INCLUSION POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE MONOMER VIA CHOLIC ACID HOST SYSTEM

Ms. Nattha Chiravanichanun

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree
of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2000

ISBN 974-334-180-3

I19316082

Thesis Title : Inclusion Polymerization of Vinylchloride Monomer via Cholic Acid Host System

By : Ms. Nattha Chiravanichanun

Program : Polymer Science

Thesis Advisors : Prof. Mikiji Miyata

Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... College Director

(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:

.....

(Prof. Mikiji Miyata)

.....

(Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai)

.....

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemkit)

ABSTRACT

4172016063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM
KEYWORDS : Vinyl Chloride Monomers/ Cholic Acid/ Inclusion Polymerization/ Poly(Vinyl Chloride)/ Stereoregularity/ γ-Ray Radiation
Ms. Nattha Chiravanichanun: Inclusion Polymerization of Vinyl Chloride Monomer via Cholic acid Host system. Thesis Advisors: Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai, Prof. Mikiji Miyata, 44 pp. ISBN 974-334-180-3

Vinyl chloride monomer (VCM) was successfully introduced into cholic acid (CA) guest free crystal by using guest adsorption process. The adsorption was found to reach the equilibrium state after 7 days as observed from the changing of XRD pattern. DSC thermogram showed that the VCM guest was stabilized upto 40°C in CA host channel. Inclusion polymerization of CA-VCM host-guest compound was conducted by γ-irradiation. The optimum condition for inclusion polymerization was studied by varying the dose rate and postpolymerization time. At dose rate 30 kGy, the molecular weight studied by GPC, was found to be 100 000-200 000 dalton. The postpolymerization at 40 days was found to give the highest molecular weight PVC. The polymer was qualitatively and quantitatively analyzed for the stereoregularity by FT-IR and ^{1}H-NMR to find that the inclusion PVC was a 70% and 50% syndiotactic polymer, respectively.

บทคัดย่อ

นางสาวณัฐา จิราวณิชานันท์: ปฏิกิริยาพอลิเมอร์อินคลูชั่นของไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ผ่านระบบของสารประกอบหลักคอลิค เอซิด (Inclusion Polymerization of Vinyl Chloride Monomer via Cholic Acid Host System) อาจารย์ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย, ศ. ดร. มิกิจิ มิยาตะ, 44 หน้า ISBN 974-334-180-3

ไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ (VCM) ถูกเตรียมเป็นสารประกอนอินคลูชั่นกับคอลิก เอซิด (CA) โดยกระบวนการดูดซับกับผลึกคอลิกเอซิดที่ทำการซับสารรองจำพวกตัวทำละลายที่อยู่ในผลึกออก กระบวนการดูดซับจะถึงสภาวะสมดุลหลังจาก 7 วัน ซึ่งสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงของผลวิเคราะห์สารด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ การวิเคราะห์ด้วยความร้อนแสดงให้เห็นว่าไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์อยู่ในรูปสารรองที่เสถียรในผลึกของสารประกอบหลัก CA จนถึงอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ของสารรอง VCM ถูกกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโดยวิธีการฉายรังสีแกมมา สภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอร์ของสารประกอบอินคลูชั่นถูกศึกษาโดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณการฉายรังสีและเวลาการของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ ที่ปริมาณรังสี 30 กิโลเกรย์ น้ำหนักโมเลกุลซึ่งตรวจสอบโดยเทคนิค GPC พบว่าเท่ากับ 100 000-200 000 ดาลตัน การดำเนินปฏิกิริยาต่อหลังจากการฉายรังสี (Postpolymerization) ที่เวลา 40 วัน พบว่า ให้พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด ปริมาณวิเคราะห์และคุณภาพวิเคราะห์สำหรับความเป็นระเบียบเชิงโครงสร้างสามมิติของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ด้วย FT-IR และ ^{1}H-NMR และพบว่า PVC ที่เตรียมได้มีส่วนที่เป็นระเบียบเชิงโครงสร้างสามมิติซินดิโอ-แทคติก อยู่ประมาณ 70% และ 50% โดยขึ้นอยู่กับวิธีการวิเคราะห์ ตามลำดับ

ACKNOWLEDGEMENT

I wish to express the appreciation to Asst. Prof. Dr. Suwabun CHIRACHANCHAI, who always takes care and gives not only academic knowledge and laboratory skills but also fruitful advices. Grateful appreciation is extended to Prof. Mikiji MIYATA, Department of Material and Life Science, Osaka University, Japan, for his kindness and the valuable suggestions.

Besides, I would like to express my sincerest appreciation to Prof. Kohji TASHIRO, Department of Macromolecular Science, Osaka University, Japan, for not only his helps on analytical works, but also the academic advices with hospitality during my time in Japan. I wish to extend my appreciation to all of my friends in Japan for their helps and the friendship. I also indebted to Prof. Tanaka YASUYUKI, Faculty of Science, Chulalongkorn University, for his heartful suggestions.

I would like to mention that this work can not be accomplished without the support from Office of Atomic Energy for Peace, especially, Khun Sirirat BIRAMONTRI, and her staff for their help on the γ-ray radiation, the experiment design on irradiation, and the techniques including the discussion. And I wish to thank Thai Plastic and Chemicals Public. Co., Ltd. for supporting vinyl chloride monomer.

I would like to thank Mr. Apirat LAOBUTHEE, who gave the useful suggestion throughout this research work. I also would like to thank to all my friends in our group and in The Petroleum and Petrochemical College for the friendship.

Last but not least, I wish to extend my most appreciation to my family for encouraging and support.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		ix
List of Figures		x
List of Schemes		xi
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE SURVEY**	3
	2.1 Inclusion Compound: History and Development	3
	2.2 Cholic Acid Derivatives and its Inclusion Compound	4
	2.3 Inclusion Polymerization: History and Development	4
	2.4 Cholic Acid and its Inclusion Phenomena	6
	2.5 Cholic Acid and its Inclusion Polymerization	7
	2.6 Inclusion Polymerization of Vinyl Chloride Monomer (VCM) and Polyninyl Chloride (PVC)	7
	2.7 The Unique of Present Work	8
III	**EXPERIMENTAL**	10
	3.1 Materials	10
	3.2 Measurements	10

CHAPTER PAGE

3.2.1 Structural Analysis 10

3.2.2 Microstructure Analysis 10

3.2.3 Thermal Analysis 11

3.3 Methodology 11

3.3.1 Preparation of Cholic Acid-VCM (CA-VCM) Adduct 11

3.3.2 Inclusion Polymerization of CA-VCM Adduct 11

3.3.3 Polymerization of VCM on Silica Surface 12

IV RESULTS AND DISCUSSION 13

4.1 Inclusion Compound of CA-VCM 13

4.2 Inclusion Polymerization of CA-VCM 17

4.2.1 Effect of γ-ray on the Inclusion Polymerization of CA-VCM 17

4.2.2 Effect of Postpolymerization Time on the Inclusion Polymerization of CA-VCM 21

4.2.3 Inclusion Compound of CA-VCM after γ-Ray Radiation 21

4.2.4 Polymerization of VCM in CA Channel and on Silica Surface 22

4.3 Structural Analysis of the Obtained PVC 24

V CONCLUSIONS 30

REFERENCES 31

CHAPTER PAGE

CURRICULUM VITAE 33

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Molecular Weight, PVC Yield and MWD as a Function of Postpolymerization Time	21
4.2	Percent Regularity Determined from the Quantitative FT-IR Technique of Obtained PVC and the Commercial PVC	25

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.1	FT-IR Spectra of (a) CA-MMA; (b) CA-MMAGF; and (c) CA-VCM	15
4.2	(a) DSC Thermogram of CA Guest Free	16
	(b) DSC Thermogram of CA-VCM	16
4.3	TGA Thermogram of CA-VCM	18
4.4	XRD Pattern of (a) CA-Guest Free; (b) CA after VCM Insertion for 7 Days; and (c) 2 Days	18
4.5	Molecular Weight and PVC Yield as a Function of Dose	19
4.6	FT-IR Spectrum of CA-VCM after Radiation	20
4.7	DSC Thermogram of CA-VCM after Radiation	20
4.8	XRD Pattern of CA-VCM after Radiation	23
4.9	GPC Chromatograms of (a) PVC-Inclusion; and (b) PVC-Silica	23
4.10	FT-IR Spectra of (a) PVC-Silica; (b) PVC-Inclusion; and (c) PVC-Commercial	26
4.11	Percent Regularity of PVC-Commercial; PVC-Silica; and PVC-Inclusion from Quantitative FT-IR	26
4.12	(a) ^{1}H-NMR Spectrum of Commercial PVC	27
	(b) ^{1}H-NMR Spectrum of PVC-Silica	27
	(c) ^{1}H-NMR Spectrum of Inclusion PVC	28
4.12	^{1}H-NMR Spectra Comparing of (a) PVC-Commercial; (b) PVC-Inclusion; and (c) PVC-Silica	29

LIST OF SCHEMES

TABLE		PAGE
2.1	Concept of Inclusion Compound and Host-Guest Formation	4
2.2	Inclusion Polymerization of Host-Guest Compound	5
2.3	Chemical Structure of Cholic Acid	6
2.4	Configurations of Cholic Acid in Different Guest Molecules	7