

**A New Approach for the Synthesis of Advanced Polymers by  
Stereochemically Controlled Structure Using Topochemical  
Polymerization of Inclusion Compound**



Mr. Attawut Kumkrong

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

1999

ISBN 974-331-920-4

1 19334565

31 S.A. 2546

**Thesis Title** : A New Approach for the Synthesis of Advanced Polymers  
by Stereochemically Controlled Structure Using  
Topochemical Polymerization of Inclusion Compound

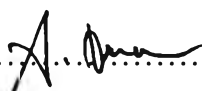
**By** : Mr. Attawut Kumkrong

**Program** : Polymer Science


**Thesis Advisors** : Professor Hatsuo Ishida  
Dr. Suwabun Chirachanchai


---


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

.....  
  
..... College Director  
(Prof. Somchai Osuwan)

**Thesis Committee :**

  
.....  
(Prof. Hatsuo Ishida)

  
.....  
(Dr. Suwabun Chirachanchai)

  
.....  
(Dr. Ratana Rujiravanit)

## ABSTRACT

##972005 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORD : Inclusion polymerization/ Topochemical polymerization/  
Deoxycholic acid/ Inclusion compound/ Poly(vinyl  
chloride)

(Mr. Attawut Kumkrong) : (A New Approach for the  
Synthesis of Advanced Polymers by Stereochemically Controlled Structure  
Using Topochemical Polymerization of Inclusion Compound). Thesis  
Advisors : Dr. Suwabun Chirachanchai and Prof. Hatsuo Ishida, 41 pp. ISBN  
974-331-920-4

Inclusion compound of deoxycholic acid (DCA) host molecule and vinyl chloride monomer (VCM) guest molecule is prepared from solvent free DCA crystal via a guest insertion technique. Solvent free DCA inclusion compound is achieved from a series of DCA-solvent guest, i.e., ethyl acetate, dioxane, and *o*-xylene. X-ray diffraction, FT-IR and thermal analysis results indicate that vinyl chloride monomer is entrapped and stabilized in DCA crystal in solvent free DCA. Guest releasing temperature of DCA-VCM is observed at ca. 40-60 °C. Inclusion polymerization is accomplished by the  $\gamma$ -radiation for a total dose of 2 Mrad, followed by post polymerization at -15 °C for two days. The obtained product is confirmed to be poly(vinyl chloride) by structural analysis. Glass transition temperature of the polymer is 8-10 °C higher than the commercial polymer, while characteristic IR band in the at 1500-1100  $\text{cm}^{-1}$  region show sharp peaks reflecting the stereoregularity portion in the polymer chain.

## บทคัดย่อ

นายอรรถวุฒิ คุ้มครอง : ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ (ภาษาไทย) แนวทางใหม่เพื่อการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชั้นสูงโดยการควบคุมโครงสร้างเคมีสามมิติด้วยเทคนิคการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ด้วยสารประกอบอินคลูชัน (ภาษาอังกฤษ) (A New Approach for the Synthesis of Advanced Polymers by Stereochemically Controlled Structure Using Topochemical Polymerization of Inclusion Compound) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ฮัทสึโอะ อิซิดะ และ ดร. สุวบุญ จิราญชัย 41 หน้า ISBN 974-331-920-4

สารประกอบอินคลูชันระหว่างสารประกอบหลักคือออกซิโคลิค เอซิด (DCA) และไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ (VCM) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารประกอบรองได้ถูกเตรียมขึ้นด้วยวิธีการดูดซับเข้าในผลึก DCA ที่ปราศจากสารรองจำพวกตัวทำละลายอยู่ในผลึก สารประกอบ DCA ที่ปราศจากตัวทำละลายเตรียมได้จาก DCA และตัวทำละลายชนิดหนึ่ง ได้แก่ เอธิลอะเซเตท ไดออกเซน ออร์โทและพาราไซลีน การวิเคราะห์สารด้วยการหักเห X-ray กล้องจุลทรรศน์ FT-IR และเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยความร้อน แสดงผลว่าไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ถูกตรึงอยู่อย่างเสถียรในผลึก DCA และพบว่าค่าการคายตัวของสารประกอบรองปรากฏที่ 40-60 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์สามารถทำได้สำเร็จโดยการใช้วิธีการฉายรังสีโดยให้ปริมาณการฉายรังสีรวมที่ค่า 20 กิโลเกรย์ และตามด้วยการต่อปฏิกิริยาพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ -15 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 วัน จากการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างพบว่าสารที่ได้เป็น พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) โดยที่มีอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้วสูงกว่าพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีจำหน่ายอยู่ประมาณ 8-10 องศาเซลเซียส ผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR บ่งให้เห็นว่า PVC ที่ได้จากการสังเคราะห์มีส่วนร่วมที่เป็นระเบียบเชิงโครงสร้างสามมิติอยู่ในระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์

## ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to express the appreciation to Dr. Suwabun CHIRACHANCHAI, who gave the inspiration to conduct this project and his valuable suggestion for the lab planning and problem solving of the instruments. Grateful appreciation is extended to Prof. Hatsuo ISHIDA for his kindness to initiate my inspiration to do research and also give the valuable suggestions. Besides, I would like to thanks Dr. Fumio YOSHII from Japan Atomic Energy Radiation Institute for his kind suggestion on glassware design, valuable documents, and his comments on my work. I also indebted for various aspect of suggestion belong to Prof. Hiromori TSUTSUMI from Yamaguchi University about inclusion polymerization and ESR.

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  $\gamma$ -radiation, the experimental design on irradiation, and the techniques including the discussion.

I also would like to express the sincerest appreciation to Prof. Mikiji MIYATA and Prof. Kazuki SADA for not only their collaboration on the measurement of the single crystal crystallography and powder x-ray diffraction, but also the academic advises with warm taking care during the laboratory work in Japan. And, I would like to extend my appreciation to all of my friends in Japan for their help on technical aspect and warm welcome to do research there.

Special gratitude is extended to RIGAKU International Corporation, JAPAN, for the collaboration to measure and analyze the crystal structure of DCA inclusion compound.

The present work is supported by Ratchadaphisaek Research Fund in the year of 1998.

## TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE SURVEY</b>	
2.1 Inclusion compound: history and development	3
2.2 Deoxycholic acid as a host molecule in host-guest compound	4
2.3 Inclusion polymerization: history and development	7
2.4 Deoxycholic acid and the inclusion polymerization	8
2.5 PVC from inclusion polymerization	8
<b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Materials	10
3.2 Equipments	10
3.3 Methodology	12
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Properties of DCA inclusion compound with various solvents	14

	PAGE
<b>CHAPTER</b>	
4.2 Properties of guest free DCA from various DCA-solvent adducts	18
4.3 Properties of DCA-VCM, and DCA-PVC, and DCA-VCM inclusion polymerization	22
4.4 Study on microstructure of resulting polymers	30
<b>V CONCLUSIONS</b>	37
<b>REFERENCES</b>	38
<b>CURRICULUM VITAE</b>	41

**LIST OF TABLES**

TABLE	PAGE
2.1 Crystal data and composition of DCA	6
2.2 Crystal data of DCA with various isomers of xylene	6
4.1 Thermal stability and molar ratio of DCA inclusion compound in various solvents as guest	17
4.2 Solubility of the obtained PVC and the commercial PVC in various solvents	34



**LIST OF FIGURES**

FIGURE	PAGE
2.1 Chemical structure and schematic representative draw of deoxycholic acid	4
2.2 Bilayer involving channels of DCA with <i>o</i> -xylene guest molecule	5
2.3 Molecular packing of DCA with ethyl acetate molecule	7
4.1 FT-IR spectrum of a) deoxycholic acid (DCA), b) DCA-ethyl acetate inclusion compound, and c) DCA-dioxane inclusion compound	14
4.2 TG/DTA thermogram of DCA inclusion compound with dioxane guest	15
4.3 TG/DTA thermogram of DCA inclusion compound with ethyl acetate guest	16
4.4 FT-IR spectra of DCA- <i>o</i> -xylene adduct (top), and the guest free DCA after exclusion from DCA- <i>o</i> -xylene (bottom)	18
4.5 XRD patterns of a) DCA- <i>o</i> -xylene, b) DCA-dioxane, c) DCA-ethyl acetate, d) guest free (solvent free) DCA and e) DCA starting material	19
4.6 TG/DTA thermogram of the guest free DCA from DCA- <i>o</i> -xylene	20
4.7 Schematic monitoring phase changes in the decomposition of DCA- <i>o</i> -xylene adduct	21
4.8 FT-IR spectrum of the DCA-trichloroethylene adduct by insertion technique	29
4.9 TG/DTA thermogram of DCA-trichloroethylene adduct by insertion technique	29

FIGURE	PAGE
4.10 XRD of DCA-trichloroethylene adduct by insertion technique	25
4.11 FT-IR spectrum of the DCA-VCM crystal using microscope FTIR	25
4.12 DSC of DCA-VCM adduct by insertion technique	26
4.13 FT-IR of DCA-PVC adduct prepared from guest free DCA-dioxane	27
4.14 TG/DTA thermogram of DCA-PVC adduct	28
4.15 XRD patterns of intercalated guest free DCA from dioxane with trichloroethylene (top) and DCA-PVC adduct (bottom)	29
4.16 ESR spectrum of DCA-VCM adduct, $\gamma$ -ray irradiated at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and measure at $-197\text{ }^{\circ}\text{C}$	30
4.17 FT-IR of a) the commercial poly(vinyl chloride), b) the inclusion polymerization product obtained from guest free DCA prepared form DCA-ethyl acetate, and c) obtained from guest free DCA prepared by DCA-dioxane	31
4.18 Solid state $^{13}\text{C}$ NMR spectra of poly(vinyl chloride) prepared by inclusion PVC using DCA as a host and the commercial PVC	32
4.19 (a) DSC of the commercial PVC	33
(b) DSC of the obtained PVC	33
4.20 (a) ESR spectra at 183 K of irradiated PVC, a) the obtained PVC, and b) the commercial PVC	35
(b) ESR spectra at 273 K of irradiated PVC, a) the obtained PVC, and b) the commercial PVC	36