

SOL-GEL PROCESSING OF POLYSILATRANE



Ms. Wissanee Charoenpinijkarn

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

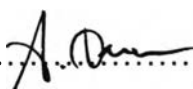
ISBN 974-331-942-5

10 0.0. 2546


I 19338028

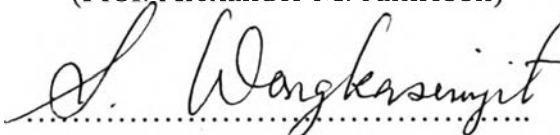
Thesis Title : Sol-Gel Processing of Polysilatrane
By : Ms. Wissanee Charoenpinijkarn
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Professor Alexander M. Jamieson
Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit

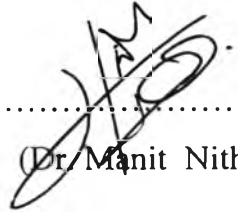
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Mater of Science.

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

Thesis Committee :

..........
(Prof. Alexander M. Jamieson)

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

..........
(Dr. Manit Nithitanakul)

ABSTRACT

##972024 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEY WORDS : Silatrane/ Sol-gel Transition/ Sol-gel Processing/ Ceramic Precursor

Ms. Wissanee Charoenpinijkarn : Sol-gel Processing of Polysilatrane. Thesis Advisors: Prof. Alex M. Jamieson and Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit, 46 pp. ISBN 974-331-942-5

Silatrane complexes are organosilicon compounds, which can be synthesized directly from the reaction of very inexpensive compounds SiO_2 and trialkanolamine. The complexes contain silicon-nitrogen coordinated bonds in their chemical structure are generally hydrolytically stable and have unique physiological properties, as compared with other organosilicon compounds. Silatrane complexes are appropriate to be used as ceramic precursors to process ceramics or glass by the sol-gel chemical processing technique. The processing conditions affect the gelation time. The higher hydrolysis rates result in faster gelation time, measured by cone-and-plate rheometer. Moreover, the surface area of pyrolyzed products are affected by hydrolysis rates and the pyrolysis conditions. Using this technique, the pyrolyzed products, SiO_2 , have a homogeneous microporous structure that results in higher surface area (313-417 m^2/g).

บทคัดย่อ

น.ส. วิศนีย์ เจริญพินิจการ : ชื่อหัวข้อวิทยานิพนธ์ กระบวนการ โซล-เจลของพอลิไซลาเทรน (Sol-Gel Processing of Polysilatrane) อ. ที่ปรึกษา : ศ. ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม. เจมิสัน และ ผศ. ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 46 หน้า ISBN 974-331-942-5

สารประกอบไซลาเทรนเป็นสารประเภทหนึ่งของสารประกอบออร์แกโนซิลิกอน ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้นที่มีราคาไม่แพงคือ ซิลิกาและไตรอัลคาโนลามีน สารประกอบไซลาเทรนประกอบด้วยพันธะซิลิกอนไนโตรเจนโคออร์ดิเนตในโครงสร้างซึ่งทำให้มีความเสถียรต่อการไฮโดรไลสส์และยังทำให้มีคุณสมบัติทางกายภาพที่เป็นเอกลักษณ์ ซึ่งทั้งหมดนี้หาไม่ได้จากสารประกอบออร์แกโนซิลิกอนอื่นๆ ด้วยเหตุนี้สารประกอบไซลาเทรนจึงเหมาะที่จะใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตเซรามิกซ์หรือแก้วโดยวิธีโซล-เจลเทคนิค ในการผลิตด้วยวิธีนี้ สภาวะที่ใช้ในการผลิตมีผลต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดเจล ถ้ามีสภาวะที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดีจะทำให้เกิดเจลได้เร็วขึ้น โดยศึกษาจากเครื่องโคนแอนด์เพลทรีโอมิเตอร์ นอกจากนี้ สภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และในการเผาชิ้นงานก็ยังมีผลต่อพื้นที่ผิวของผลิตภัณฑ์ซิลิกาที่ได้ ด้วยเทคนิคนี้สามารถผลิตแก้วที่มีลักษณะพิเศษโดยมีรูพรุนขนาดเล็กกระจายเป็นเนื้อเดียวกันกับแก้วได้ และทำให้ชิ้นงานที่ได้มีพื้นที่ผิวสูง (313-417 ตารางเมตร ต่อกรัม)

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledge Prof. Alex. M. Jamieson and Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit, her advisors, for several enlighten suggestion, discussions and problem solving. She would like to thank Assoc. Prof. Anuvat Sirivat for guidance with the rheometric measurement.

The author would especially like to thank Dr. Somchai Pengpreecha and his staff for their help in running NMR. She would like to express her sincere appreciation to Mr. Chainoi Charnchaisompob of Natural Metal and Materials Technology Center for GPC Molecular weight determination.

The author is indebted to Union Carbide Co. Ltd, for supporting triethylene tetramine catalyst. Moreover, the author would like to thank her friends and the staffs of the Petroleum and Petrochemical College for their helping and providing facilities during the period when this manuscript was written.

TABLE OF CONTENTS

| | PAGE |
|---|-----------|
| Title Page | i |
| Abstract (in English) | iii |
| Abstract (in Thai) | iv |
| Acknowledgements | v |
| Table of Contents | vi |
| List of Tables | ix |
| List of Figures | x |
| | |
| CHAPTER | |
| I INTRODUCTION | 1 |
| | |
| II LITERATURE SURVEY | 3 |
| | |
| III EXPERIMENTAL | 15 |
| 3.1 General Materials Handling | 15 |
| 3.2 General Instrument/ Characterization Methods | 16 |
| 3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) | 16 |
| 3.2.2 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) | 16 |
| 3.2.3 Gel Permeation Chromatography | 16 |
| 3.2.4 Rheometric Measurement | 16 |
| 3.2.5 Scanning Electron Microscope (SEM) | 17 |
| 3.2.6 BET Surface Area Measurement | 17 |

| CHAPTER | PAGE |
|--|-------------|
| 3.3 Methodology | 17 |
| 3.3.1 Synthesis of Silatrane Complexes | 18 |
| 3.3.1.1 Variation of Vacuum Distillation Time | 18 |
| 3.3.1.2 Variation of Vacuum Distillation Temperature | 18 |
| 3.3.2 Sol-Gel Transition Study of Polysilatrane | 19 |
| 3.3.3 Pyrolysis of Polysilatrane Gel | 19 |
| IV RESULTS AND DISCUSSION | 20 |
| 4.1 Synthesis and Characterization of Silatrane Complexes | 20 |
| 4.1.1 Synthesis | 20 |
| 4.1.2 Characterization | 20 |
| 4.1.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy | 20 |
| 4.1.2.2 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy | 22 |
| 4.1.2.3 Gel Permeation Chromatography | 25 |
| 4.2 Sol-Gel Transition Study of Polysilatrane | 28 |
| 4.2.1 Rheometric Measurement | 28 |
| 4.2.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy | 33 |
| 4.3 Pyrolysis of Polysilatrane Gel | 36 |
| 4.3.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy | 36 |
| 4.3.2 BET Surface Area Measurement | 37 |

| CHAPTER | | PAGE |
|----------------|--|-------------|
| | 4.3.3 Microstructure Study of Pyrolyzed Polysilatrane Gel | 38 |
| V | CONCLUSIONS | 42 |
| | REFERENCES | 43 |
| | CURRICULUM VITAE | 46 |

LIST OF TABLES

| TABLE | | PAGE |
|--------------|--|-------------|
| 4.1 | Assignments of infrared spectra of the products | 21 |
| 4.2 | ^1H - and ^{13}C -NMR chemical shifts of silatrane complexes | 24 |
| 4.3 | Viscoelastic properties at the sol-gel transition of polysilatrane | 32 |
| 4.4 | Surface area of polysilatrane gel pyrolyzed at 800°C | 37 |

LIST OF FIGURES

| FIGURE | | PAGE |
|--------|--|------|
| 2.1 | Schematic structure of silatrane | 10 |
| 2.2 | Schematic representation of microstructure upon gel desiccation : a) Acid-catalyzed b) Base- catalyzed | 13 |
| 4.1 | FT-IR spectra of a) silatrane complexes, b) SiO ₂ | 21 |
| 4.2 | ¹³ C-NMR spectrum of silatrane product | 23 |
| 4.3 | ¹ H-NMR spectrum of silatrane products | 23 |
| 4.4 | Molecular weight determination of silatrane complexes at [TIS]:[SiO ₂] = 2:1, and various vacuum distillation time | 25 |
| 4.5 | The proposed structures of silatrane complexes obtain from using excess TIS | 25 |
| 4.6 | Silatrane complexes obtained at 1:1 [TIS]:[SiO ₂] and various vacuum distillation temperature | 26 |
| 4.7 | The proposed structures of silatrane complexes using 1:1 ratio of [TIS]:[SiO ₂] | 27 |
| 4.8 | Multi-frequency plot of tanδ vs. gelling time of 150% w/v silatrane complexes hydrolyzed in water at T = 40°C | 28 |
| 4.9 | The relationship of log G' and log G'' vs. log frequency of 150% w/v silatrane complexes hydrolyzed in water at T = 40°C | 29 |
| 4.10 | The plot of power-law exponent n' and n'' vs. gelling time of 150 % w/v silatrane complexes hydrolyzed in water at T = 40°C | 30 |

| FIGURE | PAGE |
|--------|------|
| 4.11 | 31 |
| 4.12 | 33 |
| 4.13 | 35 |
| 4.14 | 36 |
| 4.15 | 38 |
| 4.16 | 39 |
| 4.17. | 40 |