การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะและพอลิคาโพรแลกโทนไดออลซอฟต์เซกเมนต์

นางสาววรรณิภา แจ้งวงศ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-3589-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF POLYURETHANE-UREAS CONTAINING METAL AND POLY(CAPROLACTONE DIOL) SOFT SEGMENT

Miss Wannipa Jangwong

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2003

ISBN 974-17-3589-8

Thesis title	Synthesis of polyurethane-ureas containing metal and poly (caprolactone diol) soft segment
By	Miss Wannipa Jangwong
Field of study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

Thesis committee

.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

.....Member
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.....Member
(Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วรรณิภา แจ้งวงศ์ : การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะและพอลิคาโพรแลกโทนไดออลซอฟต์เซกเมนต์ (SYNTHESIS OF POLYURETHANE-UREAS CONTAINING METAL AND POLY(CAPROLACTONE DIOL) SOFT SEGMENT อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ, 57 หน้า. ISBN 974-17-3589-8.

สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเฮกซาเดนเทตชิฟเบสของโลหะสังกะสีและนิกเกิล ($MSal_2trien$ เมื่อ M = Zn และ Ni) เพื่อใช้เป็นตัวขยายสายโซ่ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูเรียและพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ โดยในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนเฮกซาเดนเทตชิฟเบสของโลหะ ($MSal_2trien$) ใช้ลิแกนด์ที่เตรียมจากไทรเอทิลีนเททระมีนและซาลิไซลัลไฮด์ทำปฏิกิริยากับโลหะแอซีเทต การตรวจสอบสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเหล่านี้ทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี จากนั้นได้ศึกษาข้อมูลในการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ NH ใน $ZnSal_2trien$ กับหมู่ไอโซไซยาเนตโดยการสังเคราะห์พอลิยูเรียที่มีสังกะสีเป็นส่วนประกอบซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่าง $ZnSal_2trien$ และสารประกอบไดไอโซไซยาเนตต่างๆกันคือ 4, 4′ เมทิลีนบิสฟีนิลไอโซไซยาเนต, เฮกซาเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต และ 2, 4 โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต และติดตามความก้าวหน้าของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้เทคนิคอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี โดยสังเกตพีกไอโซไซยาเนตในสารประกอบไดไอโซไซยาเนตที่หายไปกับพีกยูเรียที่เกิดขึ้นใหม่เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียเริ่มจากการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่าง 4, 4′ เมทิลีนบิสฟีนิลไอโซไซยาเนต และพอลิคาโพรแลกโทนไดออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆกันคือ 530, 1250 และ 2000 นำพรีพอลิเมอร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับ $MSal_2trien$ เพื่อให้ได้พอลิยูรีเทน-ยูเรีย การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิยูเรียและพอลิยูรีเทน-ยูเรียทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี วิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ การละลาย ความหนืด การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาลิซิส ศึกษาการติดไฟของพอลิเมอร์โดยการวัดค่าลิมิตติงออกซิเจนอินเดกส์ ผลการทดลองที่ได้คือ พอลิเมอร์ไม่แสดงสมบัติผลึกเหลวแต่แสดงสมบัติการทนต่อความร้อนที่ดี จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนพบว่าปริมาณ $MSal_2trien$ ในสายโซ่พอลิเมอร์และน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นของพอลิคาโปรแลกโทน-ไดออลมีผลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์

หลักสูตร..... ลายมือชื่อนิสิต วรรณิภา แจ้งวงศ์

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นวลพรรณ จันทรศิริ

ปีการศึกษา 2546 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

 # # 4472392323: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORD: POLYURETHANE-UREAS / METAL-CONTAINING POLYMERS
WANNIPA JANGWONG : SYNTHESIS OF POLYURETHANE-UREAS CONTAINING METAL AND POLY(CAPROLACTONE DIOL) SOFT SEGMENT. THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF. NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph.D., 57 pp. ISBN 974-17-3589-8.

Hexadentate Schiff base zinc and nickel complexes ($MSal_2trien$, where M = Zn and Ni) have been synthesized and used as chain extender for the synthesis of metal-containing polyureas and polyurethane-ureas. The metal complexes were obtained from metal acetates and ligand, which was prepared from triethylenetetramine and salicyladehyde. These metal complexes were characterized by IR spectroscopy. $ZnSal_2trien$ urea were synthesized in order to investigate the reactivity of the NH groups in $ZnSal_2trien$ towards the isocyanate groups in diisocyanate compounds, including 4, 4′-methylene*bis*(phenyl isocyanate) (MDI), hexamethylene diisocyanate (HMDI) and 2, 4-toluene diisocyanate (TDI). The reaction progress could be observed by the disappearance of NCO absorption in diisocyanate compounds and the appearance of a new C=O urea linkage. This would give an information, which will lead to the synthesis of polyurethane-ureas. In the synthesis of polyurethane-ureas, prepolymer were first synthesized from the reactions between MDI and poly(caprolactone diol) (PCL diol) at different molecular weights (530, 1250 and 2000). The prepolymers were then subjected to polymerization with $MSal_2trien$ to yield polyurethane-ureas. Characterizations of polymers were carried out using FTIR spectroscopy, elemental analysis, solubility and viscosity. Their thermal properties were studied by thermogravimetric analysis (TGA). Flammability of polymers was measured by limiting oxygen index (LOI). It was found that the obtained polymers did not show liquid crystalline property. However, the polymers had good thermal stability. From TGA study, the $MSal_2trien$ content and molecular weight of the PCL diol were found to have influence on thermal property of the polymers.

Program..... Student's signature. Wannipa Jangwong
Field of study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature Nuanphun Chantarasiri
Academic year 2003 Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deepest gratitude to her thesis advisor, Assist. Prof. Dr. Nuanphun Chantarasiri for her helpful suggestions, constant encouragement and guidance throughout the course of this thesis. To Assoc. Prof. Dr. Supawan Tantayanon, Assist. Prof. Dr. Warinthorn Chavasiri and Dr. Varawut Tangpasuthadol, the author is highly grateful for their valuable suggestions and advice as thesis examiners.

The author would like to thank Department of Chemistry and Scientific and Technological Research Equipment Center, Chulalongkorn University for their help. Special thanks are due to the Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for an access to the viscosity and the Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University for an access to the polarized optical microscope. Thanks are due to Assist. Prof. Dr. Sanong Ekasit for spectral analysis and Assist. Prof. Dr. Polkit Sangvanish for LOI apparatus at Department of Chemistry, Chulalongkorn University. The author is also obliged to Thailand Research Fund, Graduate School of Chulalongkorn University for their financial supports throughout this research.

This thesis could not have been completed without generous help of the member of Supramolecular Chemistry Research Laboratory, her friends and whose suggestions and support throughout this work. Finally, the author owes a deep dept of gratitude to her family for their continued support, love and encouragement.

Wannipa Jangwong

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Page

Abstract in Thai iv

Abstract in English v

Acknowledgement vi

Contents vii

List of Figures xi

List of Tables xiii

List of Schemes xiv

List of Symbols and Abbreviations xvi

CHAPTER I INTRODUCTION 1

1.1 Polyurethanes 1

1.2 Metal-containing polyurethane-ureas 3

1.3 Literature review 3

1.4 Objective and Scope of the Research 10

CHAPTER II EXPERIMENT 13

2.1 Materials 13

2.2 Analytical Procedures 13

2.3 Synthetic Procedures 14

2.3.1 Synthesis of hexadentate Schiff base metal complexes ($MSal_2trien$) 14

2.3.1.1 Synthesis of hexadentate Schiff base zinc complex ($ZnSal_2trien$) 14

2.3.1.2 Synthesis of hexadentate Schiff base nickel complex ($NiSal_2trien$) 14

CONTENTS (Continued)

Page

2.3.2 Synthesis of metal-containing polyureas ($MSal_2trien$ ureas)..... 15
2.3.2.1 Synthesis of $ZnSal_2trien$ ureas from the reaction between $ZnSal_2trien$ and MDI..... 15
2.3.2.2 Synthesis of $ZnSal_2trien$ ureas from the reaction between $ZnSal_2trien$ and HMDI..... 15
2.3.2.3 Synthesis of $ZnSal_2trien$ ureas from the reaction between $ZnSal_2trien$ and TDI..... 15
2.3.2.4 Synthesis of $NiSal_2trien$ ureas from the reaction between $NiSal_2trien$ and MDI..... 16
2.3.3 Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas ($MSal_2trien$ PU-ureas)..... 17
2.3.3.1 Synthesis of $ZnSal_2trien$ PU-ureas from the reaction between $ZnSal_2tien$, MDI and PCL diol 17
2.3.3.2 Synthesis of $NiSal_2trien$ PU-ureas from the reaction between $NiSal_2tien$, MDI and PCL diol..... 18
2.3.3.3 Synthesis of polyurethane from the reaction between PCL diol and MDI..... 19

CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Synthesis of hexadentate Schiff base metal complex ($MSal_2trien$)..... 20
3.1.1 Characterization of $MSal_2trien$..... 21
3.1.1.1 IR spectroscopy of $ZnSal_2trien$ and $NiSal_2trien$..... 21
3.2 Synthesis of metal-containing polyureas ($MSal_2trien$ ureas)..... 22
3.2.1 Synthesis of $ZnSal_2trien$ ureas from the reaction between $ZnSal_2trien$ and diisocyanate compounds..... 22

CONTENTS (Continued)

Page

3.2.2 Synthesis of $NiSal_2trien$ ureas from the reaction between $NiSal_2trien$ and MDI 27
3.2.3 Characterization of $MSal_2trien$ ureas 28
3.2.3.1 IR spectroscopy of $MSal_2trien$ ureas 28
3.2.3.2 Elemental analysis of $MSal_2trien$ ureas 29
3.2.3.3 Solubility of $MSal_2trien$ ureas 29
3.2.3.4 Viscosity of $MSal_2trien$ ureas 30
3.2.3.5 Liquid crystalline property of $MSal_2trien$ ureas 30
3.2.3.6 Thermalgravimetric analysis of $MSal_2trien$ ureas 30
3.2.3.7 Flame retardancy of $MSal_2trien$ ureas 32
3.3 Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas ($MSal_2trien$ PU-ureas) from the reaction between $MSal_2trien$, MDI and PCL diol 34
3.3.1 Characterization of $MSal_2trien$ PU-ureas 35
3.3.1.1 IR spectroscopy of $MSal_2trien$ PU-ureas 35
3.3.1.2 Solubility of $MSal_2trien$ PU-ureas 36
3.3.1.3 Viscosity of $MSal_2trien$ PU-ureas 37
3.3.1.4 Liquid crystalline property of $MSal_2trien$ PU-ureas 39
3.3.1.5Thermalgravimetric analysis of $MSal_2trien$ PU-ureas 39
3.3.1.6 Flame retardancy of $MSal_2trien$ PU-ureas 45

CHAPTER IV CONCLUSION AND SUGGESTIONS FOR FUTURE WORK

4.1 Conclusion 48
Part I Synthesis of $MSal_2trien$, $MSal_2trien$ ureas and $MSal_2trien$ PU-ureas 48
Part II Thermal behavior of $MSal_2trien$ ureas and $MSal_2trien$ PU-ureas 48
4.2 Suggestions for future work 49

CONTENTS (Continued)

Page

REFERENCES 50

APPENDIX 52

A-1 Determination of Inherent Viscosity 53

A-2 Limiting Oxygen Index (LOI) 55

VITAE 57

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Page

Figure 1.1 Synthesis of polyurethanes..... 1

Figure 1.2 Two-step prepolymer technique for the synthesis of polyurethanes. 2

Figure 3.1 IR spectra of (a) $ZnSal_2trien$ (b) $NiSal_2trien$..... 21

Figure 3.2 IR spectra of a reaction mixtures of $ZnSal_2trien$: MDI at a mole ratio of 1:1 when the reaction was done at refluxing temperature of CH_2Cl_2; (a) before heating (b) after 2 h..... 24

Figure 3.3 IR spectra of a reaction mixtures of $ZnSal_2trien$: HMDI at a mole ratio of 1:1 when the reaction was done at refluxing temperature of CH_2Cl_2; before heating (b) after 2 h (c) after 4 h (d) after 6 h 25

Figure 3.4 IR spectra of a reaction mixtures of $ZnSal_2trien$: TDI at a mole ratio of 1:1 when the reaction was done at refluxing temperature of CH_2Cl_2; before heating (b) after 2 h (c) after 4 h (d) after 6 h..... 26

Figure 3.5 IR spectra of (a) $ZnSal_2trien$ urea (b) $NiSal_2trien$ urea..... 28

Figure 3.6 TGA thermogram of (a) $ZnSal_2trien$ urea (b) $NiSal_2trien$ urea..... 31

Figure 3.7 IR spectra of (a) $ZnSal_2trien$ PU-ureas (b) $NiSal_2trien$ PU-ureas (c) PCL diol + MDI..... 36

Figure 3.8 TGA thermogram in air of $ZnSal_2trien$ PU-ureas prepared from PCL diol 530 with different wt% of $ZnSal_2trien$; (a) C5MZn-30 (b) C5MZn-50..... 40

Figure 3.9 TGA thermogram in air of $ZnSal_2trien$ PU-ureas prepared from PCL diol 1250 with different wt% of $ZnSal_2trien$; (a) C1MZn-30 (b) C1MZn-50..... 40

Figure 3.10 TGA thermogram in air of $ZnSal_2trien$ PU-ureas prepared from PCL diol 2000 with different wt% of $ZnSal_2trien$; (a) C2MZn-30 (b) C2MZn-50..... 41

Figure 3.11 TGA thermogram in air of $NiSal_2trien$ PU-ureas prepared from PCL diol 530 with different wt% of $NiSal_2trien$; (a) C5MNi-30 (b) C5MNi-50..... 41

LIST OF FIGURES (Continued)

Page

Figure 3.12 TGA thermogram in air of $NiSal_2trien$ PU-ureas prepared from PCL diol 1250 with different wt% of $NiSal_2trien$; (a) C1MNi-30 (b) C1MNi-50 42

Figure 3.13 TGA thermogram in air of $NiSal_2trien$ PU-ureas prepared from PCL diol 2000 with different wt% of $NiSal_2trien$; (a) C2MNi-30 (b) C2MNi-50 42

Figure 3.14 TGA thermogram in air of PCL diol + MDI 43

Figure 3.15 LOI Equipment Layout 56

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

Page

Scheme 1.1 Synthesis of metal-containing polyurethanes from $M(HBH)_2$ and HMDI 4

Scheme 1.2 Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas from HMDI and HBHMPU or TBHMPU 5

Scheme 1.3 Synthesis of metal-containing polyurethanes from $M(HBP)_2$, diethylene glycol and HMDI or TDI 6

Scheme 1.4 Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas from M(HBP), HBHEU and HMDI or TDI 7

Scheme 1.5 Synthesis of metal-containing copolyurethanes from $M(HPP)_2$, diethylene glycol and HMDI or TDI 8

Scheme 1.6 Synthesis of $ZnSal_2trien$ derivatives 9

Scheme 1.7 Synthesis of $ZnSal_2trien$ and $NiSal_2trien$ 10

Scheme 1.8 Synthesis of $MSal_2trien$ ureas from $MSal_2trien$ and diisocyanate compounds 11

Scheme 1.9 Synthesis of $MSal_2trien$ PU-ureas from $MSal_2trien$, MDI and PCL diol 12

Scheme 3.1 Synthesis of the $ZnSal_2trien$ and $NiSal_2trien$ 20

Scheme 3.2 Synthesis of $ZnSal_2trien$ ureas from the reaction between $ZnSal_2trien$ and MDI, HMDI or TDI 23

Scheme 3.3 Synthesis of $NiSal_2trien$ urea from the reaction between $NiSal_2trien$ and MDI 27

Scheme 3.4 Initial thermal degradation of $MSal_2trien$ ureas 32

Scheme 3.5 Synthesis of $ZnSal_2trien$ PU-ureas and $NiSal_2trien$ PU-ureas 34

Scheme 3.6 Initial thermal degradation of $MSal_2trien$ PU-ureas 44

LIST OF TABLES

Page

Table 2.1 Composition of starting materials in the preparation of $ZnSal_2$trien PU-ureas..... 17

Table 2.2 Composition of starting materials in the preparation of $NiSal_2$trien PU-ureas..... 18

Table 3.1 Analytical data of $ZnSal_2$trien urea and $NiSal_2$trien urea..... 29

Table 3.2 Solubility data of $ZnSal_2$trien urea and $NiSal_2$trien urea..... 29

Table 3.3 Inherent viscosity of $ZnSal_2$trien urea and $NiSal_2$trien urea..... 30

Table 3.4 TGA data of $ZnSal_2$trien urea and $NiSal_2$trien urea..... 31

Table 3.5 LOI data of $ZnSal_2$trien urea and $NiSal_2$trien urea..... 33

Table 3.6 Solubility data of $ZnSal_2$trien PU-ureas and $NiSal_2$trien PU-ureas... 37

Table 3.7 Inherent viscosity of $ZnSal_2$trien PU-ureas and $NiSal_2$trien PU-ureas 38

Table 3.8 TGA data of $ZnSal_2$trien PU-ureas and $NiSal_2$trien PU-ureas..... 43

Table 3.9 LOI data of $ZnSal_2$trien PU-ureas and $NiSal_2$trien PU-ureas..... 46

Table 3.10 Inherent viscosity of the polymers..... 54

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

DBTDL	dibutyltin dilaurate
EA	elemental analysis
HMDI	hexamethylene diisocyanate
LOI	limiting oxygen index
MDI	4, 4′-methylene*bis*(phenyl isocyanate)
$MSal_2trien$	hexadentate Schiff base metal complex
$MSal_2trien$ PU-ureas	metal-containing polyurethane-ureas
$MSal_2trien$ ureas	metal-containing polyureas
$NiSal_2trien$	hexadentate Schiff base nickelcomplex
$NiSal_2trien$ PU-urea	nickel-containing polyurethane-urea
$NiSal_2trien$ urea	nickel-containing polyurea
PCL diol	poly(caprolactone diol)
TDI	2, 4-toluene diisocyanate
TGA	thermogravimetric analysis
$ZnSal_2trien$	hexadentate Schiff base zinc complex
$ZnSal_2trien$ PU-urea	zinc-containing polyurethane-urea
$ZnSal_2trien$ urea	zinc-containing polyurea

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย