

ผลของผลักเหตุนิดเทอร์โน่ทรีปิกที่มีต่อสมบัติของพอลิคาร์บอเนต



นางสาวอัญชนา ชื่นเชาวกิจ

สถาบันวิทยบริการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-639-684-6

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALS ON PROPERTIES OF
POLYCARBONATES

Miss Aunchana Chuenchaokit

A thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-639-684-6

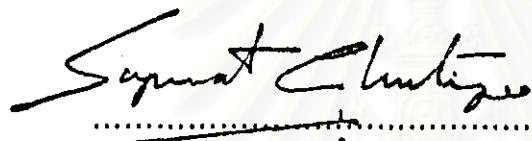
Thesis Title Effects of Thermotropic Liquid Crystals on Properties of
Polycarbonates

By Miss Aunchana Chuenchaokit

Department Chemical Engineering

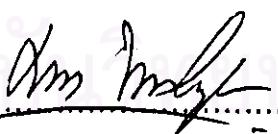
Thesis Advisor M. L. Supakanok Thongyai, Ph.D.

Accepted by the Graduated School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.


.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M. D.)

Thesis Committee


.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichchakoon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(M. L. Supakanok Thongyai, Ph.D.)


.....Member
(Siriporn Damrongsukkul, Ph.D.)

โดยผู้เขียนขอถวายเป็นที่ระลึกแด่อาจารย์พิพันธ์ ภานุในครุณสืบเชี่ยวนี้เพียงแห่งเดียว

ข้อมูลงานวิจัย : ผลของผลึกเหลวชนิดเทอร์โมไทริกที่มีต่อสมบัติของ
พอลิคาร์บอเนต (EFFECTS OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALS ON
PROPERTIES OF POLYCARBONATES.) อ.ที่ปรึกษา : ดร.มล.ศุภกานก
หนอกในญี่ปุ่น 120 หน้า ISBN 974-639-684-6

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติของพอลิคาร์บอเนต (PC) ที่ผสมกับผลึกเหลวมวลไม่เลกลต้านกับคุณภาพของ cyclohexyl-biphenylcyclohexanes คือ CBC33 และ CBC53 ในช่วงที่มีผลึกเหลวมวลไม่เลกลต้านกับปริมาณน้อย ของผสมจะถูกเตรียมขึ้นโดยวิธีการผสมแบบหลอม (melt mixing) ที่ความร้อนขึ้นต่างกัน 3 ค่า (0.25, 0.5 และ 1 เปอร์เซ็นต์) ทำการวัดค่าความหนืดของพอลิคาร์บอเนตและของผสมที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส สมบัติแรงดึงจะถูกวัดโดยใช้เครื่องทดสอบแรงดึง และอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) จะถูกวัดโดย Differential Scanning Calorimeter (DSC) ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่า การเติมผลึกเหลวมวลไม่เลกลต้างไปเพียง 1 เปอร์เซ็นต์ จะช่วยลดความหนืดของพอลิคาร์บอเนตลงได้ประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้สมบัติแรงดึงของของผสมก็ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากพอลิคาร์บอเนตมากนัก กราฟที่ได้จาก DSC ยังแสดงให้เห็นถึงการลดลงของอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วด้วย ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ผลึกเหลวมวลไม่เลกลต้านกนิดเทอร์โมไทริกเป็นสารเติมหล่อจ่าย (plasticizer) ของพอลิคาร์บอเนต

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....ศึกษาธรรมเนียม.....
สาขาวิชา.....ศึกษาธรรมเนียม.....
ปีการศึกษา.....2544.....

ลายมือชื่อนักศึกษา.....นาย ปั้น พ่วง คำ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

พิมพ์ด้วยน้ำหมึกด้วยวิทยาโน้มน้าวในธรรมศึกษาที่เพียงพอเท่านั้น

**C816976 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: LOW MOLAR MASS LIQUID CRYSTAL / POLY(BISPHENOL-A-CARBONATE) / BLEND / VISCOSITY

AUNCHANA CHUENCHAOKIT : EFFECTS OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTALS ON PROPERTIES OF POLYCARBONATES. THESIS ADVISOR: M. L. SUPAKANOK THONGYAI, Ph.D. 120 pp. ISBN 974-639-684-6

The properties of the blend systems of poly(bisphenol-A-carbonates)(PC) with two low molar mass thermotropic liquid crystals in cyclohexyl-biphenylcyclohexanes group (CBC33 and CBC53) at low concentration range of low molar mass liquid crystals were studied in this work. The blends were prepared by melt mixing at 3 different concentrations (0.25, 0.5 and 1 percent of liquid crystals). The shear viscosities of pure PC and their blends were investigated using a capillary rheometer and the glass transition temperatures were measured by Differential Scanning Calorimeter (DSC). Experimental results showed that the viscosity of the blends with only small weight fraction (1 percent) of low molar mass liquid crystals is about 90 percent lower than that of the pure polycarbonates. DSC thermograms also show the decreasing in the glass transition temperatures of PC. This indicates that low molar mass thermotropic liquid crystals can act as plasticizers for PC.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมศาสตร์

ลายมือชื่อนิสิต อังษุรดา รุ่งเรือง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา พญ พชร. พูลสวัสดิ์

ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -

ACKNOWLEDGEMENTS



This research is completed with the aid and support of many people. The author would like to express her deepest gratitude to Dr. M. L. Supakanok Thongyai, her advisor, for his continuous guidance, enormous number of invaluable discussions, helpful suggestions and warm encouragement. She is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon and Dr. Siriporn Damrongsukkul for serving as the chairman and the member of the thesis committee, respectively, whose comments are especially helpful.

Sincere thanks are made to Mr. Auychai Bumrungchookiate for his valuable suggestions and to all the member of Chemical Engineering Department of Rajamangala Institute of Technology.

National Science and Technology Development Agency have supported this research. The author would like to express her deep appreciation herein.

Thanks for all her friends and all people at the Polymer Research Laboratory, Department of Chemical Engineering, for their assistance.

Finally, the author would like to dedicate this thesis to her parents and her brother, who generously supported, given all their precious love and encouraged her through the years spent on this study.

CONTENTS

| | PAGE |
|-----------------------------------|------------|
| ABSTRACT (IN THAI)..... | iv |
| ABSTRACT (IN ENGLISH)..... | v |
| ACKNOWLEDGEMENTS..... | vi |
| CONTENTS..... | vii |
| LIST OF TABLES..... | x |
| LIST OF FIGURES..... | xii |

CHAPTER

| | |
|--|-----------|
| I INTRODUCTION..... | 1 |
| 1.1 General Introduction..... | 1 |
| 1.2 The Objective of the Present Study..... | 4 |
| 1.3 The Scope of the Present Study..... | 4 |
| II LITERATURE REVIEW..... | 5 |
| III THEORY..... | 13 |
| 3.1 Poly(bisphenol A carbonate), PC..... | 13 |
| 3.1.1 Structure and Properties..... | 14 |
| 3.1.2 Processing Characteristics..... | 16 |
| 3.1.3 Applications..... | 16 |
| 3.2 Liquid Crystal..... | 18 |
| 3.2.1 The nature of liquid crystal..... | 18 |
| 3.2.2 Structure of liquid crystals..... | 21 |
| 3.2.3 Mesophasic transition temperature..... | 26 |
| 3.2.4 Physical properties..... | 28 |

CONTENTS (continued)

| | PAGE |
|--|------|
| 3.2.5 Practical uses of liquid crystal..... | 29 |
| 3.2.6 Liquid crystal polymer..... | 31 |
| 3.3 Rheology..... | 33 |
| 3.3.1 Rheological behavior..... | 33 |
| 3.3.2 Viscous flow..... | 35 |
| 3.3.3 Capillary rheometry..... | 38 |
| 3.3.4 Dilute solution viscosity..... | 43 |
| IV EXPERIMENT..... | 45 |
| 4.1 Materials..... | 45 |
| 4.1.1 Poly(bisphenol A carbonate), PC..... | 45 |
| 4.1.2 Liquid Crystals..... | 46 |
| 4.1.2.1 CBC33..... | 46 |
| 4.1.2.2 CBC53..... | 47 |
| 4.2 Equipments..... | 49 |
| 4.2.1 Digital Hot Plate Stirrer..... | 49 |
| 4.2.2 Hot Press..... | 49 |
| 4.2.3 Capillary Rheometer..... | 49 |
| 4.2.4 Tensile Testing Machine..... | 50 |
| 4.2.5 Differential Scanning Calorimeter (DSC)..... | 51 |
| 4.2.6 Cannon Fenske Viscometer..... | 51 |
| 4.3 Mixing and sample preparation..... | 52 |
| 4.3.1 Mixing for measuring melt viscosity..... | 52 |
| 4.3.2 Tensile specimen preparation..... | 53 |
| 4.4 Method of Determination..... | 54 |
| 4.4.1 Melt viscosities..... | 54 |

CONTENTS (continued)

| | PAGE |
|---|------------|
| 4.4.2 Tensile properties..... | 55 |
| 4.4.3 Glass transition temperatures..... | 55 |
| 4.4.4 Viscosity Average Molecular weight..... | 55 |
| V RESULTS & DISCUSSIONS..... | 57 |
| 5.1 Viscosity..... | 60 |
| 5.1.1 Pure Poly(bisphenol A carbonate)..... | 60 |
| 5.1.2 Effects of CBC33 on Poly(bisphenol A carbonate)..... | 62 |
| 5.1.3 Effects of CBC53 on Poly(bisphenol A carbonate)..... | 69 |
| 5.1.4 Comparison of viscosities with various liquid crystals..... | 75 |
| 5.2 Tensile Properties..... | 81 |
| 5.2.1 Effects of liquid crystals on tensile strength..... | 82 |
| 5.2.2 Effects of liquid crystals on extension..... | 83 |
| 5.2.3 Effects of liquid crystals on modulus of elasticity..... | 83 |
| 5.2.4 Effects of liquid crystals on work done..... | 84 |
| 5.3 Thermal property..... | 89 |
| 5.3.1 Glass transition temperature of blends with CBC33..... | 89 |
| 5.3.2 Glass transition temperature of blends with CBC53..... | 90 |
| 5.4 Comparison of the effects of CBC33 and CBC53 on PC..... | 92 |
| V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS..... | 100 |
| 6.1 Conclusions..... | 100 |
| 6.2 Recommendations for further studies..... | 102 |
| REFERENCES..... | 103 |
| APPENDIX..... | 108 |
| VITA..... | 120 |

LIST OF TABLES

| TABLE | PAGE |
|--|------|
| 3-1 The example of mesogens..... | 19 |
| 3-2 Nomenclature of Solution viscosity..... | 43 |
| 4-1 Properties of CBC33..... | 47 |
| 4-2 Properties of CBC53..... | 48 |
| 4-3 Properties of HP35 and HP5N..... | 48 |
| 5-1 Comparison of shear viscosities of pure polymer..... | 61 |
| 5-2 Comparison of blend of Bayer and LC at 0.5% composition..... | 77 |
| 5-3 Tensile properties of Bayer and blends with CBC33..... | 82 |
| 5-4 Tensile properties of Bayer and blends with CBC53..... | 82 |
| 5-5 The Glass transition temperatures of pure polycarbonates and blends of CBC33 detected by DSC at each weight percent of CBC33..... | 89 |
| 5-6 The Glass transition temperatures of pure polycarbonates and blends of CBC53 detected by DSC at each weight percent of CBC53..... | 91 |
| 5-7 Comparison of the viscosities of blends of PCM7 with CBC33 and CBC53 at 1% by weight..... | 93 |
| 5-8 Comparison of the viscosities of blends of PCM10 with CBC33 and CBC53 at 1% by weight..... | 93 |
| 5-9 Comparison of the viscosities of blends of PCM12 with CBC33 and CBC53 at 1% by weight..... | 94 |
| 5-10 Comparison of the viscosities of blends of Bayer with CBC33 and CBC53 at 1% by weight..... | 94 |
| A-1 Comparison of shear viscosities of pure polymer..... | 108 |
| A-2 Viscosities of the blends of Bayer+CBC33..... | 109 |

LIST OF TABLES (continued)

| TABLE | PAGE |
|--|------|
| A-3 Viscosities of the blends of Bayer+CBC53..... | 109 |
| A-4 Viscosities of the blends of PCM12+CBC33..... | 110 |
| A-5 Viscosities of the blends of PCM12+CBC53..... | 110 |
| A-6 Viscosities of the blends of PCM10+CBC33..... | 111 |
| A-7 Viscosities of the blends of PCM10+CBC53..... | 111 |
| A-8 Viscosities of the blends of PCM7+CBC33..... | 112 |
| A-9 Viscosities of the blends of PCM7+CBC53..... | 112 |
| A-10 Comparison of the blends of Bayer and LC at 0.5% composition..... | 113 |
| A-11 Viscosity average molecular weight of polycarbonates..... | 114 |
| A-12 Tensile properties of pure Bayer..... | 115 |
| A-13 Tensile properties of Bayer+CBC33 at 0.25%CBC33..... | 116 |
| A-14 Tensile properties of Bayer+CBC33 at 0.5%CBC33..... | 117 |
| A-15 Tensile properties of Bayer+CBC53 at 0.25%CBC53..... | 118 |
| A-16 Tensile properties of Bayer+CBC53 at 0.5%CBC53..... | 119 |

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

| FIGURE | PAGE |
|--|------|
| 2-1 Viscosity versus LCP content at fixed shear rates. T = 260 °C..... | 11 |
| 2-2 Viscosity versus LCP content at fixed shear rates. T = 290 °C..... | 12 |
| 3-1 The general chemical structure of polycarbonate..... | 13 |
| 3-2 Nematic Structure..... | 22 |
| 3-3 Smectic Structure..... | 24 |
| 3-4 Cholesteric Structure..... | 25 |
| 3-5 Viscosity of Newtonian fluid as a function of shear rate..... | 36 |
| 3-6 Viscosity of non-Newtonian fluid as a function of shear rate..... | 37 |
| 3-7 Capillary Rheometer..... | 39 |
| 3-8 The Bagley correction for capillary rheometers..... | 42 |
| 4-1 The structure of poly(bisphenol A carbonate)..... | 46 |
| 4-2 The structure of CBC33..... | 47 |
| 4-3 The structure of CBC53..... | 47 |
| 4-4 Tensile Testing Machine..... | 50 |
| 4-5 Schematic representation of DSC. (S and R denote a sample and a reference) | 51 |
| 5-1 Chemical structure of CBC33..... | 58 |
| 5-2 Chemical structure of CBC53..... | 59 |
| 5-3 Comparison of viscosity of pure poly(bisphenol A carbonate)..... | 63 |
| 5-4 Shear viscosities of PCM7 and blends of CBC33 at 0.25,0.5,1%wt..... | 65 |