

บทนำ

ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่เพิ่งจะค้นพบวิธีสังเคราะห์ได้ในปี ค.ศ. 1985 โดยบริษัทไคเดนมิซึโคซาน (Idemitsu Kosan Co.Ltd.) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวใหม่ที่เพิ่งถูกค้นพบ คือ เมทัลโลซีน (Metallocene) โดยที่มีโคพอลิเมอร์ (Copolymer) เป็นเมธิลอลูมินอกเซน (Methyl Aluminosilane (MAO)) สมบัติพิเศษของพอลิเมอร์นี้ที่แตกต่างจากลักษณะของพอลิสไตรีนที่เตรียมมากด้วยวิธีธรรมดา (free radical polymerization) โดยที่มีความเป็นผลึกในหลายลักษณะที่อุณหภูมิการหลอมละลายผลึกสูง ทำให้มีความแข็งแรงคงทนและสามารถใช้ในที่มีอุณหภูมิสูงกว่าพอลิสไตรีนธรรมดาได้ถึงสองเท่า การสังเคราะห์ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนใช้เทคโนโลยีขั้นสูง และเพิ่งเริ่มจะมีการผลิตในเชิงอุตสาหกรรมโดยบริษัทดาวน์เคมิกคอล (Dow Chemical) ในปี ค.ศ. 1988 ภายใต้อาณัติการค้า คเวสโตร (Questro) การประยุกต์ใช้งานยังอยู่ในวงจำกัดมาก เนื่องจากราคายังสูง และเครื่องมือที่ใช้ขึ้นรูปยังพัฒนาไม่ทัน การใช้งานหลักเป็นทางการแพทย์เนื่องจากสามารถทำการอบฆ่าเชื้อที่อุณหภูมิสูงได้ (sterilization) และใช้เป็นแผ่นเยื่อในการแยกสาร ขนาดของพอลิเมอร์ ชนิดนี้ยังมีอีกไกล การผสมพอลิเมอร์ชนิดนี้เพื่อเป็นการทำให้สามารถขึ้นรูปได้โดยใช้อุปกรณ์ที่มีอยู่หรือสามารถปรับปรุงคุณภาพให้ได้ตามเกณฑ์และการลดต้นทุนด้านเนื้อพลาสติก จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจศึกษาเป็นอย่างยิ่ง เนื่องจากจะสามารถเพิ่มมูลค่าเพิ่มได้อีกมาก

ในปัจจุบันนี้ทางศูนย์วิจัยทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาและวิศวกรรมปฏิกิริยาได้สามารถสังเคราะห์ซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนได้เอง และสามารถแยกและทำให้เกิดซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ และจากการตรวจสอบแนวโน้มของการวิจัยพบว่า ยังมีการพัฒนารูปแบบของการสังเคราะห์อยู่เรื่อย ๆ¹⁻² ทั้งการผลิตซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนบริสุทธิ์หรือการทำโคพอลิเมอร์ที่ผสม³⁻⁷ กับพอลิโพรพิลีนและสารประกอบซิลิกา การศึกษาด้านการเกิดผลึกโดยวิธีการต่าง ๆ เพื่อให้เกิดสมบัติและความเข้าใจในกระบวนการเกิดผลึกของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน⁸⁻¹⁷ ก็ยังมีผู้ดำเนินการต่อ แต่การศึกษาการเข้ากันได้ของซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์อื่น ๆ ยังมีผู้ที่ดำเนินการศึกษาน้อยมาก แม้ในปี 2002 ได้มีการผสมระหว่างซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีนกับพอลิสไตรีนธรรมดาเท่านั้น¹⁸

ในทางอุตสาหกรรมแล้ว ช่วงอุณหภูมิใช้งานของซินดิโอเทคติก พอลิสไตรีนจะสูงกว่าพอลิคาร์บอนเนตและสามารถมีส่วนแบ่งตลาดจากไนลอน (พอลิเอไมด์) และพอลิเอไมด์ในทางวิศวกรรมอื่นๆ โดยปัจจัยในการค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ทำให้สามารถเปิดตลาดทางอุตสาหกรรมได้อีกมาก ซึ่งนอกจากจะมีราคาถูกกว่าพอลิเมอร์วิศวกรรมอื่นๆ เนื่องจากสามารถผลิตได้ในเชิงอุตสาหกรรม เช่นเดียวกับการผลิตพอลิโพรพิลีนที่สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจำพวกเดียวกันแล้ว

ยังมีสมบัติที่ดีเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิการใช้งานอยู่ในช่วงอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temp.) และอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (Crystalline melting point) อีกด้วย

แม้ว่าโรงงานอุตสาหกรรมในประเทศยังไม่สามารถผลิตพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้ แต่ผลได้จากการวิจัยนี้ยังเป็นแนวทางให้ธุรกิจขนาดกลางและขนาดย่อม (SME) นำพลาสติกชนิดนี้จากต่างประเทศเพื่อผสมและขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ เพื่อเพิ่มมูลค่าเพิ่มของเม็ดพลาสติกโดยใช้เครื่องจักรและการออกแบบแม่แบบที่สามารถทำได้ในเมืองไทยอีกทางหนึ่ง

การผสมพอลิเมอร์แบบอัลลอยด์หรือแบบเข้ากันได้ เป็นการประยุกต์ใช้ที่ทำให้ต้นทุนต่ำลง นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงสมบัติให้เข้ากับผลิตภัณฑ์หลายอย่างอีกด้วย เนื่องจากอุณหภูมิในการขึ้นรูปต่ำลงทำให้เครื่องมือที่มีอยู่สามารถขึ้นรูปพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้ และในทางกลับกันถ้าต้องการใช้งานพอลิเมอร์ชนิดนี้ที่อุณหภูมิสูง ยังสามารถศึกษาการเติมสารผลึกเหลวโมเลกุลต่ำเพื่อลดความหนืดในขณะหลอมเหลวโดยไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิใช้งานด้วย ซึ่งจะสามารถปรับอุณหภูมิในการหลอมเหลวให้ใกล้เคียงกับอุณหภูมิหลอมเหลวของผลึกอีกด้วย

แต่เพื่อความแม่นยำในการผสมเพื่อใช้งาน จำเป็นต้องศึกษาแผนภูมิเฟสและลักษณะทางโครงสร้างโมเลกุล (Morphology) และผลกระทบที่มีต่อผลิตภัณฑ์อันเนื่องมาจากการเติมแต่งเพื่อประกันคุณภาพของผลิตภัณฑ์และศึกษาผลดีทางลักษณะที่ดีกว่าสมบัติของพอลิเมอร์ทั้งสอง (Synergistic) อีกทางหนึ่งด้วย

การผลิตพอลิเมอร์ชนิดใหม่เพื่อให้มีคุณลักษณะตามที่ต้องการนั้นเป็นการลงทุนที่สูงมาก (ซึ่งรวมถึงชนิดซินดิโอเทคติกโพลิสไตรีนด้วย) การผสมพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์บริสุทธิ์จึงเป็นทางเลือกอีกทางหนึ่งเพื่อที่จะได้สมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปจากพอลิเมอร์ บริสุทธิ์ และนอกจากนี้อาจเกิดผลทางสมบัติที่ดีขึ้นกว่าการไม่ผสมหรืออย่างน้อยจะเป็นการลดต้นทุนการผลิตพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ให้มีราคาถูกลงและเหมาะสมกับการนำไปใช้งานได้ ในปัจจุบันห้องวิจัยเคมีมีเครื่องมือทดสอบที่จะทำให้ทราบถึงลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้นต่อการเติมแต่งพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

การผสมพอลิเมอร์ต่อพอลิเมอร์โดยมากจะพบว่าเกิดสมบัติเฉลี่ยระหว่างทั้งสองพอลิเมอร์ แต่อาจมีสมบัติรวมที่ดีขึ้น (Synergistic) ซึ่งจะดีกว่าสมบัติของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด แต่อาจเกิดสมบัติที่เลวลง (Non-Synergistic) ได้ดังสมบัติบางชนิด การเข้ากันได้ของพอลิเมอร์แบ่งได้หลัก ๆ เป็นสามแบบคือ การเข้ากันได้โดยตลอด (miscible) การเข้ากันได้เพียงบางส่วน (partially miscible) และการแยกเฟสหรือไม่สามารถเข้ากันได้ (immiscible) พอลิเมอร์ที่เข้ากันได้จะมีสมบัติพิเศษคือค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วจะอยู่ระหว่างอุณหภูมิคล้ายแก้วของทั้งสองพอลิเมอร์และมีเพียงค่าเดียว ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของน้ำหนักของการผสมพอลิเมอร์ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีสมบัติที่สม่ำเสมอ และเมื่อหลอมละลายก็จะคงความใสไว้ พอลิเมอร์ที่เข้ากันได้เพียงบางส่วนอาจเกิดการแยกเฟสที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้แข็งขึ้น แต่ความต่อเนื่องของเนื้อพอลิเมอร์แตกต่างกันออกไป

พอลิเมอร์ที่เข้าช่วยการผสมลักษณะนี้สามารถตรวจวัดการผสมได้โดยใช้เครื่องวัดการกระเจิงแสงมุมแคบ (small Angle light scattering) หรือ Differential Scanning Calorimeter ซึ่งจะแสดงการแยกเฟสที่ใช้พลังงานกระตุ้น (Bimodal) และการแยกเฟสโดยอัตโนมัติ (spindle decomposition) ซึ่งจะแสดงถึงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลออกจากกันในขณะที่แยกเฟส การทราบแผนภูมิเฟสจะทำให้สามารถกำหนดช่วงอุณหภูมิใช้งานได้ ซึ่งโดยมากจะอยู่ในช่วงที่ไม่เกิดการแยกเฟส

พอลิเมอร์ที่สามารถผสมเข้ากันได้กับพอลิสไตรีนมีการศึกษามาก และเป็นโอกาสดีอย่างยิ่งที่จะทำการผสมพอลิเมอร์ดังกล่าวกับซินติโอเทคติกพอลิสไตรีนเพื่อดูผลกระทบและสมบัติหลังการผสมของพอลิเมอร์ดังกล่าว นอกจากนี้ลักษณะการเกิดผลึกของซินติโอเทคติกพอลิสไตรีนอาจเกิดผลกระทบจากการผสมพอลิเมอร์ที่สามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ ซึ่งนอกเหนือจากสมบัติที่เปลี่ยนไปเพราะการผสมแล้ว ยังเป็นการศึกษาผลึกพอลิเมอร์ที่สามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติเนื่องจากการผสมได้อีกด้วย พอลิเมอร์ที่สามารถเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียวกับพอลิสไตรีนได้แก่พอลิไวนิลเมทิลอีเทอร์ (Polyvinylmethylether (PVME)) และชนิดอื่นๆอีกมาก

การผสมผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำที่มีช่วงการจัดเรียงตัวในแกนเดียว (Nematic) ตกอยู่ในช่วง Nematic หลอมเหลวของผลึกจะสามารถลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวลงได้ ซึ่งจะส่งผลทำให้กระบวนการขึ้นรูปสามารถทำได้ง่ายขึ้น ชนิดของผลึกเหลวที่ให้อุณหภูมิในช่วงดังกล่าว อาทิ เซนซีบีซีห้าสาม (CBC53) หรือซีบีซีสามสาม (CBC33) ซึ่งผลิตโดยบริษัทเมอร์ค (Merck) การลดลงของความหนืดของพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous) ได้ค้นพบแล้วว่าไม่ส่งผลกระทบที่สำคัญต่ออุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ แต่เมื่อผสมกับพอลิเมอร์ที่เป็นผลึกแล้วอาจทำให้สมบัติของผลึกของพอลิเมอร์เปลี่ยนไป ซึ่งอาจส่งผลต่อสมบัติอื่น ๆ ได้ ในที่นี้จึงเป็นโอกาสอันดีที่จะศึกษาถึงผลกระทบต่อผลึกควบคู่ไปกับการตรวจวัดลักษณะการเข้ากันได้อีกด้วย



ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโครงการ

พอลิเมอร์ผสมของพอลิเมอร์ที่หลอมเหลวได้ และพอลิเมอร์ผลึกเหลวได้ถูกศึกษาโดยนักวิจัยหลายท่าน แต่โดยมากเป็นการผสมพอลิเมอร์ผลึกเหลวมวลโมเลกุลสูงกับพอลิเมอร์อื่น การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ หรือการผสมที่มุ่งหวังให้พอลิเมอร์ที่หลอมเหลวได้มีความหนืดในขณะหลอมเหลวลดลงมีผู้ศึกษาอยู่น้อยมาก ผลงานที่ผ่านมาพอจะสรุปได้ดังนี้

A.Buckley, A.B.Conciatori และ G.W.Calundann [19] ได้ศึกษาการผสมสารผลึกเหลวและพอลิไอเลฟีนส์หรือพอลิเอสเทอร์ โดยที่สารผลึกเหลวมีมวลโมเลกุลประมาณ 1,000 g/mole โดยที่ใช้ความเข้มข้นของผลึกเหลวประมาณ 0.5-5% โดยมวล และพบว่าสามารถลดความหนืดขณะหลอมเหลวของโพลิไอเลฟีนส์หรือพอลิเอสเทอร์ได้ถึง 25-30% โดยทำการทดลองโดยใช้รีโอมิเตอร์แบบท่อรีด (Capillary Rheometer)

A.Siegmann, A.Dagan และ S.Kenig [20] ได้เตรียมพอลิเมอร์ผสมของ สารผลึกเหลวที่ประกอบด้วยสารประกอบวงแหวนของโคพอลิเอสเทอร์ที่มีองค์ประกอบของ 6-hydroxy-2-naphthanoic acid และ p-hydroxybenzoic acid กับพอลิเมอร์อสังฐานของพอลิเอไมด์ โดยวิธีการหลอมเหลวผสม สมบัติด้านการไหลในขณะหลอมเหลว (Rheology) ได้เปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก และพบว่าความหนืดขณะหลอมเหลวของพอลิเอไมด์ได้ลดลง 20-25 เท่าเมื่อผสมสารผลึกเหลวลงไปเพียง 5% โดยน้ำหนักเท่านั้น นอกจากนี้สมบัติเชิงกลด้านแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมได้เปลี่ยนแปลงไปน้อยมากเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์ การแยกเฟสขึ้นอยู่กับปริมาณของสารผลึกเหลวที่เติมลงไปและเฟสที่เกิดขึ้นมีลักษณะต่างออกไปเมื่อความเข้มข้นของสารผลึกเหลวเปลี่ยนไป

Y.C.Lin, H.W.Lee และ H.H.Winter [21] ได้ศึกษาความเข้ากันได้และสมบัติด้านการไหลในขณะหลอมเหลวของโคพอลิเอสเทอร์แบบบล็อกที่มีมวลโมเลกุลเฉลี่ย 11,500 g/mole และพอลิเอทิลีนเทอร่าฟทาเลท (PET) และพบว่าการใช้สารผลึกเหลวแม้เพียง 2% โดยน้ำหนักจะสามารถลดความหนืดของพอลิเมอร์ผสมลงได้ถึง 60% และค้นพบว่าสามารถลดความหนืดได้ดีถ้ามวลโมเลกุลของ PET มีขนาดใหญ่ขึ้น และการลดความหนืดนี้จะมากขึ้นถ้าผสมสารผลึกเหลวมากขึ้นแต่ไม่เกิน 50% โดยมวลของสารผสมผลึกเหลว และการใส่สารผสมผลึกเหลวมีผลต่อสมบัติด้านการไหลของ PET

อัญชนา ชื่นชาววิกิจ [22] ได้ศึกษาผลของการเติมสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ (มีมวลโมเลกุลประมาณ 400 g/mole) กับพอลิคาร์บอนเนต (PC) หลายขนาดมวลโมเลกุล โดยใช้วิธีผสมแบบหลอมเหลวที่ความเข้มข้น 0.25, 0.5, และ 1% โดยน้ำหนักของสารผลึกเหลว ตรวจวัดความ

หนืดขณะหลอมเหลวโดยใช้รีโอมิเตอร์แบบท่อรีด (Capillary Rheometer) ตรวจวัดอุณหภูมิคล้าย แก้ว (Tg) โดยใช้ดีเอสซี (Differential Scanning Calorimeter) พบว่าการใส่สารผลึกเหลวเพียง 1% โดยน้ำหนักสามารถลดความหนืดของ PC ลงได้กว่า 50% ในขณะที่ Tg เปลี่ยนไปเพียง 3-5% เท่านั้น

สุรพันธ์ ปาวอนุสรณ์ [23] ได้ศึกษาผลของการเติมพอลิเมอร์ผลึกเหลวหลายชนิดที่มีมวลโมเลกุลประมาณ 400 g/mole กับพอลิเมอร์หลักหลายชนิดได้แก่ พอลิคาร์บอนเนต, พอลิเอทิลีน, พอลิโพรพิลีน, พอลิอะซิเตด, และพอลิเอไมด์ โดยการหลอมเหลวด้วยความร้อน และตรวจสอบสมบัติโดยใช้รีโอมิเตอร์แบบเพลทคู่ (Twin plate Rheometer), DSC และ เครื่องดึงทดสอบสมบัติเชิงกล (Tensile Testing Machine) เทียบกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์ โดยใช้อัตราส่วนผสมพอลิเมอร์ผลึกเหลว 0.1, 0.2, และ 0.4% โดยน้ำหนัก พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีสารผลึกเหลวเป็นองค์ประกอบจะมีความหนืดในขณะหลอมเหลวลดลงตั้งแต่ 20% ขึ้นไปสำหรับพอลิเอทิลีน และตั้งแต่ 50% ถึงมากกว่า 80% สำหรับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ในขณะที่สมบัติทางกลและทางความร้อนแทบไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

นพวรรณ ไม้ทอง [24] ศึกษาถึงผลกระทบของวิธีการผสมต่อการลดลงของความหนืดของ PC สองชนิดที่ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, และ 1% โดยมวลของสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ พบว่าการผสมผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำจะสามารถลดความหนืดขณะหลอมเหลวลงได้ โดยที่อัตราส่วนการเติมที่ 0.2% โดยน้ำหนักจะให้ผลที่คุ้มค่าที่สุด และการผสมด้วยความร้อนของเครื่องมือต่างชนิดกันจะให้การลดลงของความหนืดของ PC ที่ไม่เท่ากัน โดยการใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดียวจะให้ความหนืดที่ลดลงต่ำที่สุด

สุกฤษณ์ คุณประเสริฐ [25] ศึกษาถึงผลกระทบของการลดลงของความหนืดเมื่อเครื่องมือที่ใช้ในการผสมเปลี่ยนไป และผลกระทบที่มีต่อสมบัติทางแรงดึงของพอลิเมอร์ที่ได้ เมื่อผสมสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ 0.2% โดยมวลลงใน PC สองชนิด พบว่าการใช้เครื่องหลอมเหลวผสมภายใน (internal mixer), เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ และ เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดียว จะให้ผลของการลดลงของแรงบิดของเครื่องดังกล่าวมากขึ้นตามลำดับ โดยที่สมบัติด้านการต้านทานแรงดึงของพอลิเมอร์ที่ได้เปลี่ยนไปไม่เกิน 10%

ศิริรัตน์ วัชรวิชานันท์ [26] ศึกษาถึงผลกระทบของการใส่สารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำที่มีต่อสมบัติการแยกเฟสแบบ Spinodal ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนอะคริโลไนไตรโคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วย 25% โดยน้ำหนักของอะคริโลไนไตร และพอลิเมทิลเมทาคริเลท (ที่อัตราส่วนผสม 20/80% โดยน้ำหนัก) และสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำที่เติมเพิ่มที่อัตราส่วนผสม 0.2, 0.4, และ 1% โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมสารผลึกเหลวจะช่วยเพิ่มสัมประสิทธิ์การแพร่ของพอลิเมอร์ทั้ง

สองเพิ่มขึ้นในช่วงของการแยกเฟส และพบว่าการเพิ่มสัมประสิทธิ์การแพร่จะเพิ่มมากที่สุดในช่วง 0.2% โดยน้ำหนักของสารผลึกเหลวมวลโมเลกุลต่ำ

สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับซินดิโอเทคติกพอลิสไตรีน (Syndiotactic Polystyrene) ในรอบปีที่ผ่านมา สามารถแจกแจงใจความสำคัญได้ดังนี้

M.Sivakumar et.al. [27] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับสมบัติการเป็นเยื่อแผ่น (Membrane) ของเดลต้าเอสพีเอส (delta-sPS) ที่ปรับปรุงโดยการใช้การสกัดด้วยตัวทำละลายเป็นชั้นๆ และตรวจสอบความดูดซับของ Xe พบว่าเป็นการดูดกลืนแบบสองโหมด (Dual mode) คือประกอบทั้ง เฮนรี (Henry) และลึงแมร์ (Langmuir mode sorption) ที่ 25°C และการดูดกลืนมีปริมาณมากเมื่อเทียบกับเยื่อแผ่นอสัณฐานเอสพีเอส (amorphous sPS membrane) สภาพการจัดเรียงตัวและปริมาตรของโมเลกุลสามารถตรวจสอบได้ด้วยการทำ ^{129}Xe NMR

Y.Qian et.al. [28] ได้ศึกษาถึง Catalysis ตัวใหม่ที่ใช้ในการสังเคราะห์ sPS โดยเลือกจาก Half sandwich Titanium complex ($\text{Cp}'\text{TiCl}_2(\text{OR}^*)$) โดยที่ Cp' คือ Cp , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cp}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cp}$, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Cp}$ และ R^* คือ menthyl, fenchyl ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นและใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ sPS โดยใช้ MAO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อค่าความว่องไวในปฏิกิริยาที่ได้ โดยสามารถทำค่าความว่องไวสูงสุดได้ถึง 7.37×10^7 g sPS/(mol Ti mol S h) โดยใช้ Al/Ti เท่ากับ 2000 ผลงานนี้ยังได้ศึกษาถึงการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ และ เปลี่ยนแปลงปริมาณ Al/Ti อีกด้วย

S.C.Wu et.al. [29] ได้ศึกษาถึงลักษณะผลึกและการเกิดผลึกแบบ alpha และ beta ของ sPS โดยใช้ FTIR และยืนยันผลการคำนวณหาลักษณะผลึกโดยใช้ WAXD การวัดตัวอย่างที่มาจากกระบวนการให้ความร้อนที่มีทั้งการละลาย และการเกิดผลึกแบบเย็น (Cold-crystallization) ที่ความยาวคลื่นระหว่าง $870\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 264°C โดยศึกษาแบบปริมาณวิเคราะห์โดยการเทียบกราฟการดูดกลืนแสงของลักษณะส่วนของโมเลกุลย่อยที่ประกอบเป็นการดูดกลืนแสงรวม การให้ความร้อนแบบหลอมละลายจะให้ผลึกแบบเบต้า (beta) ทั้งสิ้น และการเกิดผลึกแบบเย็นจะให้ผลึกแบบอัลฟา (alpha) และเบต้า (beta) ไปพร้อมๆ กันโดยที่ผลึกแบบเบต้า (beta) จะเกิดจากการเปลี่ยนรูปจากผลึกแบบอัลฟา (alpha) ที่เป็นเฟสเริ่มต้นของการให้ความร้อนในลักษณะนี้ โดยที่ค่าพลังงานการเกิดผลึกแบบอัลฟา (alpha) จะต่ำกว่าแบบเบต้า (beta) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง และสามารถสรุปได้ว่า การเกิดผลึกแบบเบต้า (beta) เป็นกระบวนการที่เกิดได้ดีกว่าในทางเทอร์โมไดนามิกส์ ในขณะที่การเกิดผลึกแบบอัลฟา (alpha) เป็นกระบวนการที่เกิดได้ดีกว่าในทางจลนศาสตร์

X.Sun et.al. [30] ได้ศึกษาถึงการใช้ Silyl-substituted cyclopentadienyl titanium complexes $[\text{CpSi}(\text{CH}_3)_2\text{X}]\text{TiCl}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ sPS โดยที่ X คือ Cl, Me, และ PhMe โดยที่มีความว่องไวค่อยลงตามลำดับ ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุดคือที่ $2.42 \cdot 10^7$ g sPS/ (mole Ti mol S h) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO ที่มีอัตราส่วน Al/Ti เท่ากับ 2000 ในการศึกษาได้เปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและ อัตราส่วนของ Al/Ti อีกด้วย

C.Wang et.al. [31] ได้ศึกษาลักษณะแบบ alpha ของ sPS โดยทำการตรวจวัดความเสถียรของผลึกและลักษณะของชั้นผลึก (lamellar) ที่เตรียมการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ กัน โดยใช้ SAXS และ TEM พบว่ามีการหายไปของจุดยอดในการตรวจวัด SAXS ที่อุณหภูมิห้องเนื่องจากความแตกต่างของการกระจายตัวของอิเล็กตรอนระหว่างชั้นผลึก (lamellar) และ พอลิเมอร์ อัดแน่น จึงได้ทำการตรวจวัดที่ 180°C เพื่อที่จะได้ข้อมูลที่ดีขึ้น การวิเคราะห์ใช้สมการของกิบส์-ทอมสัน (Gibbs-Thomson) โดยสามารถตรวจวัดได้ว่า อัตราส่วนระหว่าง พลังงานในการโค้งงอ (fold surface free energy) ต่อพลังงานในการหลอมเหลวผลึกของผลึกอัลฟา (alpha) มีค่าน้อยกว่าผลึกแบบเบต้า (beta) มาก

S.K.Noh et.al. [32] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา Doubly bridged dinuclear titanocenes (DBDM) ที่ใช้ในการสังเคราะห์ sPS และพบว่า DBDM ที่มีหมู่เชื่อมคือ 2,2-diethyl-1,3-dipropanoxy (DEP) ไม่เพียงแต่ให้ความว่องไวของปฏิกิริยาสูงกว่าเท่านั้น ยังให้ความสม่ำเสมอทางโครงสร้างซินดิโอเทคติก (Syndiotactic) ที่ดีกว่า DBDM ที่มีหมู่เชื่อมคือ 1,1,4,4-tetramethyl-1,4-dibutanoxo (TMB) นอกจากนี้ยังค้นพบว่าความว่องไวของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา, เพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม และ เพิ่มความเข้มข้นของโมโนเมอร์ ตัวแปรสำคัญที่ควบคุมความสม่ำเสมอของโครงสร้างคือความเข้มข้นของสไตรีนในการทำปฏิกิริยา สิ่งที่สำคัญที่ค้นพบคือการที่หมู่เชื่อมที่สองของ dialkoxo ที่ต่อระหว่างใจกลางของ titanium นำที่จะมีผลอย่างยิ่งต่อความว่องไวของปฏิกิริยาและโครงสร้างของ sPS มากกว่าหมู่เชื่อมพอลิเมธิลีน (polymethylene) ระหว่างสองกลุ่มของ Cp

Y.Y.Lyu et.al. [33] ได้นำชุดตัวเร่งปฏิกิริยาคึ่งเมทัลโลซีน (Half-metallocene) ของ ไททาเนียม (Titanium) ที่มี siloxy ligands และ Bimetallic titanocene complex มาใช้ในการสังเคราะห์ sPS โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเดิมที่ใช้อยู่

D.Larobina et.al. [34] ได้ศึกษาการดูดซึมและการซึมทะลุของก๊าซชนิดต่างๆ ต่อผลึกชนิด delta ของ sPS ที่มีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกต่างๆกัน รวมถึงการตรวจวัด isosteric heat of sorption ของผลึก ก๊าซที่ศึกษารวมถึง คาร์บอนไดออกไซด์, ไนโตรเจน และออกซิเจน

K.Beckerle et.al. [35] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา post-metallocene ที่ใช้ในการสังเคราะห์ isotactic และ syndiotactic Polystyrene โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO หรือ $B(C_6F_5)_3/Al^iBu_3$ ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของ $[MX_2(OC_6H_2-4,6)_2(S(CH_2)_2S)]$ โดยที่ M คือ Ti, Zr, Hf และ X คือ Cl, OⁱPr, CH₂Ph พบว่าสามารถสังเคราะห์ sPS ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ความว่องไวของปฏิกิริยาและความสม่ำเสมอของโครงสร้างเป็นตัวแทนตามของ ligand ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา

C.Capacchione et.al. [36] ได้ศึกษาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่ metallocene หรือ isospecific group 4 metal bis(phenolate) ในการสังเคราะห์ sPS โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม MAO โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของ $[MX_2(OC_6H_2-4,6)_2(S(CH_2)_2S)]$ โดยที่ M คือ Ti, Zr, Hf และ X คือ Cl, CH₂Ph โดยมี ligand ที่มาจาก 1,4-dithiabutenediyl-linked bis(phenol)s ซึ่งส่งผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยาและความสม่ำเสมอของโครงสร้างเป็นอย่างยิ่ง การใช้ ligand ของ 1,5-dithiapentanediy-linked bis(phenolato) จะสามารถผลิต sPS ได้ที่ความว่องไวของปฏิกิริยาต่ำ

A.K.Ghosh, E.M.Woo [37] ได้ศึกษาถึงลักษณะผลึกของ sPS ที่แทรก (intercalated) อยู่ในเนื้อนาโนเคลร์ โดยการทำให้ปฏิกิริยาในที่มีเคลร์โดยใช้ 1,1,2,2-tetrachloroethane (TCE) เป็นตัวทำละลาย เครื่องมือที่ใช้คือ XRD และ DSC เพื่อดูโครงสร้างของ Montmorillonite ใน sPS ที่เป็นผลึกและหลอมละลายที่เปลี่ยนแปลงตัวแปรอุณหภูมิที่เกิดผลึก sPS จะเกิดผลึกชนิด alpha และ beta ซึ่งมีผลจากชนิดของเคลร์และอุณหภูมิ การเกิดขึ้นของผลึกชนิด alpha จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงอุณหภูมิ 250°C โดยที่มี organo-clay อยู่ Pristine clay (Na-MMT) จะเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกชนิด beta ตลอดช่วงอุณหภูมิในการศึกษานี้ การใส่เคลร์แบบ intercalation ใน sPS จะทำให้เกิดผลึกแบบ alpha ที่มีการจัดเรียงตัวแคบกว่าผลึกแบบ beta และจะทำให้เกิด Spherulites ที่มีลักษณะต่าง ๆ กันตามปริมาณของผลึกที่เกิดขึ้น

J.Schellenberg [38] ได้ศึกษาถึงการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ multinuclear half-titanocene มาใช้ในการสังเคราะห์ sPS โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมคือ MAO และ tBuAl ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้อยู่ในรูปของ $[(\eta^5-C_5Me_5)Ti]_4(\mu-O)_6$ และ $[(\eta^5-C_{13}H_{17})Ti]_4(\mu-O)_6$ โดยการทำให้ปฏิกิริยาขององค์ประกอบย่อยกับน้ำและตรวจสอบโครงสร้างที่ได้กับ X-ray โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะเป็น tetrameric โดยที่มีอะตอมของออกซิเจนหกตัวเป็นตัวเชื่อมระหว่าง Ti ทั้งสี่ตัว จะอยู่ในโครงสร้างของ adamantane โดยมีหมู่ Cp ยังคงเชื่อมต่ออยู่กับหมู่ Ti ทั้งสี่ตัว ตัวเร่งปฏิกิริยา $[(\eta^5-C_{13}H_{17})Ti]_4(\mu-O)_6$ จะมีความว่องไวกว่าและจะมีความว่องไวเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงอัตราส่วน MAO/ $[(\eta^5-C_{13}H_{17})Ti]_4(\mu-O)_6$ mole เท่ากับ 600 tBuAl จะเพิ่มความไวในการต่อสายโซ่จนถึงจุดสูงสุดที่อัตราส่วน TIBA/ $[(\eta^5-C_{13}H_{17})Ti]_4(\mu-O)_6$ เท่ากับ 30-100 ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมทั้ง

สองจะมีผลต่อมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์และการกระจายตัวของโมเลกุลโดยที่ไม่เกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวของโมโนเมอร์ ความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ multinuclear สามารถสูงได้ถึง 30-50% ของความว่องไวขององค์ประกอบย่อยบนโมลที่เท่ากัน และยังให้ความว่องไวที่สูงแม้ว่าจะเก็บไว้ในสภาพที่มีออกซิเจน แต่จุดว่องไวต่อปฏิกิริยาจะไม่ใช่ว่าจุดเดียว เช่นเดียวกับองค์ประกอบย่อยดังนั้นเปอร์เซ็นต์ Syndiotactic จะต่ำกว่าการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตัวว่องไวเดียวแต่จะไม่ส่งผลกระทบต่อน้ำหนักโมเลกุลโดยรวม

Y.Uda et.al. [39] ศึกษาการแลกเปลี่ยนโมเลกุลและการเคลื่อนที่ออกของโมเลกุลขนาดเล็กจากผลึกชนิด delta sPS โดยอาศัยเครื่อง ATR-FTIR เพื่อติดตามการดูดกลืนแสงทั้งของโมเลกุลตัวทำละลายและพอลิเมอร์ การเปลี่ยนโมเลกุลจะสังเกตได้จากการกระทบของไอ Toluene และ Chloroform ของผลึก delta sPS การเคลื่อนที่ออกของโมเลกุลจะมีได้สองแบบคือการเคลื่อนที่ออกอย่างรวดเร็วจากส่วนที่เป็นอสัณฐาน และการเคลื่อนที่ที่ช้ากว่าจากส่วนที่เป็นผลึก และมีการตรวจวัดสมบัติการถ่ายเทโมเลกุลที่เคลื่อนที่ออก และการดูดกลืนแสงบ่งบอกถึงสภาพการเปลี่ยนไปของผลึกในขณะที่มีการถ่ายเทมวลออก

C.I.Park et.al. [40] ศึกษาถึงการผสมระดับนาโนของ sPS กับเคลร์โดยชั้นตอนทีประกอบด้วยการผสม Poly(styrene-co-vinyl oxazolin) (OPS) โดยการละลาย OPS ลงในนาโนเคลร์ตามด้วยการผสมกับ sPS ผลกระทบของตัวแปรที่มีต่อโครงสร้างระดับโมเลกุลของสารประกอบ อาทิเช่น อุณหภูมิการผสม และชนิดของ organoclay จะถูกศึกษาโดยใช้ X-ray และ Rheology ซึ่งโดยมากมักขึ้นอยู่กับการเลือกใช้สารปรุงแต่งอินทรีย์ของเคลร์ การศึกษาครั้งนี้ใช้การให้ความร้อนแบบธรรมดา กับสารประกอบนาโนที่ได้ซึ่งจะให้ผล exfoliated ถ้าใช้ bilayer arrangement และจะให้ผล intercalated ถ้าใช้ paraffinic monolayer arrangement การให้ความร้อนจะสามารถทำให้เปลี่ยนโครงสร้าง intercalated ไปเป็น exfoliated ซึ่งแสดงถึงแรงยึดเหนี่ยวที่มีของ OPS และพื้นผิวของเคลร์ ซึ่งตรวจพบได้จากลักษณะแบนราบของโมดูลัสในสมบัติ Rheology ซึ่งถ้าให้ความร้อน OPS และเคลร์จะเคลื่อนที่เข้าหากันและทำให้เกิดการเคลื่อนไหวของโมเลกุลซึ่งทำให้การจัดเรียงตัวของเคลร์เลื่อนตัวและทำให้เกิดโครงสร้างแบบ exfoliation

M.Giordano et.al. [41] ได้ประดิษฐ์ optoelectronic sensor ที่สามารถวัดสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กได้ในสารละลายโดยใช้ sPS ที่มีสมบัติผลึกระดับนาโนที่สามารถดูดซับสารอินทรีย์ประเภทคลอโรนและอโรมาติกได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าเคลือบไว้บนปลายของสายนำแสงใยแก้ว และตรวจวัดการหักเหแสงในขณะที่ถูกจุ่มอยู่ในน้ำ เพื่อวัดความเข้มข้นสาร chloroform และ toluene ที่มีปริมาณเจือปนอยู่ในระดับล้านส่วน (ppm) การทำงานของเครื่องวัดความหักเหแสงนี้เทียบได้กับเครื่องมือตรวจวัดที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน (classical resonant quartz-crystal microbalance sensor, QCM) ที่ใช้พอลิเมอร์ชนิดเดียวกันเป็นส่วนประกอบ

C.Wang et.al. [42] ศึกษาความเข้ากันได้ของ sPS และ aPS ในส่วนของการกระเจิงแสงและการเติบโตของผลึก โดยใช้ DPLS (depolarized light scattering), กล้องจุลทรรศน์แสงโพลาไรซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน มวลโมเลกุลของ aPS ที่ใช้มีสองขนาด คือ 100,000 (aPS(H)) และ 4300 (aPS(M)) การผสม aPS จะลดอัตราการเกิดผลึกและความเร็วในการเกิดผลึกโดยรวม ซึ่งการใส่ aPS(M) จะให้ผลที่ชัดเจนกว่าคือสามารถลดอุณหภูมิการเกิดผลึก การเกิดผลึกแบบผกผันโดยตรงสามารถตรวจพบได้ในช่วงอุณหภูมิ 240-269°C ของการผสม aPS(H) และจะให้โครงสร้างแบบเส้นใยซ้อนไปมาซึ่งสามารถตรวจพบโดย SEM แต่ในขณะที่การผสม aPS(M) ในปริมาณมากจะได้รับการเกิดผลึกแบบไม่แปรผันโดยตรงที่ low supercooling และให้โครงสร้างแบบ interspherulitic เมื่อใช้ทฤษฎีของ Lauritzen-Hoffman พลังงานพื้นผิวในการขาดตัวของ sPS ที่คำนวณจาก DPLS (15.1 erg/cm^2) และ POM (12.6 erg/cm^2) จะให้ผลที่สอดคล้องกัน ส่วนพลังงานผลึกในแนวราบของการเติม aPS จะไม่ขึ้นกับมวลโมเลกุล aPS ที่ใช้คือคงที่อยู่ที่ประมาณ 9.9 erg/cm^2 ซึ่งแสดงถึงการไม่มีพันธะพิเศษระหว่างโมเลกุล aPS และ sPS และนอกเหนือจากนั้นเสมือนกับว่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการเคลื่อนที่ของโมเลกุล sPS จากส่วนที่เป็นอสัณฐานที่เข้ากันได้จะเพิ่มขึ้นในระบบของ aPS(M) เป็นไปได้ที่จะเกิดขึ้นเนื่องจากต้องการพลังงานในการแยก aPS และ sPS

C.Wang et.al. [43] ได้ศึกษาถึงการเข้ากันได้ของ sPS และ aPS ในแง่ของการจัดเรียงตัวของชั้นผลึกและการแยกตัวออกจากกันเมื่อมีความเข้มข้นต่างๆ มวลโมเลกุล sPS อยู่ที่ 200,000 และมวลโมเลกุล aPS อยู่ที่ 100,000 โดยใช้ SAXS (Small angle X-ray scattering) และ TEM (Transmission electron microscopy) การศึกษานี้ได้ผสมพอลิเมอร์ทั้งสองที่อัตราส่วนต่างๆ และทำการอบที่อุณหภูมิ 250°C เพื่อให้เกิดผลึกที่อุณหภูมินี้ เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองมีความหนาแน่นใกล้เคียงกันการหักเหแสง X-ray ที่อุณหภูมิห้องจึงเป็นไปได้ยากจึงได้ดำเนินการทดลองที่ 150°C เพิ่มขึ้นเพื่อให้วัดขนาด lamellar ได้แม่นยำยิ่งขึ้น การวิเคราะห์ข้อมูลใช้สมการของ Debye-Bueche และได้ทำการลบการกระเจิงแสงที่ไม่เกี่ยวข้องออกเพื่อวิเคราะห์การหักเหแสงจาก lamellar แต่เพียงอย่างเดียว ค่าคงที่ต่างๆคำนวณมาจากการหักเหแสงในมิติเดียวและผลที่ได้สอดคล้องกับ TEM ซึ่งแสดงให้เห็นถึงกลุ่มของ aPS ที่กระจายอยู่ทั่วผลึกของ sPS ทำให้เกิดโครงร่างเส้นใยที่แยกออกจากกัน