Thesis Title Mechanistic Studies of the Synthesis via Crysplate Polymerisation and Structure-Property Relationships in Polycarbonates

Author Mr. Wachirapan Pattanachot

M.S. Chemistry

Examining Committee :

Lecturer Dr. Robert Molloy Chairman

Lecturer Dr. Nipapan Molloy Member

Lecturer Ms. Nongyao Malaitong Member

Abstract

Poly(p-xylylene carbonate),polyPXC, was synthesized via the crysplate polymerisation of p-xylylene dibromide (PXDB) and a carbonate anion source(M_2CO_3) in the presence of 18-crown-6-ether (CE) as catalyst. The results showed that the percentage (%) yield and melting range of the polyPXC obtained was dependent upon factors such as: solvent dielectric, CE:M^+ mole ratio,and the nature of M^+. The highest % yields obtained were 45.1 % (m.p. = 180 - 188 °C) and 52.6 % (m.p. = 174 - 180 °C) using potassium carbonate($M^+ = K^+$) in benzene as solvent(low dielectric constant = 2.3 at 25 °C) at CE:K^+ mole ratios of 0.19 and 0.29 respectively. Reactions were carried out at 75-80 °C for 44 hours under an inert atmosphere of dry nitrogen. Structural characterisation of the products by infrared spectroscopy confirmed their

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

polycarbonate structure. However, estimations of the polymers' molecular weights by elemental analysis indicated that their degrees of polymerisation were only very low ($\overline{DP}_n$ < 10). Mechanistic studies of the reaction suggested that the active crysplate catalyst was probably a (CE•K^+)($^-CO_3K$) complex adsorbed onto the insoluble K_2CO_3 crystal surface and, therefore, heterogeneous in nature. However,the possibility of crysplate desorption followed by dissolution in the solvent (homogeneous catalysis) could not be comletely discounted. Finally,comparison of polyPXC properties with those of bisphenol A polycarbonate (BPA-PC) revealed some interesting structure-property relationships. The most significant differences were the lower thermal stability and lower solubility of polyPXC.These differences were thought to be attributable to the presence of the main chain methylene units in polyPXC.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การศึกษากลไกของปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชันแบบคริสเพลต และความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติกับโครงสร้างในโพลีคาร์บอเนต

ชื่อผู้เขียน นายวิรพันธ์ พัฒนโรติ

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์ :

อ.ดร. โรเบิร์ต มอลลอย ประธานกรรมการ

อ.ดร. นิภาพันธ์ มอลลอย กรรมการ

อ. นงเยาว์ มาลัยทอง กรรมการ

บทคัดย่อ

poly(p-xylylene carbonate), polyPXC ลังเคราะห์โดยวิธีคริสเพลตโพลีเมอร์ไรเซชันจาก p-xylylene dibromide (PXDB) และเกลือคาร์บอเนต(M_2CO_3) โดยใช้ 18-crown-6-ether (CE) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองนี้แสดงว่าค่าร้อยละของผลผลิต และช่วงอุณหภูมิของการหลอมเหลวของ polyPXC ขึ้นกับองค์ประกอบต่าง ๆ เช่น dielectric ของตัวทำละลาย, อัตราส่วนโดยโมลของ CE ต่อ M^+ และธรรมชาติของ M^+ โดยที่มี ร้อยละของผลผลิตสูงสุดเมื่อใช้โปรแตสเซียมคาร์บอเนต ($M^+ = K^+$) เท่ากับ 45.1 (ช่วงการหลอมเหลว 180-188 °C) และ 52.6 (ช่วงการหลอมเหลว 174-180 °C) และใช้เบนซินเป็นตัวทำละลาย (มีค่า dielectric = 2.3 ที่ 25 °C) ณ อัตราส่วนโดยโมลของ $CE:K^+$ เท่ากับ 0.19 และ 0.29 ตามลำดับ ปฏิกิริยาทำในช่วงอุณหภูมิ 75-80 °C ใช้เวลา 44 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนแห้ง จากการวิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ด้วย infrared spectroscpy พบว่าสอดคล้องกับโครงสร้างของโพลีคาร์บอเนต แต่อย่างไรก็ตาม จากน้ำหนักโมเลกุล

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ซึ่งได้จากการคำนวณโดยการวิเคราะห์ปริมาณของธาตุองค์ประกอบให้ degree of polymerisation ต่ำมาก ($\overline{DP}_n$ < 10) การศึกษากลไกการสังเคราะห์นั้นทำให้สามารถคาดคะเนได้ว่า active crysplate catalyst ซึ่งน่าจะเป็น $(CE{\cdot}K^+)(^-CO_2K)$ ดูดซับที่ผิวของผลึกโปรแตสเซียมคาร์บอเนต ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปในลักษณะ heterogeneous แต่อย่างไรก็ตาม อาจจะเกิดการละลายของคริสเพลตเข้าสู่ตัวทำละลาย (กลายเป็น homogeneous catalyst) แต่ยังไม่มีหลักฐานแน่ชัด และจากการเปรียบเทียบสมบัติของ polyPXC เทียบกับ bisphenol A polycarbonate (BPA-PC) นั้น พบว่ามีความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้าง-สมบัติ ความแตกต่างกันที่สำคัญมาก คือ การลดลงของความคงทนต่อความร้อนและการละลายของ polyPXC ซึ่งคาดว่าเป็นผลของการที่มีหน่วย methylene อยู่ภายในสายโมเลกุลหลักของ polyPXC

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved