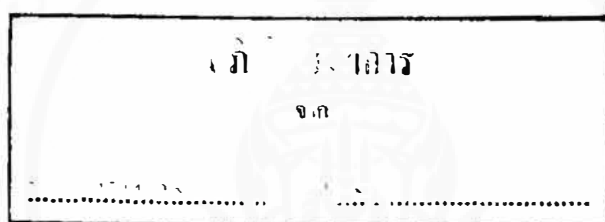




10 MAR 1995

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND STUDY OF SOME
PHYSICAL PROPERTIES OF PHOTOCROSSLINKED
LIQUID CRYSTALLINE ELASTOMERS

RENUKA SINSERMSUKSAKUL



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
(POLYMER SCIENCE)

IN
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY

1994

30589

ชื่อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์ วิเคราะห์ และศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ของยางผลึกเหลว
ซึ่งเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยแสง

ผู้วิจัย เรณูภา สิ้นเสริมสุขสกุล

ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

เสาวรภย์ บัวเล็ก Dr. rer. nat

อรพินท์ เผ่าวิบูล Dr. rer. nat

ปราณี ภิญโญชีพ Doctorat de l'Universite'du Maine

วันที่สำเร็จการศึกษา 27 ธันวาคม พ.ศ.2537

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์พอลิไซลอคเซนที่มีผลึกเหลวเป็นโครงสร้างสาขา ซึ่งสามารถเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยแสง และศึกษาพฤติกรรมทางสถานะของสาร ในขั้นแรกของงานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์และวิเคราะห์ผลึกเหลวโมเลกุลเล็กที่มีหมู่ซินนามेट (cinnamate group) เป็นส่วนประกอบโดยแปรความยาวของกลุ่มต่อ (spacer) และ ชนิดของกลุ่มเอสเทอร์ที่ปลาย (terminal group) การศึกษาสถานะของสารทำโดยใช้เทคนิคทาง DSC และกล้องจุลทรรศน์ จากการทดลองพบว่ากรดซินนามิกที่มีความยาวของกลุ่มต่อต่างกัน (4-(alkenyloxy) cinnamic acid) ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) จะแสดงช่วงผลึกเหลวกว้าง จุดหลอมเหลว (T_m) และจุดที่เป็นของเหลวใส (T_c) จะมีค่าต่ำในกรณีที่มีความยาวของกลุ่มต่อมาก ขณะที่ผลึกเหลวโมเลกุลเล็กที่เป็นเอสเทอร์ของซินนามेटแสดงสถานะผลึกเหลวในช่วงแคบเมื่อกลุ่มต่อมีความยาวมากขึ้น ผลึกเหลวที่สังเคราะห์จำนวน 4 ตัวจะแสดงสถานะนีมาติก (nematic) มีเพียงสารที่มีกลุ่มไครัล (chiral) เท่านั้นที่แสดงสถานะสเมคติก (smectic) และ คลอสเทอริก (cholesteric)

ในขั้นที่ 2 เป็นการสังเคราะห์พอลิไซลอคเซนที่มีผลึกเหลวเป็นโครงสร้างสาขา โดยใช้ปฏิกิริยาไฮโดรซิลเลชัน (hydrosilation) ระหว่างพอลิไซลอคเซนกับผลึกเหลวที่สังเคราะห์ในขั้นแรกที่มีความยาวและกลุ่มแทนที่ต่างกันซึ่งใช้แพลตตินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาการเปลี่ยนสถานะของสารโดยการวัด DSC พบแต่เพียงกลาสทรานซิชัน (glass transition) เท่านั้น สำหรับพอลิเมอร์ที่มีกลุ่มแทนที่ที่ปลายเหมือนกันพบว่า สารที่มีความยาวของกลุ่มต่อมากจะมีค่า T_g

ลดลง และค่า T_c เพิ่มขึ้นดังนั้นจึงมีช่วงที่แสดงผลึกเหลวกว้างขึ้น ส่วนกรณีที่มีพอลิเมอร์มีความยาวของกลุ่มต่อเท่ากัน จากการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มไครล์จะมีค่า T_g สูงขึ้น และมีช่วงที่เป็นผลึกเหลวกว้างขึ้นเนื่องจากกลุ่มแทนที่มีโครงสร้างแข็ง (rigid) และมีค่าโพลาไรเซชัน (polarization) สูง

ส่วนที่ 3 เป็นการศึกษาปฏิกิริยาของแสงต่อแผ่นฟิล์มพอลิไซลอคเซนที่มีผลึกเหลวในโครงสร้างสาขาซึ่งใช้หลอดเมอคิวรี (mercury lamp) ในการฉายแสง โดยอาศัยเทคนิคทางอัลตราไวโอเล็ตสเปกโตรสโคปี (UV spectroscopy) และอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (IR spectroscopy) จากการทดลองพบว่าพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหมู่เมทธิลีนจำนวน 3 หน่วย และ 6 หน่วย จะเกิดผลผลิตจากปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลโดยเกิด (2+2) cycloaddition และ ผลผลิตจากปฏิกิริยาข้างเคียง photo-Fries rearrangement ซึ่งอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลมีค่าใกล้เคียงกัน ในขณะที่ปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยแสงของพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยกลุ่มเบนซีน 3 กลุ่ม และกลุ่มไครล์ในโมเลกุล จะเกิดได้ยาก ทั้งในสถานะผลึกเหลวและของเหลวใส

Thesis Title Synthesis, Characterization and Study of Some
Physical Properties of Photocrosslinked Liquid
Crystalline Elastomers
Name Renuka Sinsermsuksakul
Degree Master of Science (Polymer Science)
Thesis Supervisory Committee
Sauvarop Bualek Dr.rer.nat.
Orapin Phaovibul Dr.rer.nat.
Pranee Phinyocheep Doctorat de l'Universite'du Maine
Date of Graduation 27 December B.E.2537 (1994)

ABSTRACT

The photocrosslinkable side chain liquid crystalline polysiloxanes were synthesized and their phase behaviours were studied.

In the first part, low molecular weight liquid crystals containing cinnamate group with different spacer lengths and terminal groups were synthesized and characterized. Phase transitions of all compounds were determined by DSC and optical microscopy. It was found that the intermediate compounds, 4-(alkenyloxy)cinnamic acid, with longer spacer length gave the broader mesophase range and lower melting and clearing points. On the other hand, in the case of low molecular weight liquid crystals, esters of cinnamic acid, the longer flexible spacer gave rise to the shorter mesophase range. Four synthesized mesogens showed nematic phase whereas only one compound containing chiral group showed smectic and cholesteric phases.

In the second part, different side chain liquid crystalline polysiloxanes were synthesized by hydrosilation reaction of polysiloxane with the synthesized mesogens with different spacer lengths and terminal groups obtained in the first part using platinum catalyst. Except the glass transitions, all other phase transitions of polymers could not be seen in the DSC thermograms. For polymers with the same terminal substituent group, T_g of the one containing longer flexible spacer decreased but T_c was increased and therefore the mesophase range became broader. In the case of polymers with equal spacer length, it was found that the higher

rigidity and polarizability of the terminal substituent group in the polymer containing a chiral group showed higher T_g and broader mesophase range.

In the third part, photolysis of side chain liquid crystalline polysiloxane films irradiated with mercury lamp were elucidated by IR and UV spectroscopies. The (2+2) cycloaddition and photo-Fries rearrangement products have been found in polymers containing 3 and 6 methylene units with approximately the same rate of crosslinking. However, photocrosslinking of polymer containing three benzene rings and a chiral group was hardly occurred in the mesophase as well as in the isotropic phase.

