.6914	45,360
$\text{CpTiCl}_3$	1.9683	129,133
$\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$	3.5815	234,970

จากผลที่ได้ แสดงลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดดังนี้



- ผลการเปลี่ยนลำดับขั้นตอนการเติมสารทำปฏิกิริยา

เมื่อใช้วิธีการเติมสารแบบที่ 1 และแบบที่ 2 ได้ผลต่างกันดังแสดงในตารางที่ 11

ตารางที่ 11 % Syndiotacticity ของพอลิเมออร์

การเติมสาร แบบที่	สารเร่ง ปฏิกิริยา	น้ำหนักพอลิเมออร์ (กรัม)	Activity (g PS/mol.Ti. s.h)	%syndiotactic
1	$\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$	3.5815	234,970	36
2	$\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$	3.7885	248,550	65



จากผลที่ได้ แสดงว่า ขั้นตอนการเติมสารมีความสำคัญต่อ %syndiotactic เนื่องจากการเติมแบบที่ 1 (เติมตัวทำละลาย สไตรีน สารประกอบอะลูมิเนียม สารประกอบโบรอน และสารเร่งปฏิกิริยาท้ายสุด) ทำให้เกิดatactic polystyrene ร่วมด้วยในปริมาณมาก ซึ่งเชื่อกันว่าเกิดผ่านกลไกแบบ radical polymerization

แต่ในการเติมสารแบบที่ 2 (เติมตัวทำละลาย สารประกอบอะลูมิเนียม สารประกอบโบรอน สารเร่งปฏิกิริยา และสไตรีนเป็นลำดับท้ายสุด) เกิด radical polymerization น้อยกว่า นอกจากนี้ การเติมTMA ในตอนต้น ยังช่วยกำจัดสิ่งเจือปน ในตัวทำละลาย จึงทำให้activity เพิ่มขึ้น

- ผลของชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียม และสารประกอบโบรอน

เมื่อแปรเปลี่ยนชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียม และสารประกอบโบรอน โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา  $Cp^*TiCl_3$  ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 12

ตารางที่ 12 activity และ % syndiotactic

เมื่อใช้สารประกอบอะลูมิเนียม และสารประกอบโบรอนต่างกัน

สารประกอบอะลูมิเนียม (Al/Ti)	สารประกอบโบรอน	Activity (g PS/mol.Ti. s.h)	%syndiotactic
TMA (300)	$B(C_6F_5)_3$	234,970	36
TMA (300)	$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	56,001	ไม่ได้หา
TIBA (300)	$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	10,900,000	90
TIBA (100)	$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	8,388,298	80
TIBA (50)	$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$	9,312,167	73

ผลที่ได้แสดงว่า ระบบเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด คือ  $Cp^*TiCl_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4] / TIBA$  เนื่องจากให้ activity สูงกว่าระบบอื่นที่ทดลอง ได้ %syndiotactic = 90%

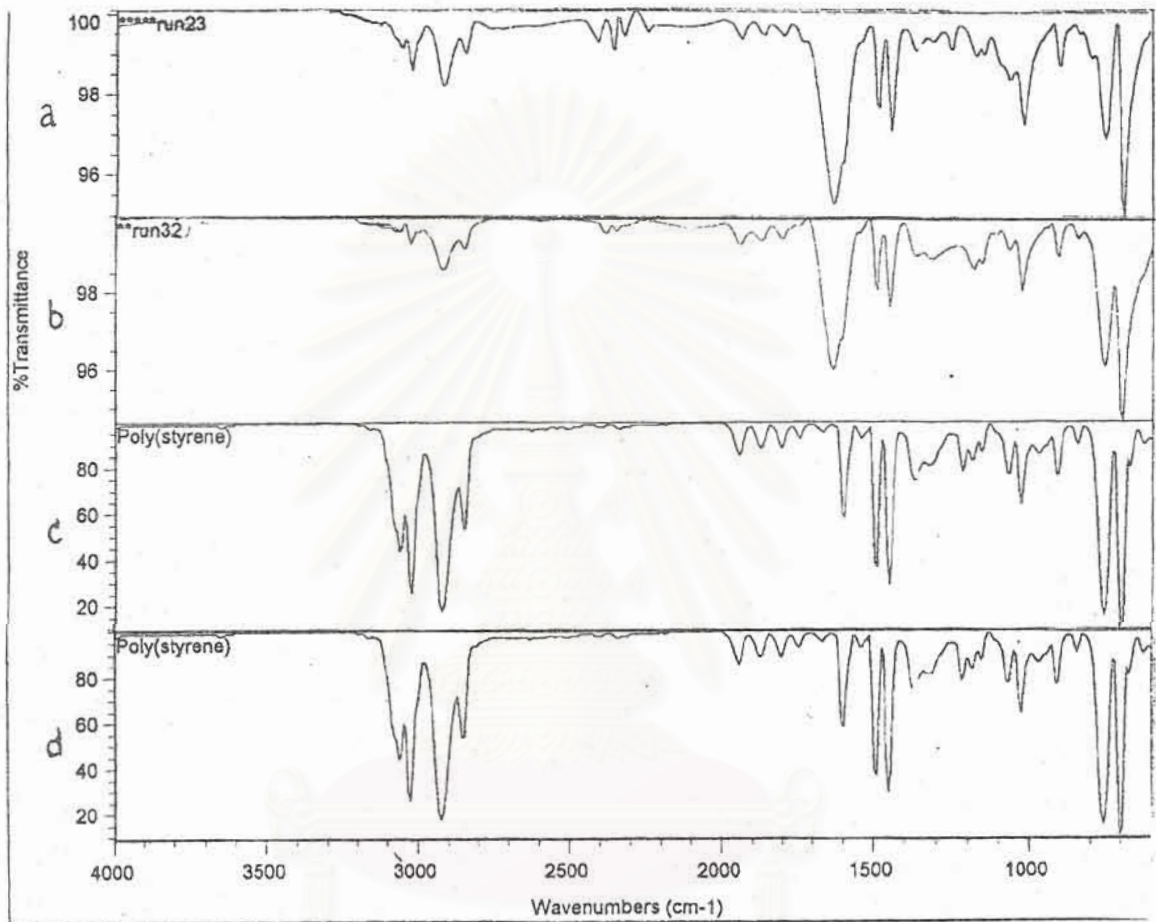
● ผลการตรวจสอบพอลิสไตรีนที่ได้

สเปกตรัม FTIR ของพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ทั้งจากสารเร่งปฏิกิริยา  $CpTiCl_3$  และ  $Cp^*TiCl_3$  ปรากฏพิคที่เป็นลักษณะเฉพาะของพอลิสไตรีน ดังแสดงในรูปที่ 12 และสรุปผลในตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ผลของสเปกตรัม FTIR ของพอลิสไตรีน

wave number( $cm^{-1}$ )	assignment
3000-3100	=CH stretching(aromatic)
2850-2960	-CH stretching
1500, 1600	C=C aromatic
1350-1470	-CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> bending
970-1000	-CH=CH <sub>2</sub>
670-860	=CH bending(aromatic)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 12 สเปกตรัม FTIR ของพอลิสไตรีนจากสารเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

- a.  $\text{CpTiCl}_3$
- b.  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$
- c.  $\text{IndTiCl}_3$
- d. Reference

- จุดหลอมเหลวของพอลิสไตรีน  
จุดหลอมเหลวหาจากเทคนิคDSC ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 14 และในรูปที่ 13

ตารางที่ 14 จุดหลอมเหลวของพอลิสไตรีน ที่ใช้ระบบเร่งปฏิกิริยาต่างกัน

สารเร่งปฏิกิริยา	จุดหลอมเหลว (°ซ)	พอลิสไตรีน
$Cp^*TiCl_3 / B(C_6F_5)_3 / TMA$	118.8	Atactic
$Cp^*TiCl_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4] / TIBA$	268.3*	Syndiotactic

\* ปรากฏอีกหนึ่งพีก ที่ 257.7 °ซ

การที่ปรากฏสองพีกใน DSC thermogram ของระบบเร่งปฏิกิริยา  $Cp^*TiCl_3 / [Ph_3C][B(C_6F_5)_4] / TIBA$  อธิบายได้ว่า เกิดจากการมีรูปผลึกสองแบบ ได้แก่ แอลฟา และเบต้า ซึ่งได้มีรายงานไว้แล้วว่า เกิดจากลักษณะการตกผลึกที่ต่างกันของ syndiotactic polystyrene<sup>11</sup>

- น้ำหนักโมเลกุล (Mw) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล(MWD)ของพอลิस्टาไร์น น้ำหนักโมเลกุล (Mw) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล(MWD)

หาจากเทคนิคGPC ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 15

ตารางที่ 15 น้ำหนักโมเลกุล (Mw) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล(MWD) ของพอลิस्टาไร์น

สารเร่งปฏิกิริยา	Mw	Mn	MWD
CpTiCl <sub>3</sub> / B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> / TMA	122,800	63,300	1.94
Cp*TiCl <sub>3</sub> / [Ph <sub>3</sub> C][B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]/ TIBA	145,233	66,900	2.17

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิस्टาไร์น ที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบ CpTiCl<sub>3</sub>/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/TMA มีค่าน้อยกว่าระบบ Cp\*TiCl<sub>3</sub>/ [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]/ TIBA อาจเนื่องจากเกิดtermination ของพอลิเมอร์ ด้วยวิถีทาง  $\beta$ -hydride elimination ได้ง่ายกว่า

### ข้อสรุป

เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของไทเทเนียมซัน จากผลการทดลองที่ได้แสดงลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารดังนี้



ผลนี้สอดคล้องกับที่มีรายงานไว้<sup>12</sup> แม้ว่าหมู่เมทิลบนวงไซโคลเพนทาไดอีนิล ทำให้steric effect เพิ่มขึ้น แต่polymerization activity เพิ่มขึ้น แสดงว่าเป็นผลจากelectronic effect ความสามารถในการให้อิเล็กตรอนของลิแกนด์ Cp\* ได้รับการยืนยันโดยใช้<sup>49</sup>Ti-NMR ซึ่งแสดงค่า chemical shift เลื่อนไปยังค่าสนามแม่เหล็กที่ต่ำกว่า<sup>13</sup>

% syndiotacticity พบว่า ขึ้นอยู่กับ Al/Ti โดยจะได้ค่าสูงสุด เมื่อมีภาวะที่เหมาะสม ซึ่งในการทดลองนี้ คือเมื่อ Al/Ti = 300 สารประกอบโบรอน [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] เป็นสารเร่งปฏิกิริยาร่วมที่เหมาะสมมากกว่า B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> คือ ผลผลิตพอลิस्टาไร์นที่มี %syndiotactic มากกว่า เช่นเดียวกันกับสารประกอบอะลูมิเนียม พบว่า TIBA ให้ %syndiotactic มากกว่า TMA พอลิस्टาไร์นที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ

### ข้อเสนอแนะ

1. สารเร่งปฏิริยาที่ทดลอง มีความไวต่อความชื้นและอากาศ จึงต้องใช้ความระมัดระวัง หากมีอุปกรณ์ที่ดีกว่านี้ เช่น glove box จะทำให้สามารถได้ activity ที่มากกว่านี้
2. ควรทดลองสารเร่งปฏิริยาร่วมอื่นๆ เพื่อใช้แทนสารประกอบอะลูมิเนียม หรือสารประกอบโบรอน เพราะแม้ว่า สารประกอบโบรอน จะใช้ในปริมาณที่น้อยกว่าสารประกอบอะลูมิเนียม แต่ก็ยังมีราคาแพงเช่นกัน



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บรรณานุกรม

1. Mani, R. and Burns, C. M. *Polymer*, 34, 1941, 1993.
2. Zambelli, A. Longo, P. Pellecchia, C. and Grassi, A. *Macromolecules*, 20, 2035, 1987.
3. Quyoun, R. Wang, Q. Tudoret, M. J. Baird, M. C. and Gillis, D. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6435, 1994.
4. (a) Ishihara, N. Seimiya, T. Kuramoto, M. and Uoi, M. *Macromolecules*, 19, 246, 1986. (b) Ishihara, N. Seimiya, T. Kuramoto, M. and Uoi, M. *Macromolecules*, 21, 3356, 1988. (c) Kobayashi, M. Nakaoki, T. and Ishihara, N. *Macromolecules*, 22, 4377, 1989. (d) Zambelli, A. Oliva, L. and Pellecchia, C. *Macromolecules*, 22, 2129, 1989.
5. Campbell, R. E. and Malanga, M. T. *Metcon*, 93, 315, 1993.
6. Miyashita, A. Mabika, M. Suzuki, T. *Proc. Int. Symposium on Synthetic, Structural and Industrial Aspects of Stereospecific Polymerization, Milano, Italy, 1994.*
7. Tomotsu, N. *Polym. Preprints Jpn.*, 2, 226, 1993.
8. Wang, Q. Quyoun, R. Gillis, D. J. Tudoret, M. J. Jeremic, D. Hunter, B. K. and Baird, M. C. *Organometallics*, 15, 693, 1996.
9. Pellecchia, C. Longo, P. Proto, A. and Zambelli, A. *Macromole. Chem. Rapid Commun.* 13, 265, 1992.
10. Xu, G. *Macromolecules*, 31, 586, 1998.
11. Chien, J. C. W. and Salajka, Z. *J. Polym. Sci. A- Polym Chem.*, 29, 1423, 1991.
12. Yokota, K. Inoue, T. Naganuma, S. Shozaki, H. Tomotsu, N. Kuramoto, M. Ishihara, N. *Syndiospecific polymerization of styrene, Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization, Walter Kaminsky (Ed.) Springer, 435-445, 1999.*
13. Hafner, A. Okuda, J. *Organometallics*, 12, 949, 1993