การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลและซิงก์ 4,4′-ไดไฮดรอกซีซาลไทรเอ็น

นางสาวดัชชนี ไกรศิริ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-53-2483-3

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

Miss Datchanee Krisiri

A Thesis Summitted 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.)

ดัชชนี ไกรศิริ : การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลและซิงก์ 4,4'-ไดไฮดรอกซีซาลไทรเอ็น. (SYNTHESIS OF POLYURETHANE-UREAS CONTAINING NICKEL AND ZINC 4,4'-DIHYDROXYSALTRIEN COMPLEXES) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.นวลพรรณ จันทรศิริ , 78 หน้า. ISBN 974-53-2483-3

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน 4, 4'-ไดไฮดรอกซีซาลไทรเอน (ML) ของสังกะสีและนิกเกิลทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่าง 2, 4-ไดไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ โลหะ (II) แอซิเทต และไทรเอทิลีนเททระเอมีนในอัตราส่วนโมล 2:1:1 การตรวจสอบสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเหล่านี้ทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี โปรตอนและคาร์บอนนิวเคลียร์แมกเนติคเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ จากนั้นนำ ML มาสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรีย โดยทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง ML และไดไอโซไซยาเนตชนิดต่างๆ คือ 4, 4'-ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยาเนต (MDI) ไอโซโฟโรนไดไอโซไซยาเนต (IPD) พอลิ (1, 4-บิวเทนไดออล) โทลูอีน-2,4-ไดไอโซไซยาเนต (มวลโมเลกุล 900, PB900) และพอลิ(พรอพิลีนไกลคอล)โทลูอีน-2,4-ไดไอโซไซยาเนต (มวลโมเลกุล 1000, PP1000) ในการสังเคราะห์โคพอลิยูรีเทน-ยูเรียทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง ML MDI และเมตา-ไซลิวลีนไดเอมีน ซึ่งการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบและโคพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟาเรดสเปกโทรสโกปี การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ การละลาย ความหนืด การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาลิซิส ศึกษาการติดไฟของพอลิเมอร์โดยการวัดค่าลิมิตติงออกซิเจนอินเดกซ์ จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนพบว่าพอลิเมอร์ของโลหะนิกเกิลมีความสามารถทนความร้อนได้ดีกว่าพอลิเมอร์ของโลหะสังกะสีและการใส่เมตา-ไซลิวลีนไดเอมีนในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันทำให้โคพอลิยูรีเทน-ยูเรียมีสมบัติความเสถียรต่อความร้อนดีขึ้น

สาขาวิชา **ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์** ลายมือชื่อนิสิต ดัชชนี ไกรศิริ

ปีการศึกษา **2005** ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นวลพรรณ จันทรศิริ

 # # 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, ^{1}H 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.

CONTENTS

Page

Page

LIST OF FIGURES

Page

Page

LIST OF TABLES

Page

Page

LIST OF SCHEMES

Page

Page

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATION

DBTDL	Dibutytin 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 *m*-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 *m*-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 *m*-xlylenediamine 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-xylylenediamine 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-xylylenediamine 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-xylylenediamine at the mole ratio of 1.5:3.0:0.5
ZnL-PUU	Zinc-containing polyurethane-ureas