

**ONE STEP SYNTHESIS OF LIQUID CRYSTALLINE COPOLYMER  
DIRECTLY FROM SILICA, CATECHOL AND 4-TERT-CATECHOL**

Ms. Narumon Phongpisitsakun

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

1997

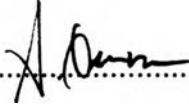
ISBN 974-636-128-7

I 1768433x

**Thesis Title** : One Step Synthesis of Liquid Crystalline Polymer  
Directly from SiO<sub>2</sub>, Catechol, and t-Butyl-Catechol  
**By** : Ms. Narumon Phongpisitsakun  
**Program** : Polymer Science  
**Thesis Advisors** : Assoc.Prof. Richard M. Laine  
Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit

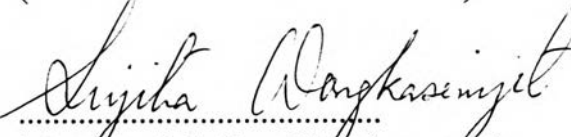
---


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

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

**Thesis Committee**

  
.....  
( Assoc.Prof. Richard M. Laine )

  
.....  
( Asst.Prof. Sujitra Wongkasemjit )

  
.....  
( Dr.Nantaya Yanumet )

## บทคัดย่อ

นฤมล พงศ์พิศิษฏ์สกุล : การสังเคราะห์โคโพลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติเป็นผลึกเหลวจาก ซิลิกา, แคทเชคอล และ 4-เทอร์เชียรี-แคทเชคอล (One Step Synthesis of Liquid Crystalline Copolymer Directly from Silica, Catechol and 4-tert-butylcatechol) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ริชาร์ด เอ็ม เลน (ASSOC. PROF. RICHARD M. LAINE) และ ผศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 66 หน้า ISBN 974-636-128-7

กระบวนการ OOPS (oxide one pot synthesis) สามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบอนินทรีย์ชนิดใหม่ ซึ่งอาจมีการพัฒนา เพื่อให้เกิดประโยชน์ทางอุตสาหกรรมในอนาคต จากการศึกษาที่สารตั้งต้นสามารถหาได้ง่าย และมีราคาต่ำทำให้มันเป็นวัสดุที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็นวัตถุดิบเริ่มต้น สารโพลิเมอร์ร่วมที่เป็นสารประกอบซิลิกอน ระหว่างแคทเชคอล และ เทอร์เชียรี-แคทเชคอล สามารถถูกเตรียมขึ้นมาได้โดยขั้นตอนเดียว โดยใช้ไตรเอทิลอินเดตระมินซึ่งเป็นด่างอินทรีย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ในรูปของผงละเอียดสีเหลืองอ่อนไปวิเคราะห์โดยเทคนิคทางเคมีวิเคราะห์ซึ่งได้แก่ การวิเคราะห์ทางด้านความร้อน, FTIR, EI<sup>+</sup>-MS, XRD, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- และ <sup>29</sup>Si-NMR อัตราส่วนของวัตถุดิบเริ่มต้น ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา มีการแปรผันเพื่อศึกษาคุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น อัตราส่วนโมลระหว่างซิลิกา:แคทเชคอล:เทอร์เชียรี-แคทเชคอล เป็น 1:2-X:X โดยที่ X แปรผันตั้งแต่ 0.1 ถึง 2.0 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ศึกษาเริ่มตั้งแต่ 1 ถึง 9 ชั่วโมง และเปอร์เซ็นต์โมลของตัวเร่งปฏิกิริยาหรือไตรเอทิลอินเดตระมินได้ทำการศึกษาที่ 16.67, 33.33, 50, 66.67, 83.33 และ 100 โมลเปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับซิลิกา ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปทำการเปรียบเทียบ

**ABSTRACT**

## 952010 : POLYMER SCI. PROGRAM

KEY WORD : INORGANIC COPOLYMER/ TETRACOORDINATED  
SILICON COMPOUND/ OOPS PROCESS

NARUMON PHONGPISITSAKUN : THESIS TITLE -ONE STEP  
SYNTHESIS OF NOVEL COPOLYMER DIRECTLY FROM  
SILICA, CATECHOL AND 4-TERT-BUTYLCATECHOL.

THESIS ADVISORS : PROF. RICHARD M. LAINE AND ASST.  
PROF. SUJITRA WONGKASEMJIT 66 pp. ISBN 974-636-128-7

OOPS (Oxide One Pot Synthesis) process offers a ready synthesis of a novel inorganic compound which might be improved for industrial use in the future. The wide availability and the modest cost of silica make it attractive as one of the feedstocks. The silicon containing copolymer of catechol and 4-*tert*-butylcatechol can be prepared in one step using triethylenetetramine (TETA) as the catalyst in ethylene glycol (EG) solvent. The product, obtained as fine light yellowish powder, is characterized by thermal analyses, FTIR, EI<sup>+</sup>-MS, XRD, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- and <sup>29</sup>Si-NMR. The mole ratio of raw materials, the reaction time and the mole percentage of catalyst are varied to study the characteristic differences of the products. The mole ratio of SiO<sub>2</sub>:catechol:4-*tert*-butylcatechol is fixed at 1:2-X:X, where X is varied from 0.1 to 2.0. The reaction times are in the range of 1 to 9 hours, and the mole percentage of TETA is varied at 16.67, 33.33, 50, 66.67, 83.33 and 100 mole% of silica. The results of the product characteristics are compared.

## ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to gratefully thank all the professors who have giving their invaluable knowledge at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. She is very much obliged to the Eternal Petrochemical Company Ltd. for their graciousness in providing her full financial support which enabled her to attend this master degree program.

She would like to express her deep appreciation to Prof. Richard M. Laine, her advisor, who brought about and guided this thesis. She wholeheartedly thanks her coadvisor, Asst. Prof. Dr. Sujitra Wongkasemjit, who gave her total support, intensive recommendations, constructive criticism, suggestions and proof-reading of this manuscript. She would also like to thank Ms. Jiraporn Rangsitphol for her good advice and all the staff at the Petroleum and Petrochemical College for their help in using the research facilities.

Above all, she gives her sincere thanks to her beloved family and all friends who gave her their love, understanding and encouragement.

## TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
<b>I INTRODUCTION</b>	
1.1 Background	1
1.2 Objectives	10
<b>II EXPERIMENTAL INVESTIGATION</b>	
2.1 General Procedures	11
2.2 Analytical Characterization	12
2.2.1 Spectroscopic Characterization	12
2.2.2 X-Ray Diffraction	13
2.2.3 Thermal Analysis	13
2.3 Experiments	14
2.3.1 Synthesis of LC copolymer from silica, catechol and 4- <i>tert</i> -butylcatechol	14
2.3.2 Variation of catechol and 4- <i>tert</i> -butylcatechol mole ratio	14

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.3.3 Variation of reaction time	15
2.3.4 Variation of TETA	15
<b>III RESULTS AND DISCUSSION</b>	
3.1 Synthesis	16
3.2 Characterization	22
3.2.1 Mass Spectroscopy	22
3.2.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy	26
3.2.3 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	40
3.2.4 X-Ray Diffraction	45
3.2.5 Differential Scanning Calorimetry	52
3.2.6 Thermogravimetric Analysis	57
<b>IV CONCLUSIONS</b>	<b>63</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>64</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>66</b>

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	The weight gain of the product for each mole ratio at 5-hour reaction time	18
3.2	The weight gain of the product for each mole ratio at 4-hour reaction time	19
3.3	The weight gain of the product for each mole ratio at 3-hour reaction time	20
3.4	The weight gain of the product at mole ratio of 1.2:0.8, CAT: <i>t</i> -BUT, 5-hour reaction time for each mole% TETA	21
3.5	The weight gain of the product at mole ratio of 1.2:0.8, CAT: <i>t</i> -BUT, with 100 mole% TETA for each reaction time	21
3.6	The proposed structures of the product fragments	24
3.7	The peak assignments of absorption of functional groups in the product	38



## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Bis(1,2-dioxyphenyl)silane	7
3.1 Mass spectrum of the 1.2:0.8 mole ratio of CAT: <i>t</i> -BUT at 5-hour reaction time	23
3.2 The amount proportion of <i>m/z</i> 285 and <i>m/z</i> 244 and of <i>m/z</i> 341 and <i>m/z</i> 244 at 3-hour reaction time products	27
3.3 The amount proportion of <i>m/z</i> 285 and <i>m/z</i> 244 and of <i>m/z</i> 341 and <i>m/z</i> 244 at 4-hour reaction time products	27
3.4 The amount proportion of <i>m/z</i> 285 and <i>m/z</i> 244 and of <i>m/z</i> 341 and <i>m/z</i> 244 at 5-hour reaction time products	28
3.5 FTIR spectrum of the synthesized product	28
3.6a FTIR spectrum of the product at the mole ratio of CAT: <i>t</i> -BUT = 1.9:0.1	29
3.6b FTIR spectrum of the product at the mole ratio of CAT: <i>t</i> -BUT = 1.5:0.5	29
3.6c FTIR spectrum of the product at the mole ratio of CAT: <i>t</i> -BUT = 1.0:1.0	30
3.6d FTIR spectrum of the product at the mole ratio of CAT: <i>t</i> -BUT = 0.5:1.5	30
3.6e FTIR spectrum of the product at the mole ratio of CAT: <i>t</i> -BUT = 0.0:2.0	31
3.7a FTIR spectrum of the product at 1-h reaction time	31
3.7b FTIR spectrum of the product at 2-h reaction time	32
3.7c FTIR spectrum of the product at 3-h reaction time	32

FIGURE	PAGE
3.7d FTIR spectrum of the product at 4-h reaction time	33
3.7e FTIR spectrum of the product at 5-h reaction time	33
3.7f FTIR spectrum of the product at 7-h reaction time	34
3.7g FTIR spectrum of the product at 9-h reaction time	34
3.8a FTIR spectrum of the product at 16.67% TETA	35
3.8b FTIR spectrum of the product at 33.33% TETA	35
3.8c FTIR spectrum of the product at 50% TETA	36
3.8d FTIR spectrum of the product at 66.68% TETA	36
3.8e FTIR spectrum of the product at 83.33% TETA	37
3.8f FTIR spectrum of the product at 100% TETA	37
3.9 The height ratio of the peak at $2958\text{ cm}^{-1}$ and at $1500\text{ cm}^{-1}$	40
3.10 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of <i>t</i> -butylcatechol	41
3.11 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of catechol	41
3.12 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of a synthesized product	42
3.13 $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of a synthesized product	44
3.14 $^{29}\text{Si-NMR}$ spectrum of a synthesized product	45
3.15 XRD pattern of starting material, silica	46
3.16 XRD pattern of synthesized product	46
3.17 XRD pattern of some mole ratio variation products	48
3.18a XRD pattern of reaction time variation products	49
3.18b XRD pattern of reaction time variation products	50
3.19 XRD pattern of TETA variation products	51
3.20 DSC profiles of some mole ratio variation products	54
3.21 DSC profiles of some mole ratio variation products	54
3.22 DSC profiles of some mole ratio variation products	55
3.23 DSC profiles of reaction time variation products	55

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
3.24 DSC profiles of some reaction time variation products	56
3.25 DSC profiles of some %TETA variation products	56
3.26 DSC profiles of some %TETA variation products	57
3.27 TGA profiles of some mole ratio variation products	59
3.28 TGA profiles of some mole ratio variation products	59
3.29 Percent ceramic yield of some mole ratio variation products	60
3.30 TGA profiles of reaction time variation products	60
3.31 Percent ceramic yield of reaction time variation products	61
3.32 TGA profiles of %TETA variation products	61
3.33 Percent ceramic yield of %TETA variation products	62