ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทโนซีนบนตัวรองรับพอลิเมอร์สำหรับพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน

นายนิวัฒน์ อภิปัญญาโสภณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-1481-5

POLYMER-SUPPORTED TITANOCENE CATALYST FOR STYRENE POLYMERIZATION

Mr. Niwat Apipanyasopon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2002

ISBN 974-17-1481-5

Thesis Title	Polymer-Supported Titanocene Catalyst for Styrene Polymerization
By	Mr. Niwat Apipanyasopon
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master 's Degree

.....Dean of Faculty of Science

(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor

(Professor Piyasan Praserthdam, Dr. Ing.)

.....Member

(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.)

นิวัฒน์ อภิปัญญาโสภณ : ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทโนซีนบนตัวรองรับพอลิเมอร์สำหรับพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน (Polymer-supported titanocene catalyst for styrene polymerization)
อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. วิมลรัตน์ ตระการพฤกษ์ อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, จำนวนหน้า 90 หน้า. ISBN 974-17-1481-5.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทโนซีนบนตัวรองรับพอลิเมอร์สำหรับพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน ตัวเร่งปฏิกิริยาไทเทโนซีนบนตัวรองรับพอลิเมอร์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ระบบ ตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (เมทิลอะลูมินอกเซน และ สารประกอบโบรอน) ผลการทดลองแสดงว่าระบบซึ่งประกอบด้วยตัวรองรับพอลิเมอร์ (polystyrene-*co*-DVB) – เพนทาเมทิลไซโคลเพนทาไดอีนิลไทเทเนียมไทรคลอไรด์ (Cp^*TiCl_3) – เมทิลอะลูมินอกเซน (MAO) หรือ P-Cp^*TiCl_3-MAO ให้แอคติวิตีสูงกว่าระบบซึ่งประกอบด้วยตัวรองรับพอลิเมอร์ (polystyrene-*co*-DVB) – เพนทาเมทิลไซโคลเพนทาไดอีนิลไทเทเนียมไทรคลอไรด์ (Cp^*TiCl_3) - ไดเมทิลอะนิลิเนียมเททราคิส(เพนทาฟลูออโรเฟนิลบอเรต) $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ หรือ P-Cp^*TiCl_3-boron ภาวะที่เหมาะสมสำหรับระบบ P- Cp^*TiCl_3-MAO คือ 87 มิลลิโมลของสไตรีน อัตราส่วนโมลของ Al/Ti เท่ากับ 300 ใช้ 0.1000 มิลลิโมลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 70°C และเวลา 4 ชั่วโมง ภาวะที่เหมาะสมสำหรับระบบ P-Cp^*TiCl_3-boron คือ 87 มิลลิโมลของสไตรีน อัตราส่วนโมลของ Al/Ti เท่ากับ 200 ใช้ 0.0100 มิลลิโมลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ 70°C และเวลา 4 ชั่วโมง พอลิสไตรีนที่ได้มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่แบบซินดิโอแทคติก ยืนยันจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค ^{13}C NMR และผลที่ได้จากเทคนิค SEM แสดงว่าพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นไปตามรูปร่างของตัวรองรับ

หลักสูตร...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา...ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2545..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4372307023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: POLYMER-SUPPORTED TITANOCENE CATALYST/STYRENE POLYMERIZATION
NIWAT APIPANYASOPON : POLYMER-SUPPORTED TITANOCENE CATALYST FOR STYRENE POLYMERIZATION
THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF. WIMONRAT TRAKARNPRUK, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : PROF. PIYASAN PRASERTHDAM, Dr.Ing.; 90 pp. ISBN 974-17-1481-5.

In this thesis, the polymer-supported titanocene catalysts have been studied for styrene polymerization. The polymer-supported titanocene catalysts can be divided into 2 systems according to type of cocatalysts (methylaluminoxane (MAO) and boron compound). The results indicated that (polystyrene-*co*-DVB)–Cp*$TiCl_3$–MAO system or P-Cp*$TiCl_3$-MAO exhibits a higher catalytic activity than (polystyrene-*co*-DVB)–Cp*$TiCl_3$–$[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ system or P-Cp*$TiCl_3$-boron. The optimum condition for P-Cp*$TiCl_3$-MAO system is: 87 mmol of styrene, Al/Ti molar ratio of 300, 0.1000 mmol of catalyst at polymerization temperature of 70°C and polymerization time of 4 h. The optimum condition for P-Cp*$TiCl_3$-boron system is: 87 mmol of styrene, Al/Ti molar ratio of 200, 0.0100 mmol of catalyst at polymerization temperature of 70°C and polymerization time of 4 h. Tacticity of obtained polystyrene is syndiotactic polystyrene, revealed by the ^{13}C NMR technique. The result from SEM demonstrated that the morphology of polystyrene is a replica of support particles.

Program...Petrochemistry and Polymer Science... Student's.....
Field of study...Petrochemistry and Polymer Science Advisor's.....
Academic year ....2002.... Co-advisor's.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude to his advisors, Associate Professor Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Professor Dr. Piyasan Praserthdam for providing valuable advice, encouragement and giving assistance throughout the course of this research. In addition, the author also wishes to express deep appreciation to Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri and Assistant Professor Dr Worawan Bhanthumnavin serving as the chairman and members of his thesis committee, respectively, for their valuable suggestions and comments. Thanks are also to Associate Professor Dr. Takeshi Shiono, Tokyo Institute of Technology, Japan for his helps for polymer characterization, Dr. Uozumi, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Japan for chemical donation.

Appreciation is also extended to Program of Petrochemistry and Polymer Science and the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for granting financial support to fulfill this study and provision of experimental facilities.

Further acknowledgement is extended to his friends for their help and encouragement during his graduate studies. Finally, the author is very appreciated to his family and his good friends whose names are not mentioned here for their love, assistance and encouragement throughout his entire education. Without them, the author would have never been able to achieve this goal.

CONTENTS

PAGE

CONTENTS (continued)

PAGE

CONTENTS (continued)

PAGE

CONTENTS (continued)

PAGE

CONTENTS (continued)

PAGE

LIST OF TABLES

LIST OF TABLES (continued)

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE **PAGE**

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE **PAGE**

LIST OF ABBREVIATIONS

PS	Polystyrene
APS	Atactic polystyrene
IPS	Isotactic polystyrene
SPS	Syndiotactic polystyrene
MAO	Methylaluminoxane
T_g	Glass transition temperature
T_m	Melting temperature
TMA, $AlMe_3$	Trimethylaluminium
TIBA, $Al(i\text{-}Bu)_3$	Triisobutylaluminium
M	Metal
Me	Methyl
Et	Ethylene
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Ind	Indenyl
Flu	Fluorenyl
BenzInd	Benzylindenyl
PhInd	Phenylindenyl
P-	Polymer-supported