

การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลและ

ซิงก์ 4,4'-ไดไฮดรอกซีซาลิไซลีน



นางสาวดัชนี ไกรศิริ

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-53-2483-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF POLYURETHANE-UREAS CONTAINING NICKEL
AND ZINC 4,4'-DIHYDROXYSALTRIEN COMPLEXES**



Miss Datchanee Krisiri

ศูนย์วิทยทรัพยากร
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science

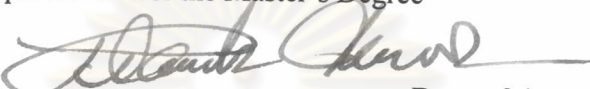
Chulalongkorn University

Academic Year 2005

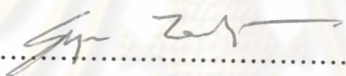
ISBN 974-53-2483-3

Thesis title Synthesis of polyurethane-ureas containing nickel and zinc
4,4'-dihydroxysaltrien complexes
By Miss Datchanee Krisiri
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 the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE


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

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

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


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

คัทซึนิ ไกรศิริ : การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลและ
ซิงก์ 4,4'-ไดไฮดรอกซีซาลไตรเอ็น. (SYNTHESIS OF POLYURETHANE-UREAS
CONTAINING NICKEL AND ZINC 4,4'-DIHYDROXYSALTRIEN COMPLEXES)
อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.นवलพรรณ จันทศิริ , 78 หน้า. ISBN 974-53-2483-3

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน 4, 4'-ไดไฮดรอกซีซาลไตรเอ็น (ML) ของสังกะสี
และนิกเกิลทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่าง 2, 4-ไดไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ โลหะ (II) แอซีเทต และ
ไตรเอทิลนิตริทอะมีนในอัตราส่วนโมล 2:1:1 การตรวจสอบสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ
เหล่านี้ทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โปรตอนและคาร์บอนนิวเคลียร์แมกเนติกเร
โซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ จากนั้นนำ ML มาสังเคราะห์พอลิยูรี
เทน-ยูเรีย โดยทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง ML และไดไอโซไซยานาตชนิดต่างๆ คือ 4, 4'-
ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยานาต (MDI) ไอโซโฟรอนไดไอโซไซยานาต (IPD) พอลิ (1, 4-บิวเทนได
ออล) โทลูอิน-2,4-ไดไอโซไซยานาต (มวลโมเลกุล 900, PB900) และพอลิ(พรอพิลีน ไกลคอล)โทลู
อิน-2,4-ไดไอโซไซยานาต (มวลโมเลกุล 1000, PP1000) ในการสังเคราะห์โคพอลิยูรีเทน-ยูเรียทำได้
โดยใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง ML MDI และเมตา-ไซลิวลีนไดเอมีน ซึ่งการพิสูจน์
เอกลักษณ์ของพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบและโคพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็น
ส่วนประกอบทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ การ
ละลาย ความหนืด การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาลิ
ซิส ศึกษาการติดไฟของพอลิเมอร์โดยการวัดค่าลิมิตดิงออกซิเจนอินเดกซ์ จากการศึกษาสมบัติทาง
ความร้อนพบว่าพอลิเมอร์ของโลหะนิกเกิลมีความสามารถทนความร้อนได้ดีกว่าพอลิเมอร์ของ
โลหะสังกะสีและการใส่เมตา-ไซลิวลีนไดเอมีนในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันทำให้โคพอลิยูรีเทน-
ยูเรียมีสมบัติความเสถียรต่อความร้อนดีขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา.....ปีโทรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....ลายมือชื่อนิสิต..... กัษณิ ไกรศิริ
ปีการศึกษา..... 2005.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... วรพรรณ จันทศิริ

4472274023: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: METAL-CONTAINING POLYURETHANE-UREAS

DATCHANEE KRISIRI : SYNTHESIS OF POLYURETHANE-UREAS
CONTAINING NICKEL AND ZINC 4,4'-DIHYDROXYSALTRIEN
COMPLEXES. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. NUANPHUN
CHANTARASIRI, Ph.D. 78 pp. ISBN 974-53-2483-3

4,4'-Dihydroxysaltrien zinc and nickel complexes (ML, where M = Zn and Ni) were synthesized from the reaction between 2,4-dihydroxybenzaldehyde, metal (II) acetate and triethylenetetramine at the mole ratio of 2:1:1. These metal complexes were characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR spectroscopy and elemental analysis. The metal complexes were used for the synthesis of polyurethane-ureas and copolyurethane-ureas. Polyurethane-ureas were synthesized from the polymerization reaction of ML with different diisocyanates, namely 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), isophorone diisocyanate (IPD), poly(1,4-butanediol) toluene-2,4-diisocyanate terminated prepolymer (MW 900, PB900) and poly(propylene glycol) toluene-2,4-diisocyanate terminated prepolymer (MW 1000, PP1000). Copolyurethane-ureas were synthesized by polymerization reaction between ML, MDI and *m*-xylylenediamine. Metal-containing polymers were characterized by IR, NMR, elemental analysis, solubility and viscometry. Their thermal properties were studied by thermogravimetric analysis (TGA). Flammability of polymers was measured by limiting oxygen index (LOI). It was found that nickel-containing polymers show higher thermal stability than zinc-containing polymers. Thermal stability of copolyurethane-ureas was improved upon the addition of *m*-xylylenediamine in the polymerization.

Field of study Petrochemistry and Polymer Science Student's signature Datchanee Krisiri
Academic year...2005.....Advisor's signature N. Chantarasiri

ACKNOWLEDGEMENTS

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

I sincerely thank the Chulalongkorn University Radchadaphisek Somphot Grant for financial support of this research. I also thank the Scientific and Technological Research Equipment Center of Chulalongkorn University and Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for the analysis of polymer samples. Special thanks are due to Assistant Professor Dr. Polkit Sangvanish at Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University for LOI apparatus.

Furthermore, many thanks are going to generous help of the member of Supramolecular Chemistry Research Laboratory, her friends and whose suggestion and support are throughout this work.

Finally, I own deep gratitude to my family, especially my father and mother for their love, care, financial support, and other assistance throughout my life.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
Abstract in Thai.....	v
Abstract in English.....	vi
Acknowledgement.....	vii
List of Figures.....	x
List of Tables.....	xii
List of Schemes.....	xiv
List of Symbols and Abbreviations.....	xvi
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
CHAPTER II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	2
2.1 Polyurethanes.....	2
2.2 Metal-containing polymers.....	4
2.3 Literature review.....	5
2.4 Objectives and scope of the research.....	14
CHAPTER III EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Materials.....	17
3.2 Measurements.....	17
3.3 Synthetic Procedures.....	19
3.3.1 Synthesis of hexadentate Schiff base metal complexes (ML)....	19
3.3.1.1 Synthesis of 4,4'-dihydroxysaltrien zinc complex (ZnL)	19
3.3.1.2 Synthesis of 4,4'-dihydroxysaltrien nickel complex (NiL)	20
3.3.2 Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas and (ML-PUU)	
copolyurethane-ureas (ML coPUU).....	21
3.3.2.1 Synthesis of ML-PUU (ML-MDI) from the reaction	
between ML and diisocyanates.....	21

3.3.2.2	Synthesis of ML-PUU (ML-PB and ML-PP) from the reaction between ML and prepolymers.....	23
3.3.2.3	Synthesis of ML coPUU (ML-MDI-D) from ML, MDI and <i>m</i> -xylylenediamine.....	25
3.3.2.4	Synthesis of polyurea (MDI-D) from the reaction between MDI and <i>m</i> -xylylenediamine.....	27
CHAPTER IV RESULTS AND DISSCUSSION.....		29
4.1	Synthesis of hexadentate Schiff base metal complexes.....	29
4.1.1	Synthesis and characterization of 4,4'-dihydroxysaltrien zinc complex (ZnL).....	29
4.1.2	Synthesis and characterization of 4,4'-dihydroxysaltrien nickel complex (NiL).....	32
4.1.3	Thermal property of metal complexes (ZnL and NiL).....	33
4.1.4	UV-visible spectroscopy of metal complexes (ZnL and NiL)...	35
4.2	Synthesis metal-containing polyurethane-ureas (ML-PUU)	37
4.2.1	Synthesis of ML-PUU from the reaction between ML and different diisocyanate.....	37
4.2.2	Characterization of metal containing polyurethane-ureas (ML-PUU).....	39
4.2.2.1	IR spectroscopy.....	39
4.2.2.2	NMR spectroscopy.....	41
4.2.2.3	Elemental analysis.....	44
4.2.2.4	Solubility.....	45
4.2.2.5	Inherent viscosity.....	46
4.2.2.6	Thermalgravimertic analysis.....	47
4.2.2.7	Flame-retardancy.....	51

	Page
4.2.2.8 UV-visible spectroscopy.....	52
4.3 Synthesis of metal-containing copolyurethane-ureas (ML-coPUU) from the reaction between of ML, MDI and <i>m</i> -xylylenediamine.....	54
4.3.1 Characterization of ML-coPUU.....	57
4.3.1.1 IR spectroscopy.....	57
4.3.1.2 Elemental analysis.....	59
4.3.1.3 Solubility.....	60
4.3.1.4 Inherent viscosity.....	61
4.3.1.5 Thermalgravimetric analysis.....	62
4.3.1.6 Flame-retardancy.....	65
4.3.1.7 UV-visible spectroscopy.....	66
 CHAPTER V CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FUTURE WORK	 68
5.1 Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas and copolyurethane- ureas.....	68
5.2 Solubility.....	68
5.3 Viscosity.....	68
5.4 Thermal property.....	68
5.5 Suggestions for future work.....	69
 REFERENCES	 70
 APPENDIX	 73
A-1 Limiting Oxygen Index.....	74
A-2 Inherent viscosity.....	75
 VITAE	 78

LIST OF FIGURES

	Page
Figure 4.1 IR spectrum of ZnL.....	30
Figure 4.2 ¹ H-NMR spectrum of ZnL in DMSO- <i>d</i> ₆	31
Figure 4.3 ¹³ C-NMR spectrum of ZnL in DMSO- <i>d</i> ₆	31
Figure 4.4 (a) ZnSal ₂ trien; (b) ZnL; (c) X-ray crystal structure of ZnSal ₂ trien....	32
Figure 4.5 IR spectrum of NiL.....	34
Figure 4.6 TGA thermogram of (a) ZnL (b) NiL.....	35
Figure 4.7 UV-visible spectra of (a) ZnL and (b) NiL.....	36
Figure 4.8 IR spectra of zinc-containing polyurethane-ureas: (a) ZnL; (b) ZnL-MDI (1:2); (c) ZnL-IPD (1:2); (d) ZnL-PB (1:2), (e) ZnL-PP (1:2)...	39
Figure 4.9 IR spectra of nickel-containing polyurethane-ureas: (a) NiL; (b) NiL-MDI (1:2); (c) NiL-IPD (1:2); (d) NiL-PB (1:2), (e) NiL-PP (1:2).	40
Figure 4.10 ¹ H NMR spectrum of ZnL-MDI (1:2) in DMSO- <i>d</i> ₆	41
Figure 4.11 ¹ H NMR spectrum of ZnL in DMSO- <i>d</i> ₆	42
Figure 4.12 Possible linear chain structure of ZnL-MDI (1:2).....	43
Figure 4.13 Possible crosslinked structure of ZnL-MDI (1:2).....	43
Figure 4.14 TGA thermogram of (a) ZnL-MDI (1:2); (b) ZnL-IPD (1:2); (c) ZnL- PB (1:2); (d) ZnL-PP (1:2).....	48
Figure 4.15 TGA thermogram of (a) NiL-MDI (1:2); (b) NiL-IPD (1:2); (c) NiL-PB (1:2); (d) NiL-PP (1:2).....	50
Figure 4.16 UV-visible spectra of (a) ZnL-MDI (1:2); (b) ZnL-IPD (1:2); (c) ZnL-PB (1:2) and (d) ZnL-PP (1:2).....	52
Figure 4.17 UV-visible spectra of (a) NiL-MDI (1:2); (b) NiL-IPD (1:2); (c) NiL-PB (1:2) and (d) NiL-PP (1:2).....	53
Figure 4.18 IR spectrum of (a) MDI-D; (b) ZnL-MDI (1:2); (c) ZnL-MDI-D (0.5:3.0:1.5); (d) ZnL-MDI-D (1.0:3.0:1.0); (e) ZnL-MDI-D (1.5:3.0:0.5); (f) ZnL.....	57

Figure 4.19	IR spectrum of (a) MDI-D; (b) NiL-MDI (1:2); (c) NiL-MDI-D (0.5:3.0:1.5); (d) NiL-MDI-D (1.0:3.0:1.0); (e) NiL-MDI-D (1.5:3.0:0.5); (f) NiL	58
Figure 4.20	TGA thermogram of (a) MDI-D; (b) ZnL-MDI (12:); (c) ZnL-MDI-D (0.5:3:1.5); (d) ZnL-MDI-D (1.0:3:1.0); (e) ZnL-MDI-D (1.5:3:0.5).....	62
Figure 4.21	TGA thermogram of (a) MDI-D; (b) NiL-MDI-12; (c) NiL-MDI-D- (0.5:3:1.5); (d) NiL-MDI-D-(1.0:3:1.0); (e) NiL-MDI-D-(1.5:3:0.5).....	63
Figure 4.22	UV-visible spectra of (a) ZnL-MDI (1:2); (b) ZnL-MDI-D (0.5:3.0:1.5); (c) ZnL-MDI-D (1.0:3.0:1.0) and (d) ZnL-MDI-D (1.5:3.0:0.5).....	66
Figure 4.23	UV-visible spectra of (a) NiL-MDI (1:2); (b) NiL-MDI-D (0.5:3.0:1.5); (c) NiL-MDI-D (1.0:3.0:1.0) and (d) NiL-MDI-D (1.5:3.0:0.5).....	67
Figure A.1	LOI apparatus.....	74

LIST OF TABLES

	Page
Table 3.1	Composition of starting materials in the preparation of ML-PUU... 24
Table 3.2	Composition of starting materials in the preparation of ML-coPUU 28
Table 4.1	Assignment ^1H and ^{13}C NMR data of ZnL..... 32
Table 4.2	TGA data of ZnL and NiL 34
Table 4.3	UV-visible of the metal complexes in DMSO 35
Table 4.4	Analytical data of ZnL-MDI (1:2) and NiL-MDI (1:2)..... 44
Table 4.5	Solubility data of metal-containing polyurethane-ureas..... 45
Table 4.6	Inherent viscosity of metal-containing polyurethane-ureas 46
Table 4.7	TGA data of zinc containing polyurethane-ureas..... 48
Table 4.8	TGA data of nickel-containing polyurethane-ureas 50
Table 4.9	LOI data of metal-containing polyurethane-ureas..... 51
Table 4.10	UV-visible of the zinc-containing polyurethane-ureas in DMSO..... 52
Table 4.11	UV-visible of the nickel-containing polyurethane-ureas in DMSO.. 53
Table 4.12	The variable molar ratio components of ML-coPUU 55
Table 4.13	Analytical data of ZnL-coPUU (ZnL-MDI-D (1.0:3.0:1.0)) and NiL-coPUU (NiL-MDI-D (1.0:3.0:1.0))..... 59
Table 4.14	Solubility data of metal-containing copolyurethane-ureas..... 60
Table 4.15	Inherent viscosity of metal-containing copolyurethane-ureas..... 61
Table 4.16	TGA data of zinc-containing copolyurethane-ureas..... 62
Table 4.17	TGA data of nickel-containing copolyurethane-ureas..... 64
Table 4.18	LOI data of metal-containing copolyurethane-ureas..... 65
Table 4.19	UV-visible of the zinc-containing copolyurethane-ureas in DMSO..... 66

Table 4.20	UV-visible data of the nickel-containing copolyurethane-ureas in DMSO.....	67
Table A.1	Inherent viscosity of metal-containing polyurethane-ureas and copolyurethane-ureas.....	77



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

		Page
Scheme 2.1	The basic reaction of polyurethane	1
Scheme 2.2	Polyurethane fiber obtained from the reaction between hexamethylene diisocyanate and 1,4-butanediol.....	2
Scheme 2.3	Possible hydrogen bonding in polyurethanes.....	3
Scheme 2.4	Synthesis of polyacrylates containing metal complexes	5
Scheme 2.5	Synthesis of metal-containing polyazomethines.....	6
Scheme 2.6	Synthesis of metal-containing polyurethane.....	7
Scheme 2.7	Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas.....	8
Scheme 2.8	Synthesis of zinc-containing polyurethane-ureas.....	9
Scheme 2.9	Synthesis of calcium-containing polyurethane-ureas.....	10
Scheme 2.10	Synthesis of calcium containing polyurethane-ureas	11
Scheme 2.11	Synthesis of zinc-containing polyurethane-ethers.....	11
Scheme 2.12	Synthesis of hexadentate Schiff base metal complexes	12
Scheme 2.13	Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas from hexadentate Schiff base metal complexes and prepolymers.....	13
Scheme 2.14	Synthesis of 4,4'-dihydroxysaltrien metal complexes	14
Scheme 2.15	Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas from 4,4'-dihydroxysaltrien metal complexes and diisocyanates.....	15
Scheme 2.16	Preparation of metal-containing copolyurethane-ureas.....	16
Scheme 4.1	Synthesis of 4,4'- dihydroxysaltrien metal complexes.....	29
Scheme 4.2	Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas (ML-PUU) from the reaction of ML with different diisocyanates Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas (ML-PUU) from the reaction of ML with different diisocyanates.....	37
Scheme 4.3	Mechanism of the reaction between ML and diisocyanates to give metal-containing polyurethane-ureas.....	38

	Page
Scheme 4.4 Propose mechanism of degradation of metal-containing polyurethane-ureas.....	49
Scheme 4.5 The reaction between ML, MDI and <i>m</i> -xylylenediamine to yield metal- containing copolyurethane-ureas (ML-coPUU)....	54
Scheme 4.6 Mechanism of the reaction between ML, MDI and <i>m</i> -xylylenediamine.....	56



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATION

DBTDL	Dibutyltin dilaurate
EA	Elemental analysis
IDT	Initial decomposition temperature
IPD	Isophorone diisocyanate
LOI	Limiting oxygen index
MDI	4,4'-Diphenylmethane diisocyanate
ML	4,4'- Dihydroxysaltrien metal complexes
ML-coPUU	Metal-containing copolyurethane-ureas
ML-PUU	Metal-containing polyurethane-ureas
NiL	4,4'- Dihydroxysaltrien nickel complex
NiL-coPUU	Nickel-containing copolyurethane-ureas
NiL-IPD (1:2)	Polymer synthesized from NiL and IPD at the mole ratio of 1:2
NiL-MDI (1:2)	Polymer synthesized from NiL and MDI at the mole ratio of 1:2
NiL-MDI-D (0.5:3.0:1.5)	Polymer synthesized from NiL, MDI and <i>m</i> -xylylenediamine at the mole ratio of 0.5:3.0:1.5
NiL-MDI-D (1.0:3.0:1.0)	Polymer synthesized from NiL, MDI and <i>m</i> -xylylenediamine at the mole ratio of 1.0:3.0:1.0
NiL-MDI-D (1.5:3.0:0.5)	Polymer synthesized from NiL, MDI and <i>m</i> -xylylenediamine at the mole ratio of 1.5:3.0:0.5
NiL-PB (1:2)	Polymer synthesized from NiL and PB900 at the mole ratio of 1:2
NiL-PP (1:2)	Polymer synthesized from NiL and IPD at the mole ratio of 1:2
NiL-PUU	Nickel-containing polyurethane-ureas

PB900	Tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly (1,4-butanediol) prepolymer, MW 900 g/mol,
PP1000	Tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly (propylene glycol) prepolymer, MW 1000
TGA	Thermogravimetric analysis
ZnL	4,4'- Dihydroxysaltrien zinc complex
ZnL-coPUU	Zinc-containing copolyurethane-ureas
ZnL-IPD (1:2)	Polymer synthesized from ZnL and IPD at the mole ratio of 1:2
ZnL-MDI (1:2)	Polymer synthesized from ZnL and MDI at the mole ratio of 1:2
ZnL-MDI-D (0.5:3.0:1.5)	Polymer synthesized from NiL, MDI and m-xylenylenediamine at the mole ratio of 0.5:3.0:1.5
ZnL-MDI-D (1.0:3.0:1.0)	Polymer synthesized from NiL, MDI and m-xylenylenediamine at the mole ratio of 1.0:3.0:1.0
ZnL-MDI-D (1.5:3.0:0.5)	Polymer synthesized from NiL, MDI and m-xylenylenediamine at the mole ratio of 1.5:3.0:0.5
ZnL-PUU	Zinc-containing polyurethane-ureas

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย