

รายงานฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การสังเคราะห์โพลีเมอร์ที่มีความสามารถในการแยกอิมออนของโลหะออกจากสารละลาย

โดย

นางสาวนวลพรรณ จันทศิริ

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
สนับสนุนโดย

งบประมาณแผ่นดินประจำปี 2536

กันยายน 2541

จพ
ปก 15
010442

รายงานฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การสังเคราะห์โพลีเมอร์ที่มีความสามารถในการแยกอื้อนของโลหะออกจากสารละลาย

โดย

นางสาวนवलพรรณ จันทศิริ

วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดย

งบประมาณแผ่นดินประจำปี 2536

กันยายน 2541



กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากทุนวิจัยงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ
2536 ซึ่งคณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหุ่ เลข
เลขทะเบียน 010442
วัน,เดือน,ปี 25เม.ช44

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การสังเคราะห์อีพอกซีโพลีเมอร์ (3) ที่มีหมู่เอมีนและหมู่ไฮดรอกซีโดยการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของไดโกลซิดิลอีเทอร์ออปิซิสฟีนอลเอ-อีพอกซีเรซิน (1) ด้วย 2,4-ไดอะมิโน-6-ไฮดรอกซีไพริมิดีน (2) และนำโพลีเมอร์ 3 มาทดสอบความสามารถในการจับไอออนของโลหะ 5 ชนิด คือ Ni^{2+} Cu^{2+} Co^{2+} Zn^{2+} และ Pb^{2+} ในตัวทำละลายชนิดต่างๆ ผลที่ได้คือ โพลีเมอร์ 3 มีความสามารถในการจับ Pb^{2+} เท่านั้นและความสามารถในการจับ Pb^{2+} จะดีที่สุดเมื่อใช้สารละลายผสมของไดออกเซน 80% ในน้ำเป็นตัวทำละลาย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABSTRACT

The objective of this research is to synthesize epoxy polymer (3) containing amine and hydroxy groups by crosslinking reaction of diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin (1) with 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2). The chelating ability of polymer (3) with 5 metal ions, i. e. Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} was investigated. It was found that polymer (3) could selectively chelated with only Pb^{2+} and the maximum chelating ability with Pb^{2+} was obtained when a mixture of 80% dioxane in water was used as solvent.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

กิติกรรมประกาศ	I
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	II
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	III
สารบัญ	IV
บทนำ	1
การทดลอง	3
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	4
เอกสารอ้างอิง	13
ภาคผนวก	14

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



I บทนำ

1.1 โพลีเมอร์ที่มีความสามารถในการจับไอออนของโลหะ (Chelating polymers)

ปัจจุบันได้มีผู้สนใจศึกษาเกี่ยวกับโพลีเมอร์ที่มีความสามารถในการจับไอออน (ไอออน) ของโลหะ (chelating polymer) อย่างมากเนื่องจากสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง ได้แก่ ใช้ในอุตสาหกรรม metal processing และการบำบัดน้ำเสีย เป็นต้น¹⁻³ สมบัติของโพลีเมอร์ที่มีความสามารถในการจับไอออนของโลหะซึ่งเป็นที่ต้องการ คือ มีความจุ (capacity) สูง และมีความสามารถในการเลือกจับไอออนของโลหะที่ต้องการ (selectivity) จึงมีผู้พยายามวิจัยและพัฒนาเพื่อให้ได้ chelating polymer ที่มี capacity และ selectivity สูงขึ้น

ความสามารถในการจับไอออนของโลหะของ chelating polymer นั้นขึ้นอยู่กับความสามารถของลิแกนด์ที่อยู่บนโซ่โพลีเมอร์ในการเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ^{4,5} โดยทั่วไปสิ่งที่มีผลต่อความสามารถในการจับไอออนของโลหะได้แก่ (1) ชนิดของไอออนของโลหะ (2) โครงสร้างของลิแกนด์ (3) โครงสร้างของโพลีเมอร์ที่อยู่รอบลิแกนด์ (4) ความเสถียรของสารเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ (5) ตัวทำละลายและ pH และ (6) อุณหภูมิ

ตัวอย่างของ chelating resin ที่มีผู้สังเคราะห์ได้แก่ Feng และคณะ⁶ ได้ทำการสังเคราะห์โคโพลีเมอร์ของ 1-(β -acrylamidoethyl)-3-hydroxy-2-methyl-4(1H) pyridinone และ N,N'-dimethylacrylamide เมื่อใช้ N,N'-ethylene-bis-acrylamide เป็นสารเชื่อมโยง (crosslinking agent) ผลการวิจัยพบว่า chelating resin ที่ได้มี selectivity ในการจับ Fe^{3+} ได้ดีและ capacity ในการจับ Fe^{3+} คือ 146 $\mu\text{mol/g}$ เมื่อใช้ batch process และ 144 $\mu\text{mol/g}$ เมื่อใช้ column process

Latha และคณะ⁷ ได้สังเคราะห์ polycrylamide โดยใช้ N,N'-methylene-bis-acrylamide เป็นสารเชื่อมโยง และพบว่า chelating resin ที่ได้มี capacity ของการจับ Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ในปริมาณ 3.62 4.22 1.48 และ 1.67 meqv/g ตามลำดับ

1.2 อีพอกซีโพลีเมอร์

อีพอกซีโพลีเมอร์เป็นเทอร์โมเซตโพลีเมอร์ที่มีการนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลาย⁸ เช่น ใช้เป็นกาว วัสดุเคลือบผิว แม่พิมพ์ ชิ้นส่วนยานยนต์ และผลิตภัณฑ์พลาสติกเสริมแรง เป็นต้น

อีพอกซีเรซินที่นิยมใช้มากที่สุดคือ diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) (1) เมื่อนำ DGEBA มาทำปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslinking reaction) จะได้เป็นอีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีโครงสร้างเป็นร่างแห 3 มิติ ตัวอย่างของสารที่ใช้ทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่นิยมใช้ได้แก่ เอมีน เป็นต้น โดยปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกซีของ DGEBA และหมู่เอมีน

1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมอีพอกซีโพลีเมอร์ (3) โดยการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ diglycidyl ether of bisphenol A (1) ด้วย 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2) เพื่อให้ได้อีพอกซีโพลีเมอร์ (3) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีโครงสร้างเป็นร่างแห 3 มิติ และนำ (3) ไปทดสอบความสามารถในการจับไอออนของโลหะในสารละลายต่างๆโดยศึกษาทั้ง chelating selectivity และ chelating capacity

เหตุผลที่เลือกใช้อีพอกซีโพลีเมอร์ (3) เนื่องจากมีสมบัติที่ดีได้แก่ มีความเสถียรและทนทานต่อสารเคมีได้ดี เป็นต้น เนื่องจาก 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2) มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถจับไอออนของโลหะที่อยู่ในสารละลายได้และการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของอีพอกซีเรซินด้วย (2) สามารถทำได้ง่าย จึงเลือกใช้โพลีเมอร์ (3) เป็น chelating polymer

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1.4.1 เตรียมอุปกรณ์และสารเคมี

1.4.2 ศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA (1) ด้วย 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2) ด้วยวิธี differential scanning calorimetry (DSC) และหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับเตรียมอีพอกซีโพลีเมอร์ (3)

1.4.3 เตรียมอีพอกซีโพลีเมอร์ (3) ตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของ (3) ด้วยวิธี infrared spectroscopy (IR) DSC และ thermogravimetric analysis (TGA)

1.4.4 ทดสอบความสามารถในการจับไอออนของโลหะของโพลีเมอร์ที่เตรียมได้ในสารละลายต่างๆ

1.4.5 สรุปผลการทดลอง

II การทดลอง⁹

2.1 เครื่องมือ

Netsch DSC 200

Perkin Elmer TGA7

Perkin Elmer 1706 Infrared Spectrophotometer

Varian SpectraAA 300 Atomic Absorption Spectrophotometer

2.2 สารเคมีที่ใช้เตรียมสารละลายของไอออนของโลหะ

Cobalt (II) chloride hexahydrate

Copper (II) nitrate trihydrate

Lead (II) nitrate

Nickel (II) nitrate hexahydrate

Zinc (II) nitrate hexahydrate

2.3 การเตรียมอีพอกซีโพลีเมอร์ (crosslinked DGEBA) (3)

ผสม DGEBA (1) (D.E.R. 331 epoxy resin. จากบริษัท Dow Chemical Thailand, E.E.W. 181-192) และ 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2) ให้มี equivalent weight ratio ของ 1:2 = 1:1 1:1.3 และ 1:2 แล้วเทลงในกระจกนาฬิกาที่เคลือบด้วย silicone grease ให้ความร้อนกับของผสมดังกล่าวที่อุณหภูมิ 185°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้เป็นอีพอกซีโพลีเมอร์ (crosslinked DGEBA) (3) ที่ให้เย็นลงจนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง ล้าง 3 ด้วย dioxane ที่อุ่นเพื่อขจัด 1 และ 2 ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก นำ 3 มาอบที่ 110°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อขจัด dioxane ออก

2.4 การทดสอบความสามารถในการจับโลหะของ 3 ด้วยวิธี batch method

เติม crosslinked DGEBA (3) 0.5 กรัม ลงในขวด Erlenmeyer ขนาด 125 ml ที่มีสารละลายไอออนของโลหะ 20 ml ปิดขวดและกวนของผสมเป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง ทำการกรองเพื่อแยก 3 ออกจากสารละลายและล้าง 3 ด้วยตัวทำละลายที่ใช้เตรียมสารละลายไอออนของโลหะ นำ filtrate ที่ได้มาหาปริมาณไอออนของโลหะด้วยวิธี Atomic Absorption Spectrophotometry

III ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ปฏิกริยาเชื่อมขวางของ DGEBA (1) ด้วย 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2)

การศึกษาปฏิกริยาเชื่อมขวางของ DGEBA (1) ด้วยสารเชื่อมขวาง 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2) สามารถทำได้โดยใช้เทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) การทดลอง DSC ทำได้โดยให้ความร้อนกับของผสมระหว่าง 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1 1:1.3 และ 1:2 ใน aluminum pan ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเพื่อให้ได้เป็นอีพอกซีโพลีเมอร์ 3 (crosslinked DGEBA)

เพื่อศึกษาเบื้องต้นว่าปฏิกริยาเชื่อมขวางสามารถเกิดขึ้นได้ จึงทำการทดลอง DSC โดยให้ความร้อนใน first heating cycle ในช่วงอุณหภูมิ -100 ถึง 210°C ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ จากนั้นให้ความเย็นกับตัวอย่างจนมีอุณหภูมิ -100°C และให้ความร้อนครั้งที่ 2 (second heating cycle) ในช่วงอุณหภูมิเหมือนกับใน first heating cycle จากการทำ first heating cycle พบว่าค่า T_g (glass transition temperature) ของ DGEBA ที่ยังไม่เกิดปฏิกริยาเชื่อมขวางในแต่ละตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกันและมีการเปลี่ยนแปลงของค่า T_g ในการทำ second heating cycle (รูปที่ 3.1a, 3.1b และ 3.1c ในภาคผนวก และ ตารางที่ 3.1) แสดงว่าเกิดปฏิกริยาเชื่อมขวางขึ้นแต่ไม่สมบูรณ์ และของผสมระหว่าง 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:2 เกิดปฏิกริยาเชื่อมขวางมากที่สุดเนื่องจากมี T_g สูงที่สุด

ตารางที่ 3.1 ค่า glass transition temperature (T_g) ของโพลีเมอร์ 3 ที่เกิดปฏิกริยาเชื่อมขวางบางส่วน

Equivalent weight ratio ของ 1:2	T_g ที่ได้จาก first heating cycle ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ที่ได้จาก second heating cycle ($^{\circ}\text{C}$)
1:1	-14.7	-8.4
1:1.3	-14.4	-4.4
1:2	-14.5	-3.2

ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เกิดอย่างสมบูรณ์ การทดลอง DSC ที่ใช้คือ แบบ dynamic ที่ช่วงอุณหภูมิ -80 ถึง 350°C ที่อัตราการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ รูปที่ 3.2a 3.2b และ 3.2c (ภาคผนวก) แสดง DSC thermogram ของตัวอย่าง 3 ตัวอย่าง ที่ equivalent weight ratio ของ 1 และ 2 เท่ากับ 1:1 1:1.3 และ 1:2 ตามลำดับ ค่า Tg ของ DGEBA ที่ได้มีค่าน้อยกว่าการทดลองในตารางที่ 3.1 เนื่องจากใช้อัตราการให้ความร้อนต่ำกว่า และพบว่าตัวอย่าง 3 ตัวอย่างแสดงการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางซึ่งได้เป็น exothermic peak ที่ช่วงอุณหภูมิ 215 ถึง 230°C ตามด้วยการเกิด post curing ซึ่งพีกของ post curing ซ้อนทับกับพีกของการเกิด decomposition ของ DGEBA ที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางแล้ว จึงไม่สามารถหา enthalpy ของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้

จากการทดลอง DSC แบบ isothermal ที่อุณหภูมิ 190°C (รูปที่ 3.3a และ 3.3b ในภาคผนวก) พบว่า ตัวอย่างของผสมของ 1 และ 2 ที่มี equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1 ให้ค่า peak maxima ที่เวลา 17 นาที และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เกิดอย่างสมบูรณ์คือ 44 นาที ตัวอย่างของผสมของ 1 และ 2 ที่มี equivalent weight ratio เท่ากับ 1:2 ให้ค่า peak maxima ที่เวลาน้อยกว่าคือ 15 นาที เนื่องจากมีปริมาณของสารเชื่อมโยง 2 มากกว่าและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เกิดอย่างสมบูรณ์คือ 35 นาที

การทดลองขั้นต่อไปคือ การเตรียม crosslinked DGEBA (3) เพื่อนำไปทดสอบการจับไอออนของโลหะ จากข้อมูล DSC ที่ได้ข้างต้น จึงเลือกทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารเชื่อมโยง 2 ที่อุณหภูมิ 185°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์ หลังจากนั้นทำการล้าง crosslinked DGEBA ที่ได้ด้วย dioxane ที่อุณหภูมิ 1 และ 2 ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาออก และนำ crosslinked DGEBA ไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตารางที่ 3.2 แสดง yield ของ 3 ที่ได้จากการใช้ของผสมของ 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio ต่างกัน

ตารางที่ 3.2 Yield ของ crosslinked DGEBA (3) ที่ได้จากการใช้ของผสมของ 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio ต่างกัน

Equivalent ratio ของ 1:2	Yield ของ 3 (%)
1:1	42
1:1.3	50
1:2	69

3.2 Characterization ของ crosslinked DGEBA (3)

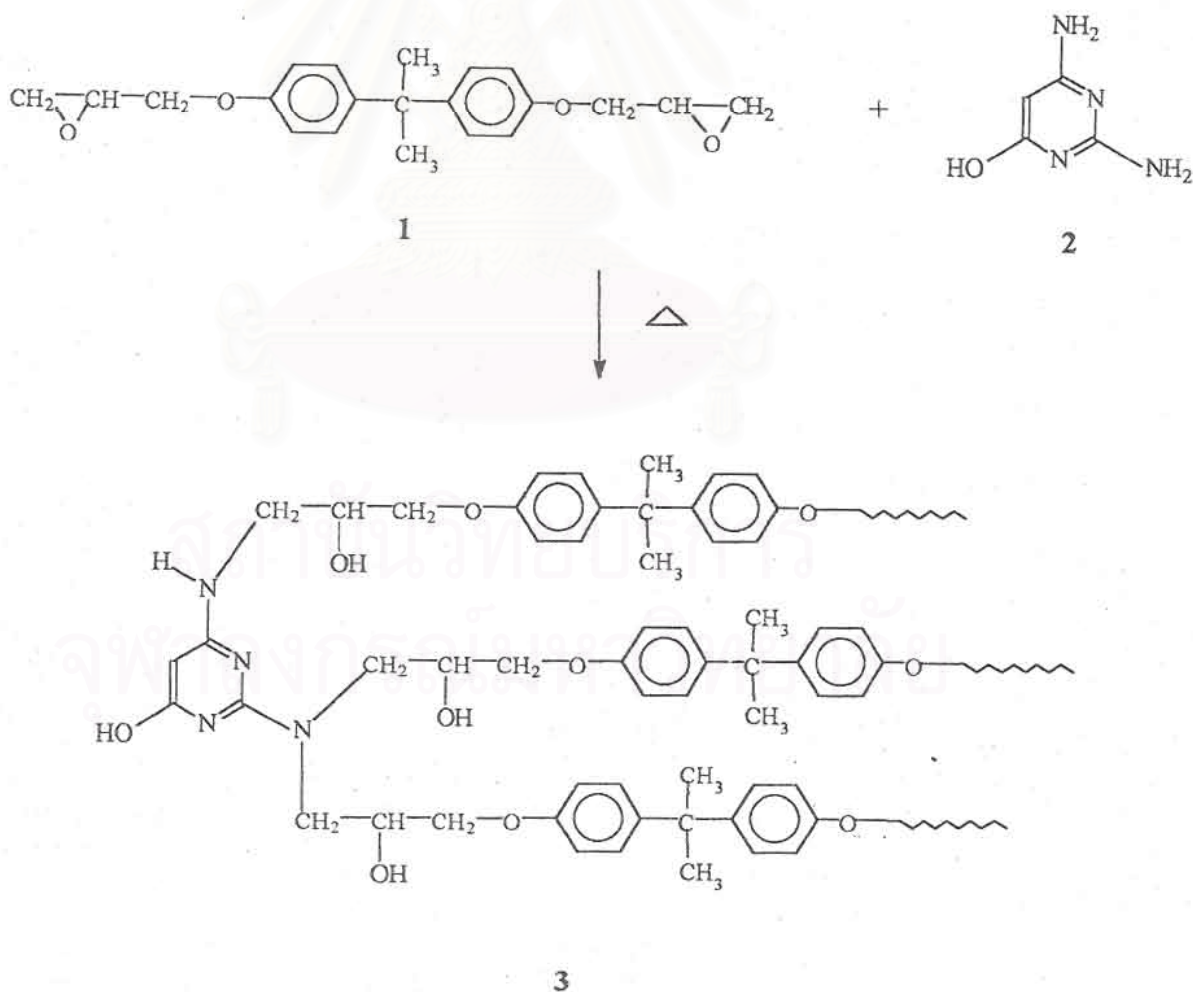
จาก IR สเปกตรัมของ 3 ที่ได้จากของผสมของ 1 และ 2 ที่มี equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1 (รูปที่ 3.4 ในภาคผนวก) พีกที่แสดงคือ O-H และ N-H stretching ซึ่งซ้อนทับกันในช่วง $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ พีกของ C=N stretching ที่ 1634 cm^{-1} แสดงว่ามี 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2) อยู่ใน crosslinked DGEBA (3) นอกจากนี้ การหายไปของพีกที่ 920 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกของหมู่เอพอกซีใน DGEBA (1) นั้นเป็นการยืนยันว่าเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางขึ้น

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของ 3 ทำได้โดยใช้เทคนิค DSC และ thermogravimetric analysis (TGA) ในการทำ DSC ต้องใช้ heating cycle 2 cycle ใน first heating cycle ใช้อุณหภูมิในช่วง 0 ถึง 210°C ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ จากนั้นให้ความเย็นกับตัวอย่างโดยใช้อัตราการให้ความเย็น $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ จนมีอุณหภูมิ -100°C และให้ความร้อนใน second heating cycle ในช่วงอุณหภูมิเหมือนกับใน first heating cycle ที่อัตราการให้ความร้อน $20^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ จากการทำ first heating cycle พบ endothermic effect ที่ช่วงอุณหภูมิ $60-140^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากการระเหยของ dioxane จากการทำ second heating cycle พบค่า T_g ของ 3 ที่ได้จากของผสมของ 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio 1:1 1:1.3 และ 1:2 ที่ 115 113 และ 117°C ตามลำดับ (รูปที่ 3.5a 3.5b และ 3.5c ในภาคผนวก)

TGA thermogram ของ 3 ที่ได้จากของผสมของ 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio 1:1 (รูปที่ 3.6a ในภาคผนวก) แสดงการเกิด decomposition 2 ช่วง ช่วงแรก

เกิดที่ 100-240°C ช่วงที่ 2 เกิดที่ 240-500°C ซึ่งเป็นการเกิด decomposition ของ 3 TGA thermogram ของ 3 ที่ได้จากของผสมของ 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio 1:1.3 และ 1:2 (รูปที่ 3.6b และ 3.6c ในภาคผนวก) มีแนวโน้มเดียวกันกับที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

กลไกของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เป็นไปได้คือ หมู่ primary amine (-NH₂) ใน 2 ซึ่งทำหน้าที่เป็น nucleophile เข้าทำปฏิกิริยาเปิด epoxide ring ใน 1 ทำให้ได้อีพอกซีโพลีเมอร์ 3 ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห (network) (แผนภาพที่ 3.1) การเปิด epoxide ring โดยหมู่ primary amine เกิดได้ง่ายซึ่งทำให้ primary amine เปลี่ยนเป็น secondary amine การเปิด epoxide ring โดยหมู่ secondary amine เกิดยากขึ้นเนื่องจากมี steris effect เนื่องจาก yield ของ 3 เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ 2 แต่ค่า T_g ของ 3 มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก แสดงว่าโพลีเมอร์ 3 ที่ได้จากการใช้ 2 ในปริมาณต่างกันมี crosslink density ใกล้เคียงกัน จึงอาจเป็นไปได้ที่หมู่ primary amine ทั้ง 2 หมู่ใน 2 ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับ 1 อย่างสมบูรณ์



แผนภาพที่ 3.1

3.3 การทดสอบความสามารถในการจับไอออนของโลหะของ อีพอกซีโพลีเมอร์ (3)

3.3.1 การจับไอออนของโลหะในน้ำ

ไอออนที่ทำการศึกษาคือ Ni^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+} Co^{2+} และ Zn^{2+} วิธีการจับไอออนของโลหะที่ใช้คือ batch method ตารางที่ 3.4 แสดงความสามารถของโพลีเมอร์ 3 ที่ได้จากการใช้ 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio 1:1 ในการจับไอออนของโลหะที่อยู่ในน้ำ

ตารางที่ 3.4 Chelating capacity ของโพลีเมอร์ 3 ในการจับไอออนของโลหะที่อยู่ในน้ำ

ไอออนของโลหะ	Chelating capacity		
	mmol/g	mg/g	meqv/g
Ni^{2+}	0.08	4.6	0.16
Pb^{2+}	0.13	27.9	0.27
Cu^{2+}	0.12	7.7	0.24
Co^{2+}	0.14	8.2	0.28
Zn^{2+}	0.15	9.9	0.30

ความสามารถในการจับไอออนของโลหะแบ่งเป็น 2 อย่าง คือ chelating capacity และ chelating selectivity จากตารางที่ 4 chelating capacity ของ 3 มีค่าต่ำเนื่องจาก 3 เกิดการบวมตัว (swell) ในน้ำได้ไม่ดี ไอออนของโลหะจึงผ่านเข้าไปในรูพรุนของ 3 ได้ยาก

3.3.2 การจับไอออนของโลหะในตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและ dioxane

เนื่องจากโพลีเมอร์ 3 จับไอออนของโลหะในน้ำได้ไม่ดี จึงทำการศึกษาการจับไอออนของโลหะในตัวทำละลายอื่นที่โพลีเมอร์ 3 เกิดการบวมตัวได้ดี จากการทดลองพบว่า ตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและ dioxane ในอัตราส่วน 1:4 (80% dioxane

ในน้ำ) เป็นตัวทำละลายที่โพลีเมอร์ 3 เกิดการบวมตัวได้ดีที่สุดและสามารถละลายไอออนของโลหะได้ดีที่สุดเมื่อเทียบกับตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและตัวทำละลายอื่น ได้แก่ dimethyl formamide เมทานอล และ dimethyl sulfoxide ซึ่งไอออนของโลหะที่โพลีเมอร์ 3 สามารถจับได้ดีที่สุด (มี chelating selectivity ดีที่สุด) คือ Pb^{2+} ดังนั้น ไอออนของโลหะที่เลือกศึกษาคือ Pb^{2+}

ตารางที่ 3.5 แสดงแสดงความสามารถของโพลีเมอร์ 3 ที่ได้จากการใช้ 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio ต่างกันในการจับ Pb^{2+} ที่อยู่ในตัวทำละลายผสม 80% dioxane ในน้ำ ซึ่งโพลีเมอร์ 3 สามารถจับไอออนของโลหะได้ดีกว่าเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย และโพลีเมอร์ 3 ทุกตัวมีความสามารถในการจับไอออนของโลหะใกล้เคียงกันเนื่องจากมี crosslinking density ใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 3.5 Chelating capacity ของ 3 ในการจับ Pb^{2+}

equivalent weight ratio ของ 1:2 ที่ใช้ในการเตรียม 3	Pb^{2+} chelating capacity		
	mmol/g	mg/g	meqv/g
1:1	0.60	126.1	1.2
1:1.3	0.60	124.5	1.2
1:2	0.61	127.1	1.3

ตารางที่ 3.6 แสดงแสดงความสามารถของโพลีเมอร์ 3 ที่ได้จากการใช้ 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1 ในการจับ Pb^{2+} เมื่อใช้ความเข้มข้นของ Pb^{2+} ที่ต่างกันในการละลาย ผลการทดลองคือ โพลีเมอร์ 3 มี chelating capacity มากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ Pb^{2+} สูงขึ้น

ตารางที่ 3.6 Chelating capacity ของ 3 ที่ความเข้มข้นของ Pb^{2+} ต่างกัน

ความเข้มข้นของ Pb^{2+}		Pb^{2+} chelating capacity		
M	ppm	mmol/g	mg/g	meqv/g
0.005	1110	0.12	25.7	0.2
0.01	2060	0.17	35.4	0.3
0.02	4520	0.28	59.2	0.6
0.03	7140	0.39	81.8	0.8
0.04	9260	0.47	94.5	0.9
0.05	11300	0.55	114.6	1.1
0.06	14200	0.66	137.3	1.3
0.08	18167	0.74	154.6	1.5
0.10	22200	0.74	154.4	1.5

ตารางที่ 3.7 แสดงแสดงความสามารถของโพลิเมอร์ 3 ที่ได้จากการใช้ 1 และ 2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1 ในการจับ Pb^{2+} เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Pb^{2+} เท่ากับ 0.9 มิลลิโมล (mmol) จากการทดลองพบว่า การจับ Pb^{2+} ในช่วงแรกเกิดได้เร็วและลดลงจนถึงจุดสมดุลที่เวลา 150 นาที



ตารางที่ 3.7 Chelating capacity ของ 3 ในการจับ Pb^{2+} ที่เวลาต่างกัน

เวลา (นาที)	ปริมาณ Pb^{2+} ที่เหลือ ในสารละลาย (mmol)	ปริมาณ Pb^{2+} ที่ถูกจับ โดย 3 (mmol)	ปริมาณ Pb^{2+} ที่ ถูกจับ/10 นาที (mmol)
0	0.95	0	-
10	0.83	0.12	0.12
20	0.81	0.14	0.01
30	0.80	0.15	0.01
40	0.79	0.16	0.01
50	0.78	0.17	0.01
60	0.77	0.18	0.01
80	0.76	0.19	0.01
100	0.76	0.19	-
120	0.75	0.20	-
150	0.75	0.20	-
190	0.75	0.20	-

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4 สรุปผลการวิจัย

3.4.1 การเตรียมอีพอกซีโพลีเมอร์

การเตรียมอีพอกซีโพลีเมอร์ (3) สามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของอีพอกซีเรซินชนิด DGEBA (1) ด้วย 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2) ที่อุณหภูมิ 185°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.4.2 ความสามารถของ 3 ในการจับไอออนของโลหะในสารละลาย

เมื่อทดสอบความสามารถในการเป็น chelating polymer ของอีพอกซีโพลีเมอร์ (3) กับไอออนของโลหะ 5 ชนิด คือ Ni^{2+} Cu^{2+} Co^{2+} Zn^{2+} และ Pb^{2+} ผลที่ได้คือ 3 มี selectivity ในการจับเฉพาะไอออน Pb^{2+} เพียงตัวเดียว และ capacity ในการจับ Pb^{2+} จะดีที่สุดเมื่อใช้สารละลายผสมของ 80% dioxane ในน้ำเป็นตัวทำละลายที่ความเข้มข้นของ Pb^{2+} เท่ากับ 0.1 M ค่า chelating capacity ที่ได้คือ 154 mg/g หรือ 1.5 meqv/g

3.5 ข้อเสนอแนะ

ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของอีพอกซีเรซินชนิด DGEBA (1) ด้วย 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine (2) อาจนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านอุตสาหกรรมการเคลือบผิวได้ เนื่องจากมีการใช้สารประกอบประเภท heterocyclic หลายชนิดเป็นสารเชื่อมขวางสำหรับอีพอกซีเรซิน ได้แก่ melamine และ benzoguanamine

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Roozmond, D. A. *Eur. Polym. J.* 1988, **24**, 867.
2. Akelah, A. and Moet, A. "Functionalized Polymers and Their Applications" 1st ed., Chapman and Hall, London, 1990.
3. Maeda, H. and Egawa, H. *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **50**, 173.
4. Nishide, H.; Degushi, J. and Tsushida, E. *Chem. Lett.* 1976, 169.
5. Nishide, H. and Tsushida, E. *Makromol. Chem.* 1976, **177**, 2295.
6. Feng, M.; Van Der Does, L. and Bantjes, A. *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **52**, 21.
7. Latha, A. G.; George, B. K.; Kannan, K. G. and Ninan, K. N. *J. Appl. Polym. Sci.* 1991, **48**, 1159.
8. May, C. A. "Epoxy resins; Chemistry and technology" 2nd ed., Marcel Dekker, USA, 1988.
9. Suttipong Tunyapisetsak, M.S. Thesis, Chulalongkorn University, 1995.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

1. Specification ของ DGEBA (1) จากบริษัท Dow Chemical Thailand

Trade name	D.E.R. 331
Epoxide equivalent weight	182-192
Viscosity, MPa, 25°C	11,000-14,000
Color Gardner,max	3
Density, g/ml, 25°C	1.16
Flash point (C.O.C.), °C	255
Odor	faint epoxy odor

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2. Condition สำหรับการทำให้ thermal analysis

A. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Sample	Sample container	Heating cycle	Temperature range (°C)	Heating rate (°C/min.)	Atmosphere
Uncured epoxy resin	closed Al pans with pierced lids	1	-100 - 210	20	nitrogen gas
		cool down	210 - -100	10	
		2	-100 - 210	20	
	closed Al pans without pierced lids	-	-80 - 350	10	nitrogen gas
Crosslinked resin	closed Al pans with pierced lids	1	-100 - 210	20	nitrogen gas
		cool down	210 - -100	10	
		2	-100 - 210	20	

B. Thermogravimetric Analysis (TGA)

Sample	Sample container	Temperature range (°C)	Heating rate (°C/min.)	Atmosphere
Crosslinked resin	closed Al pans with pierced lids	ambient - 600	20	nitrogen gas

3. Condition สำหรับการทำ atomic absorption spectrophotometry

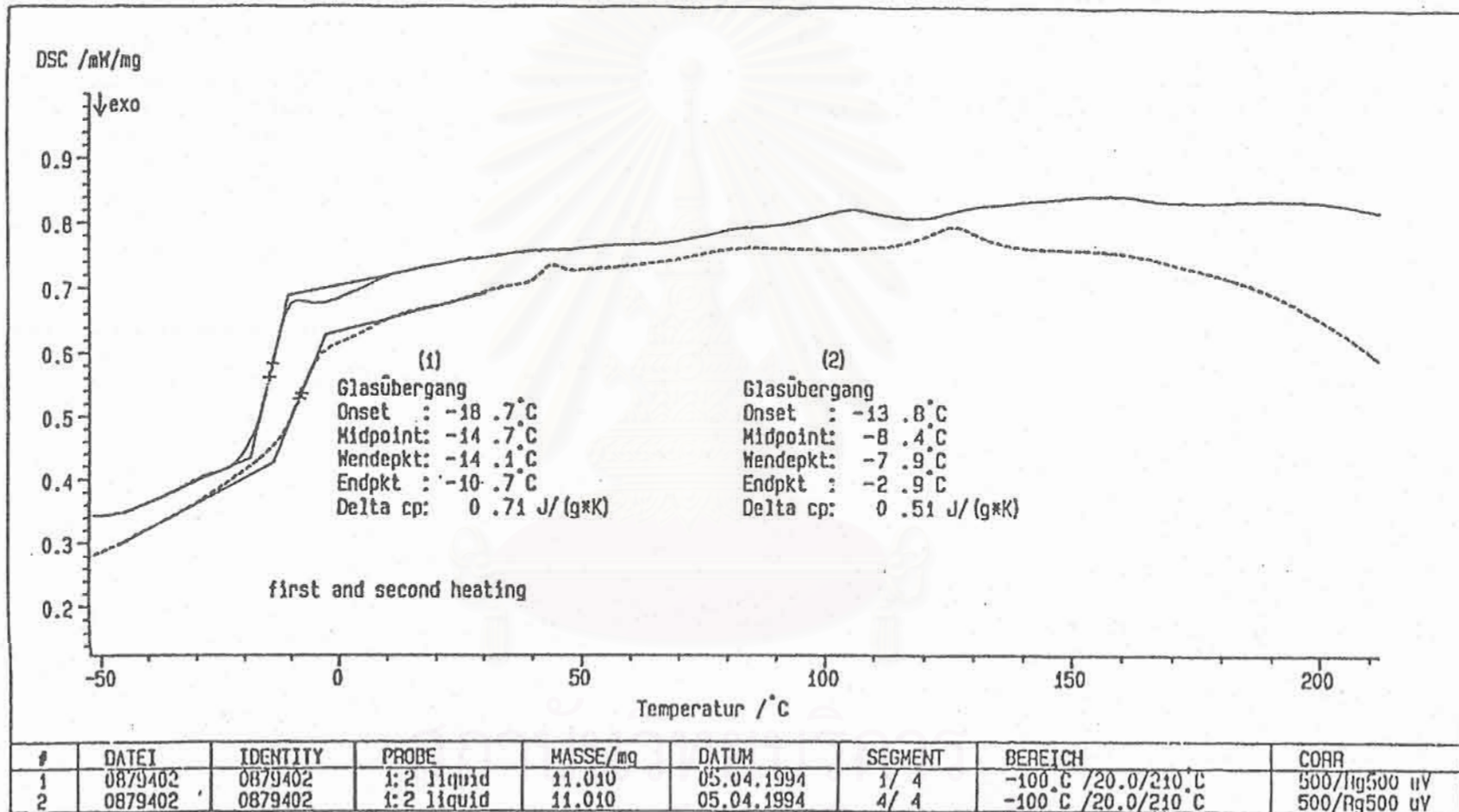
Variables \ Elements	Lead (Pb ²⁺)	Zinc (Zn ²⁺)	Nickel (Ni ²⁺)	Copper (Cu ²⁺)	Cobalt(Co ²⁺)
Instrument Mode	Absorbance	Absorbance	Absorbance	Absorbance	Absorbance
Calibration Mode	Concentration	Concentration	Concentration	Concentration	Concentration
Measurement Mode	Integration	Integration	Integration	Integration	Integration
Lamp Position	-	1	1	1	-
Lamp Current (mA)	-	5	4	4	-
Slit Width (nm)	0.5	1.0	0.2	0.2	0.2
Slit Height (nm)	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
Wavelength (nm)	283.3	213.9	232.0	327.4	240.7
Flame	Air-Acetylene	Air-Acetylene	Air-Acetylene	Air-Acetylene	Air-Acetylene
Sample Introduction	Manual	Manual	Manual	Manual	Manual
Delay Time (sec)	6	6	6	6	6
Time Constant (sec)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Measurement Time (sec)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Replicates	3	3	3	3	3
Background Correction	On	On	On	On	On
Air Flow (L/min)	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
Acetylene Flow (L/min)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

4. ตัวย่อและความหมาย

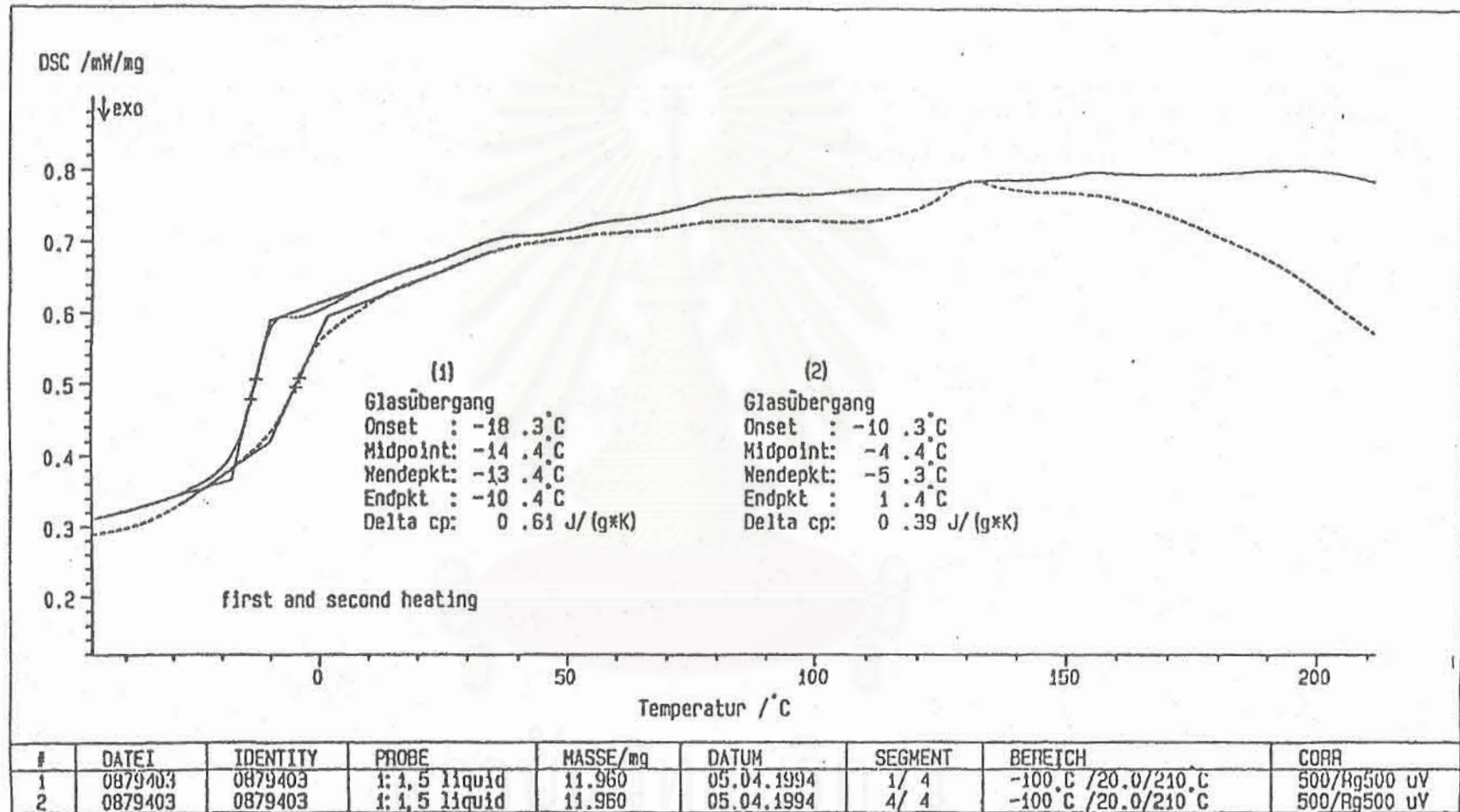
g	กรัม
μmol	ไมโครโมล
meqv	มิลลิอีควิวาเลนต์
mmol	มิลลิโมล
mg	มิลลิกรัม

5. DSC Thermograms TGA Thermograms และ IR spectrum

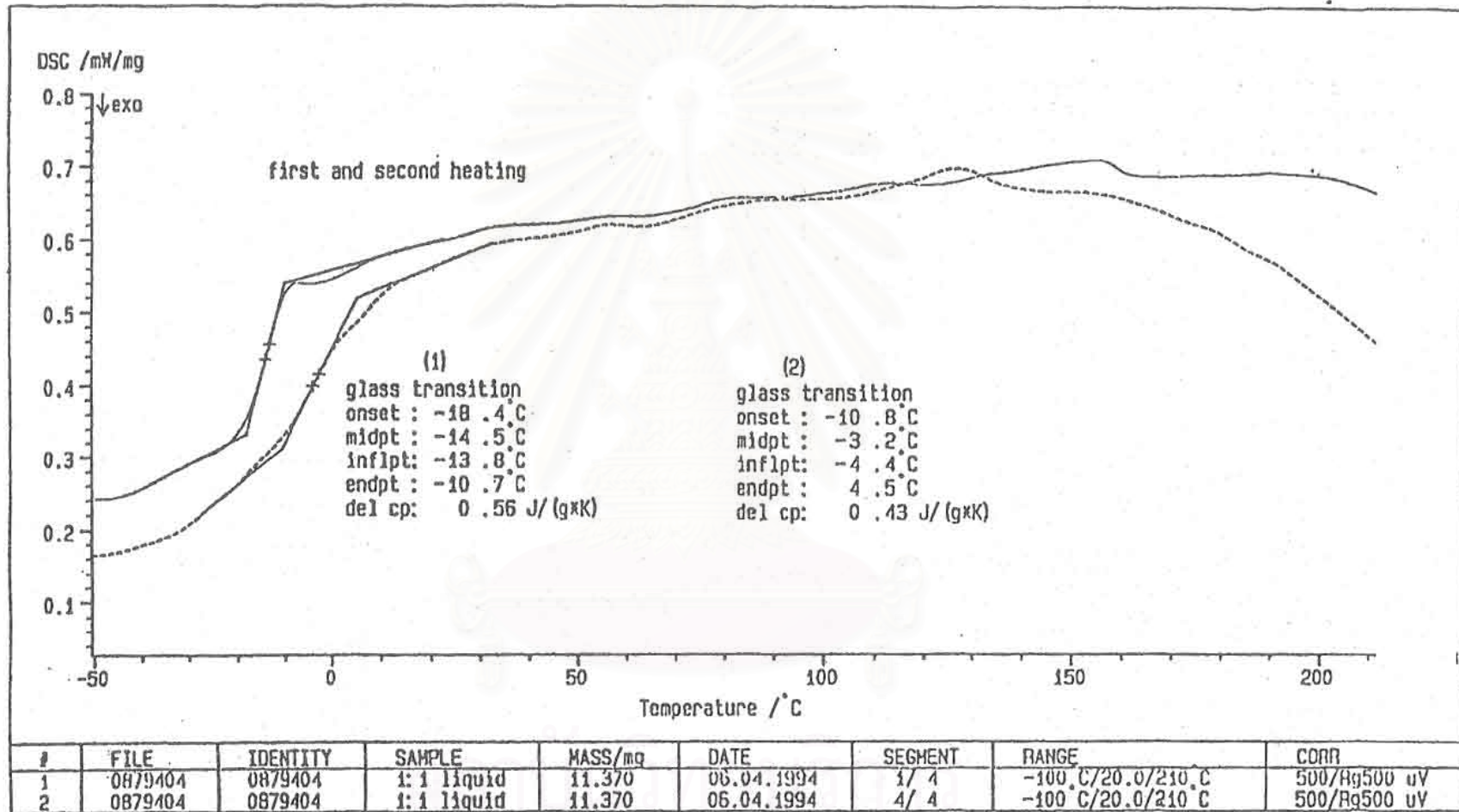
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



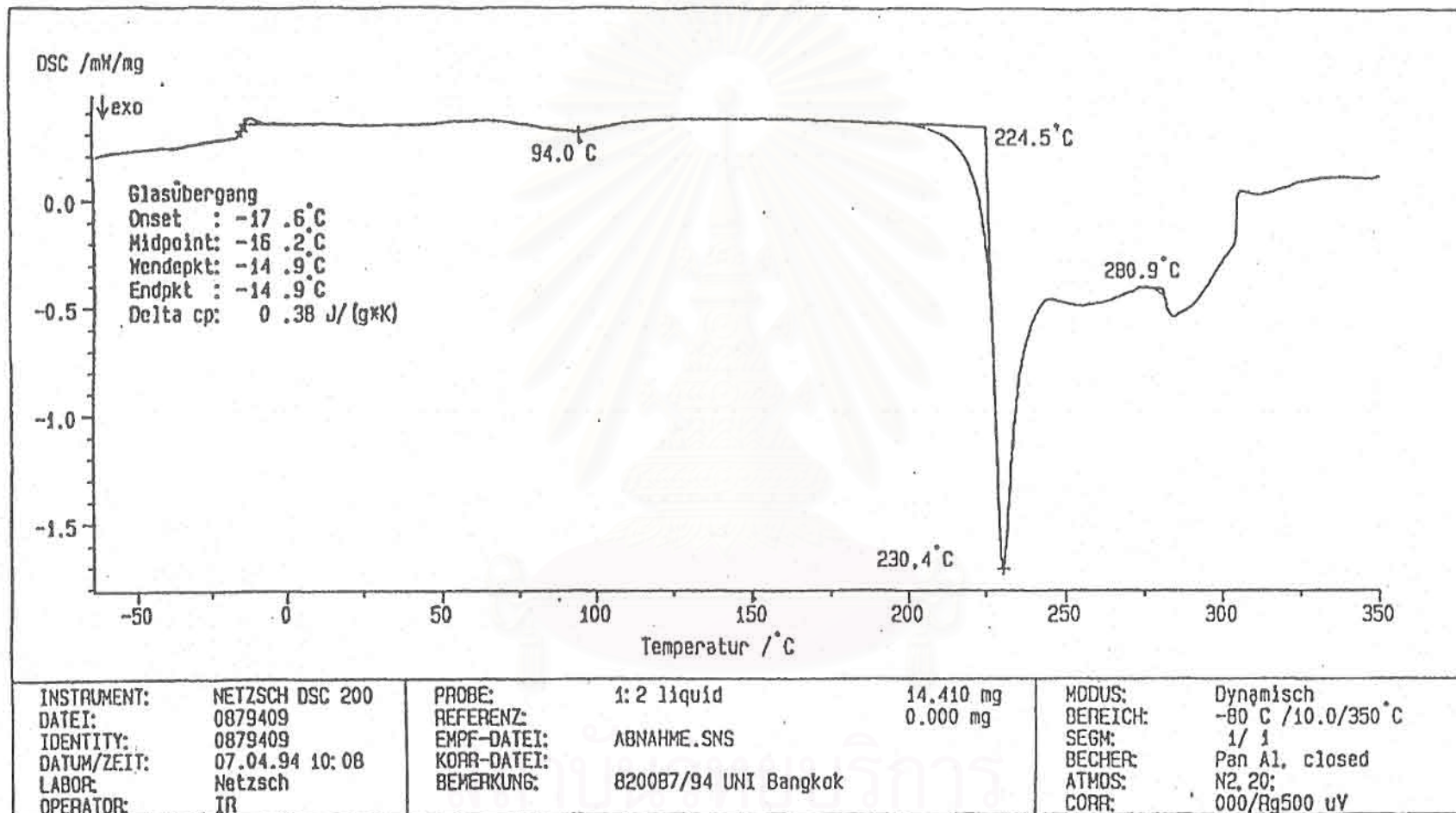
รูปที่ 3.1a DSC thermogram ของของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1 ที่ช่วงอุณหภูมิ -100-210°C



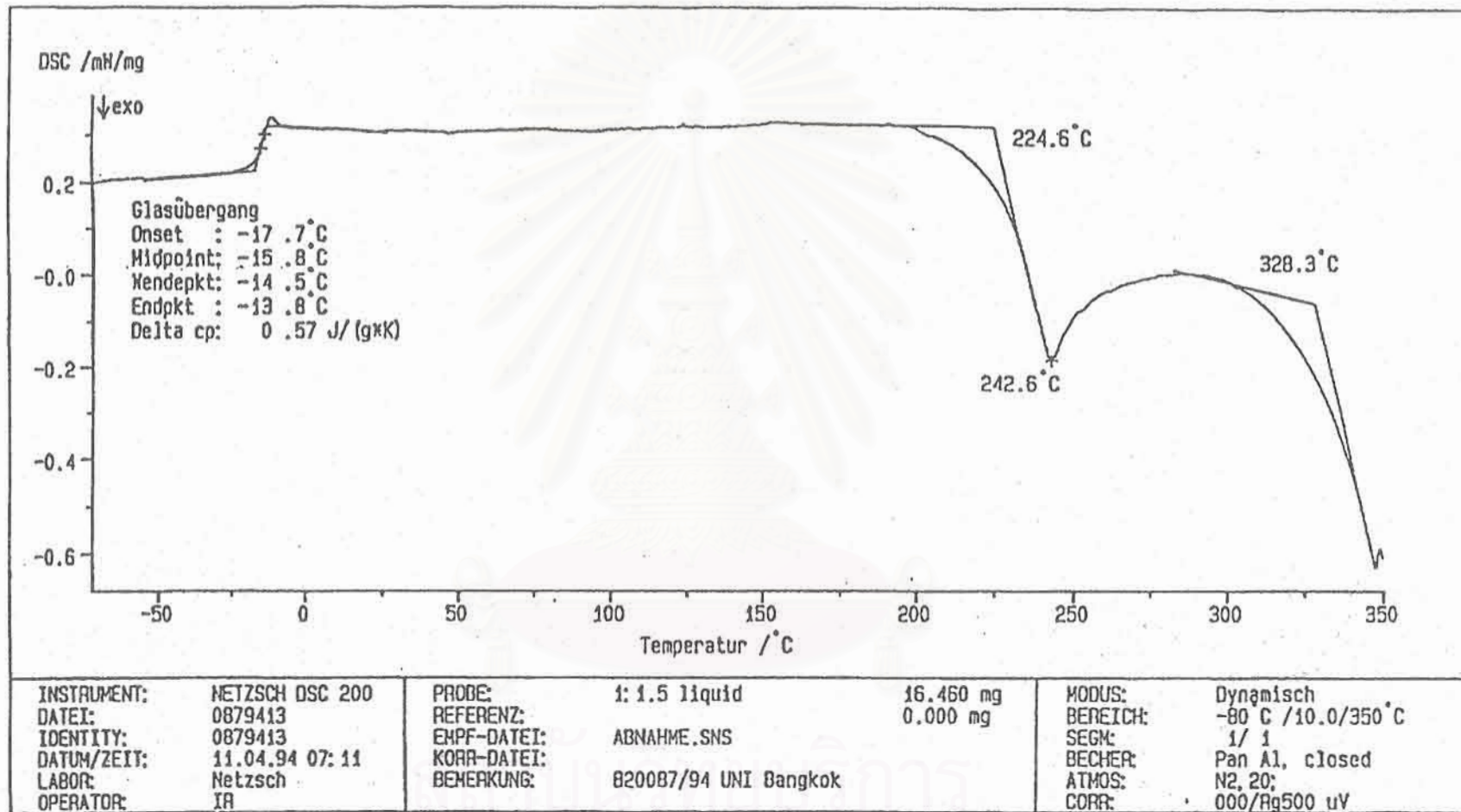
รูปที่ 3.1b DSC thermogram ของของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1.3 ที่ช่วงอุณหภูมิ -100-210°C



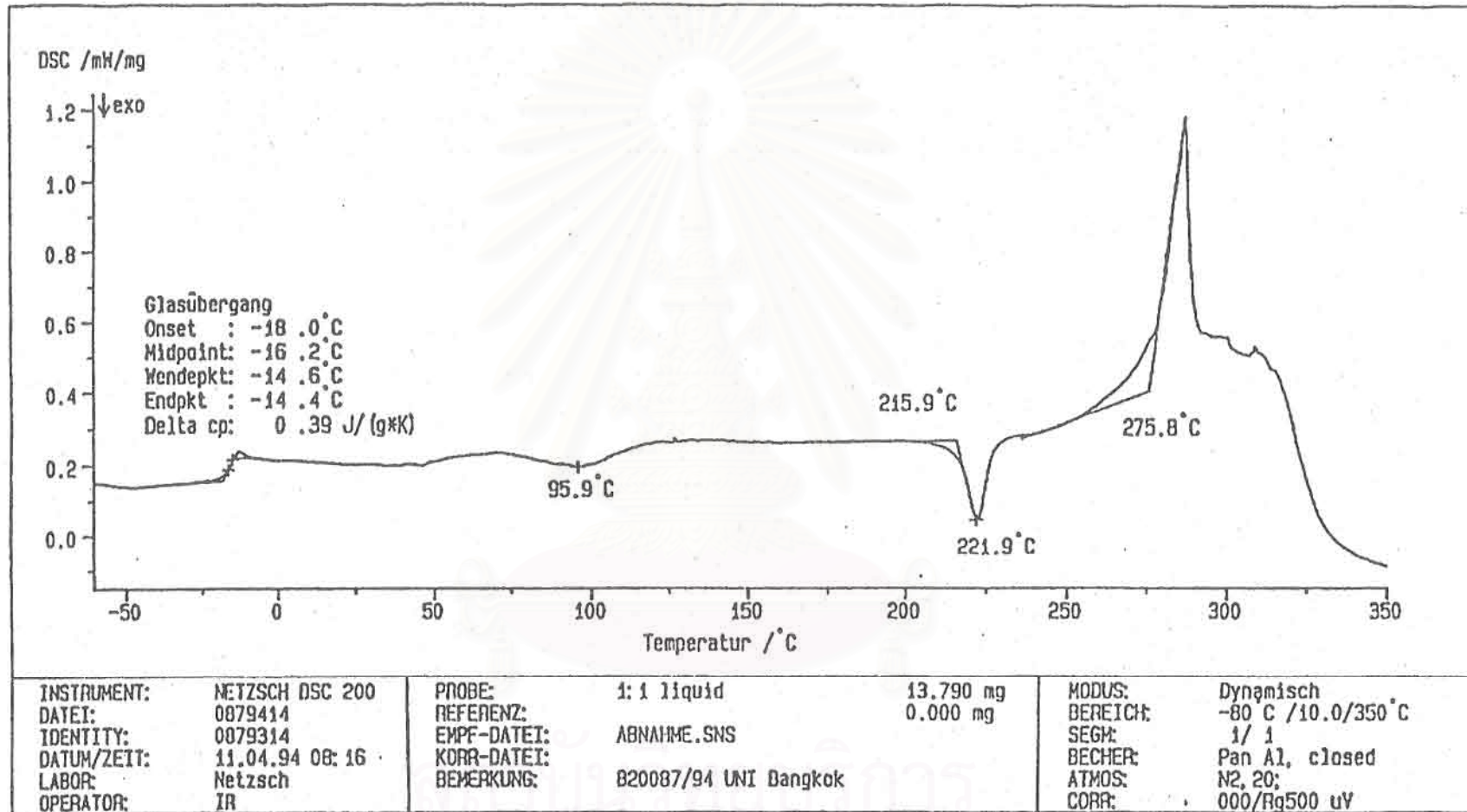
รูปที่ 3.1c DSC thermogram ของของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:2 ที่ช่วงอุณหภูมิ -100-210°C



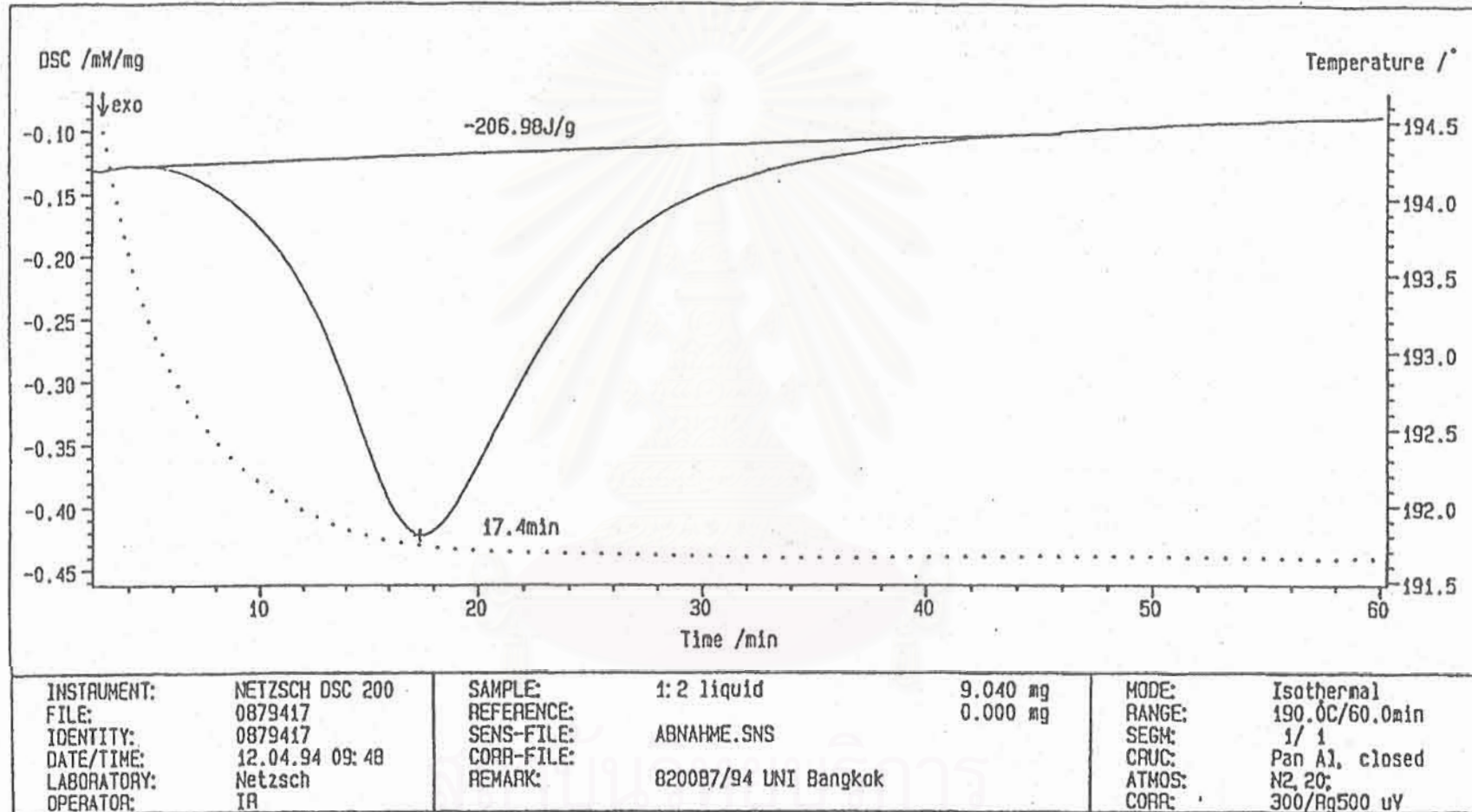
รูปที่ 3.2a DSC thermogram ของของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1 ที่ช่วงอุณหภูมิ -80-350°C



รูปที่ 3.2b DSC thermogram ของของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1.3 ที่ช่วงอุณหภูมิ -80-350°C



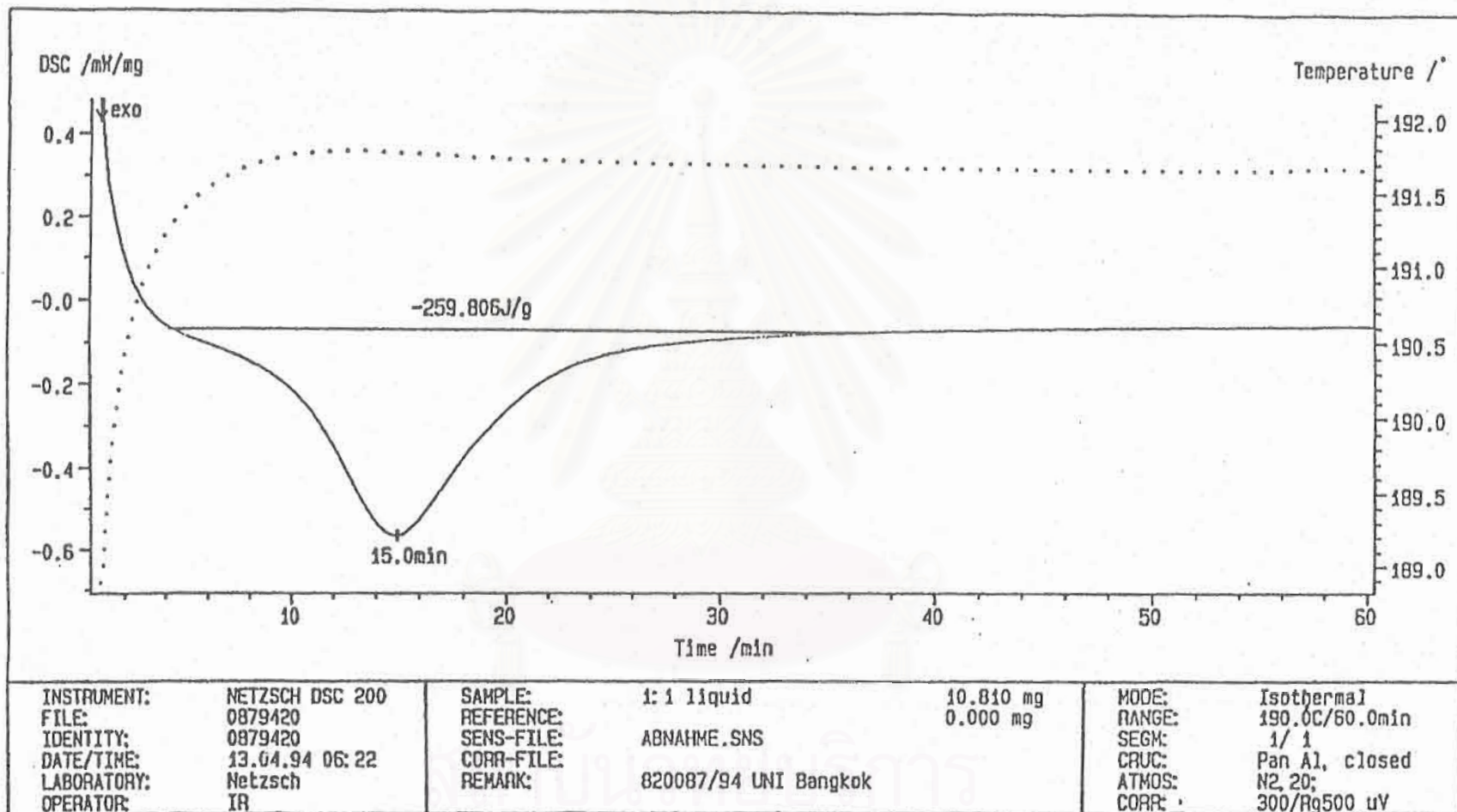
รูปที่ 3.2c DSC thermogram ของของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:2 ที่ช่วงอุณหภูมิ -80-350°C



รูปที่ 3.3a DSC thermogram ของของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1 ที่อุณหภูมิคงที่เท่ากับ 190°C

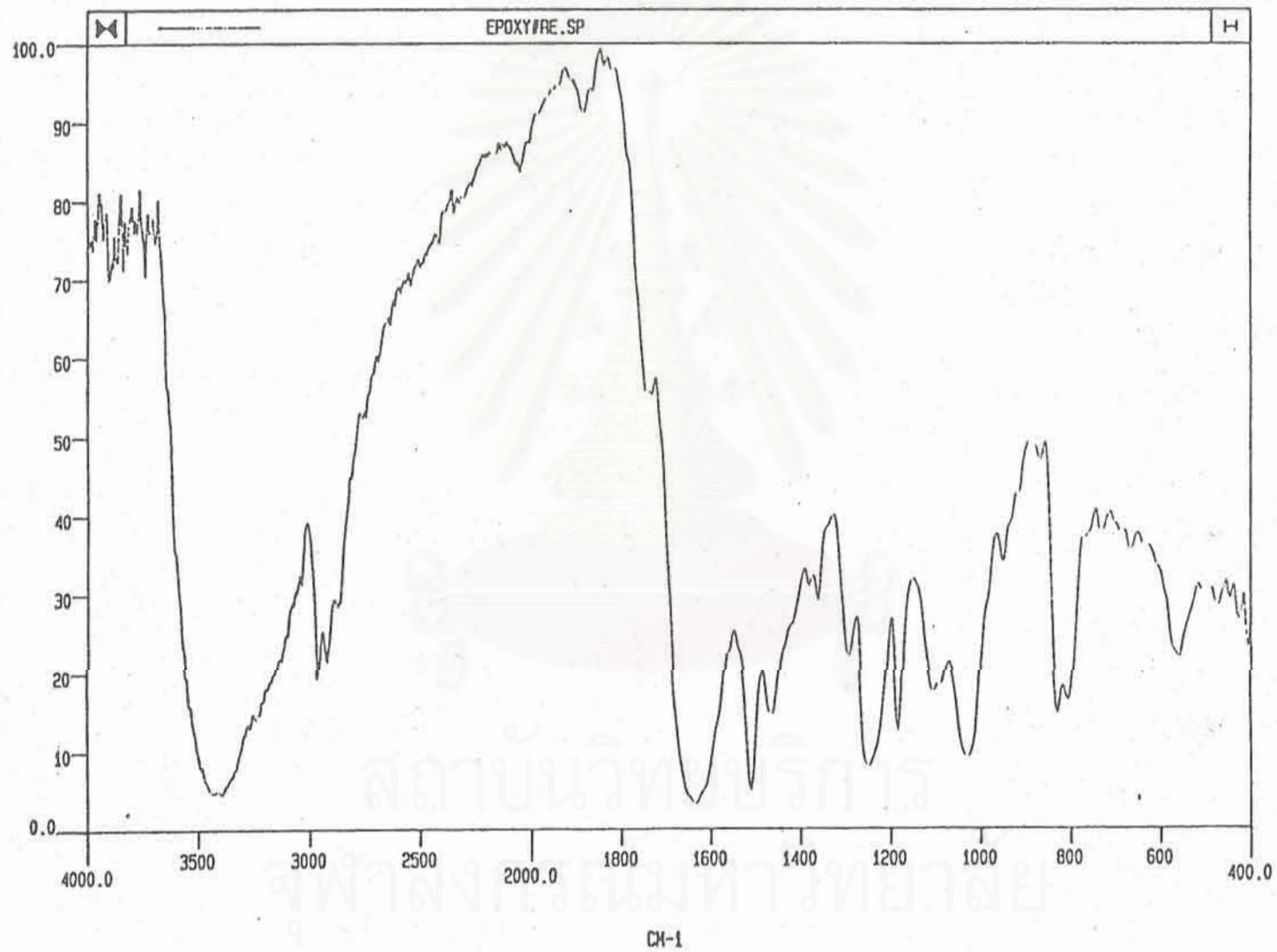
I 20122408

25

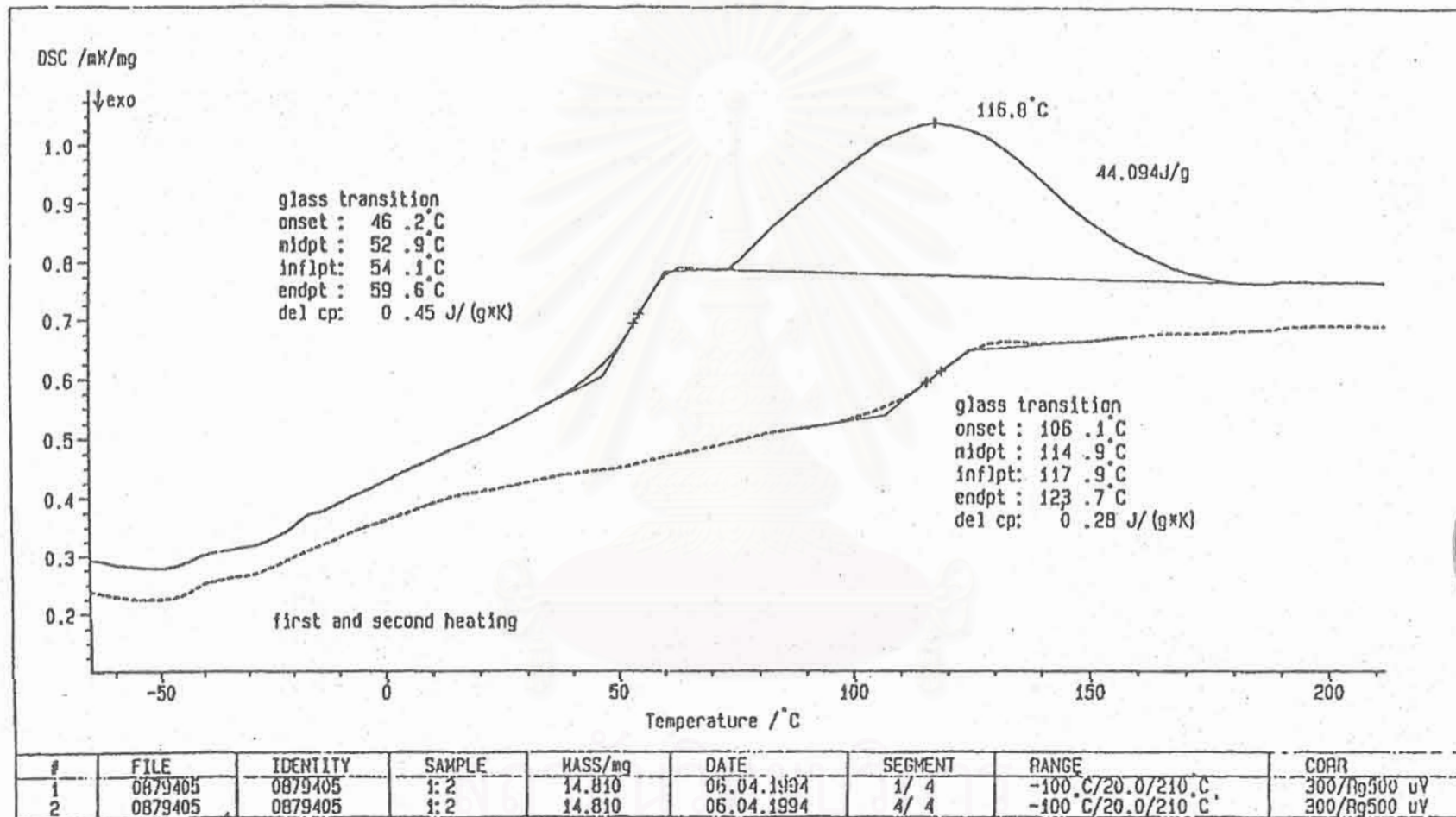


รูปที่ 3.3b DSC thermogram ของของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:2 ที่อุณหภูมิคงที่เท่ากับ 190°C

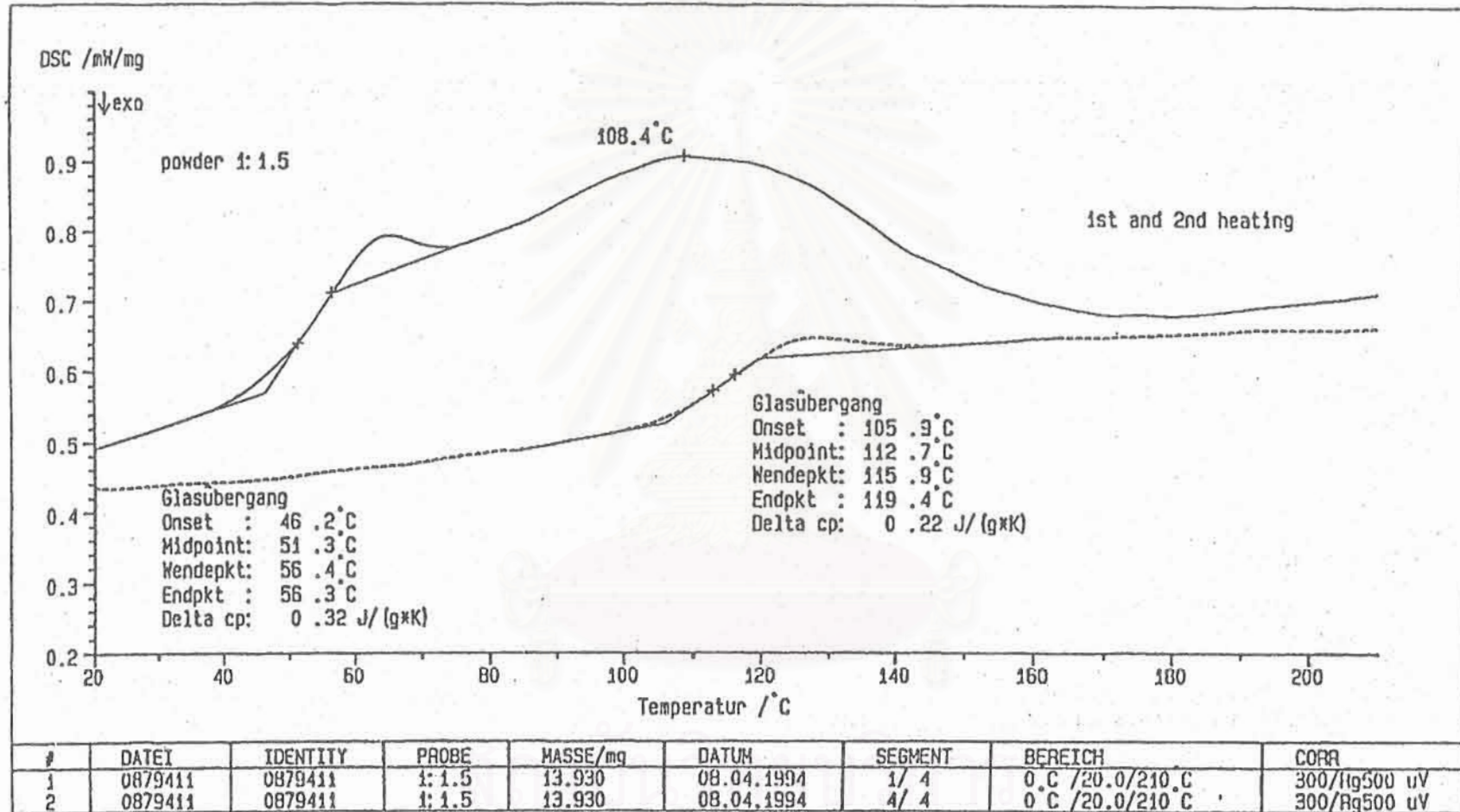
XT



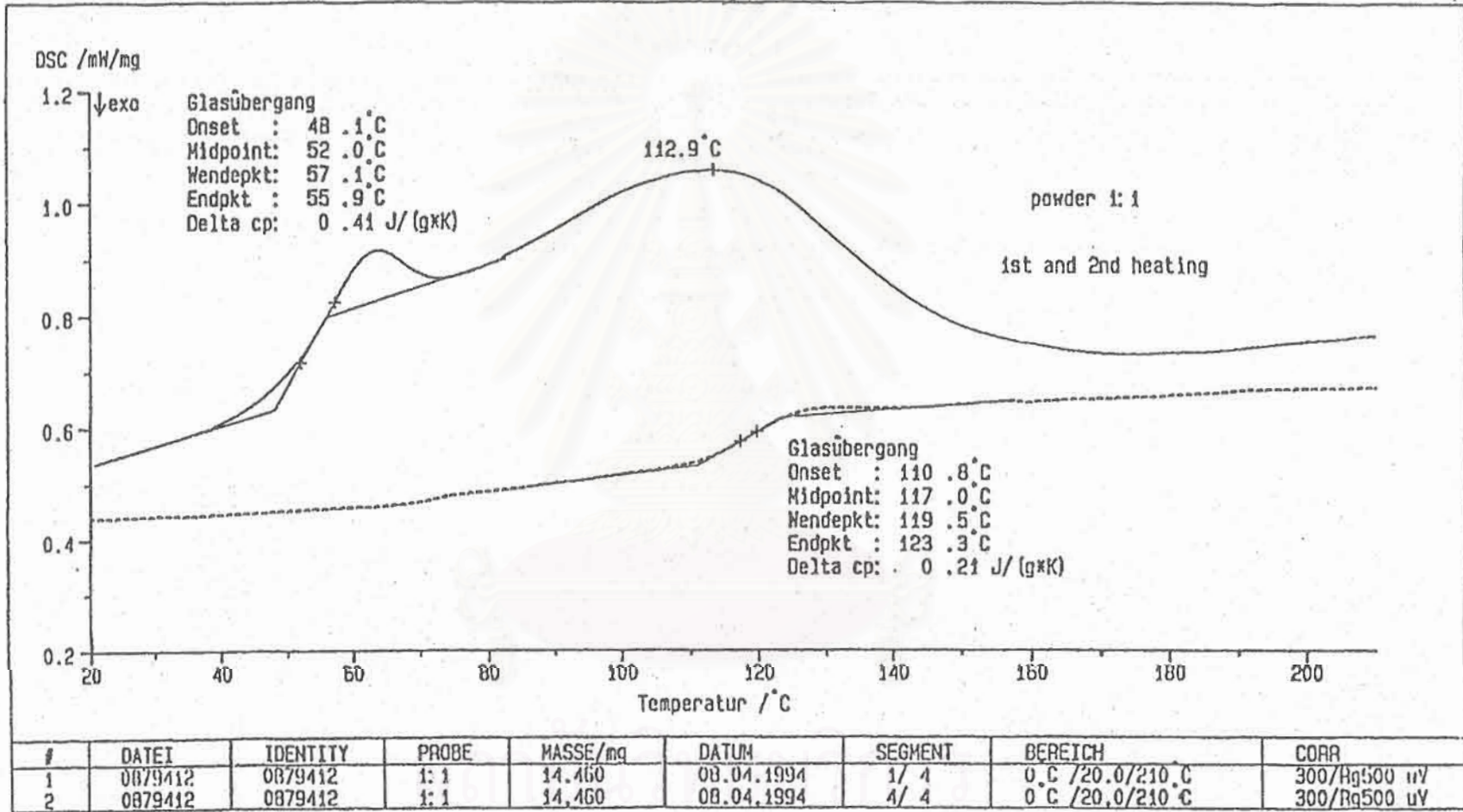
รูปที่ 3.4 IR สเปกตรัม (KBr) ของ crosslinked DGEBA (3)



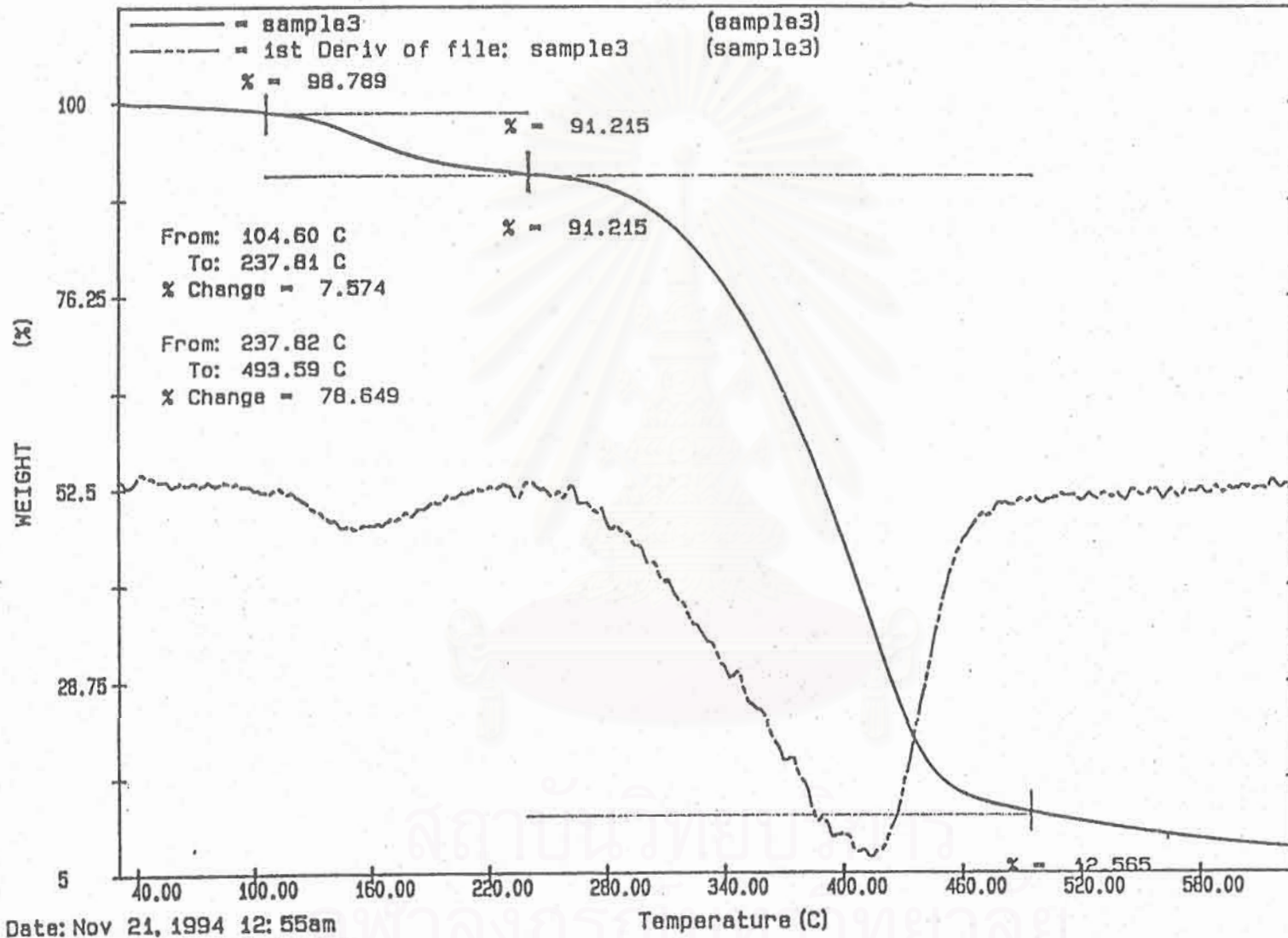
รูปที่ 3.5a DSC thermogram ของ crosslinked DGEBA (3) ที่ได้จากของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1



รูปที่ 3.5b DSC thermogram ของ crosslinked DGEBA (3) ที่ได้จากของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1.3

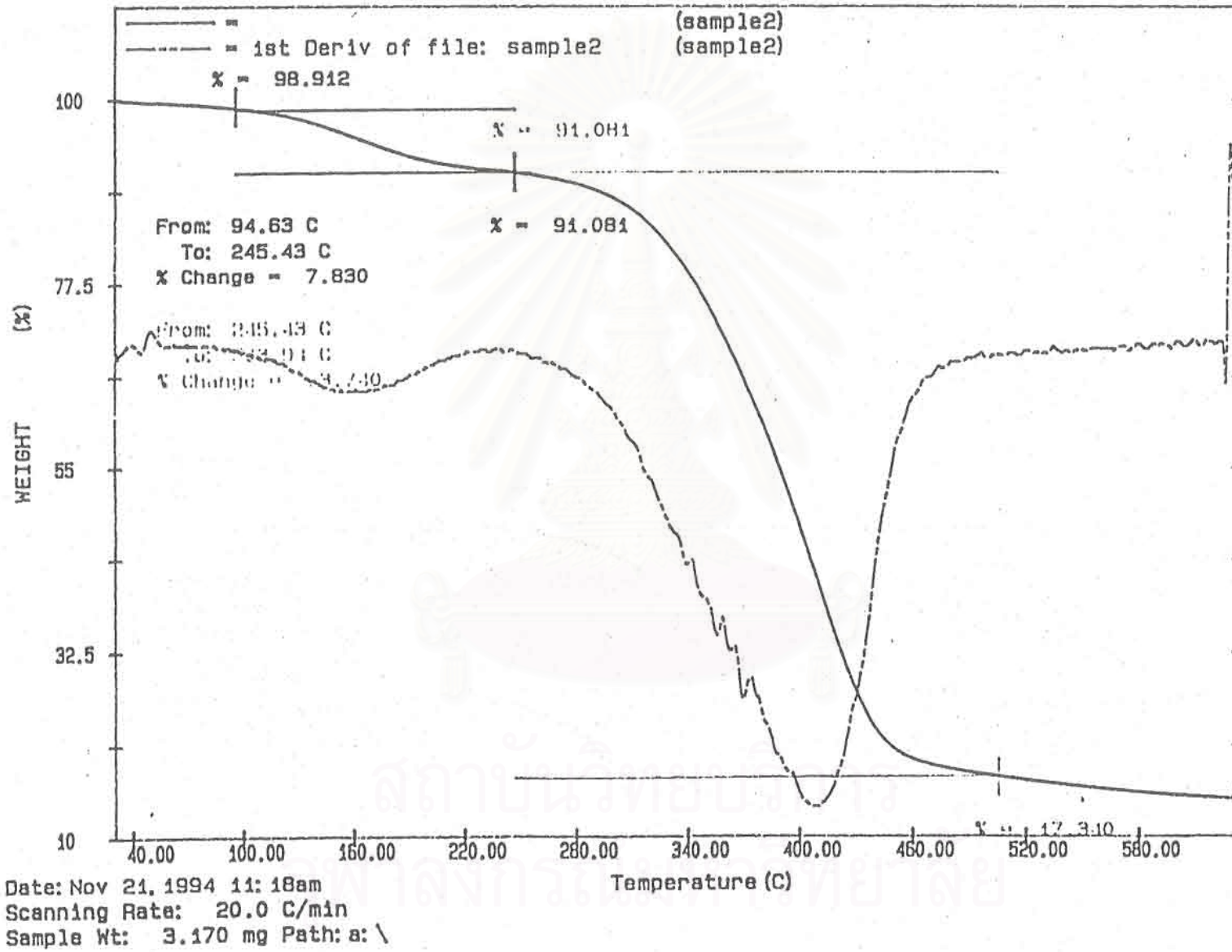


รูปที่ 3.5c DSC thermogram ของ crosslinked DGEBA (3) ที่ได้จากของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:2

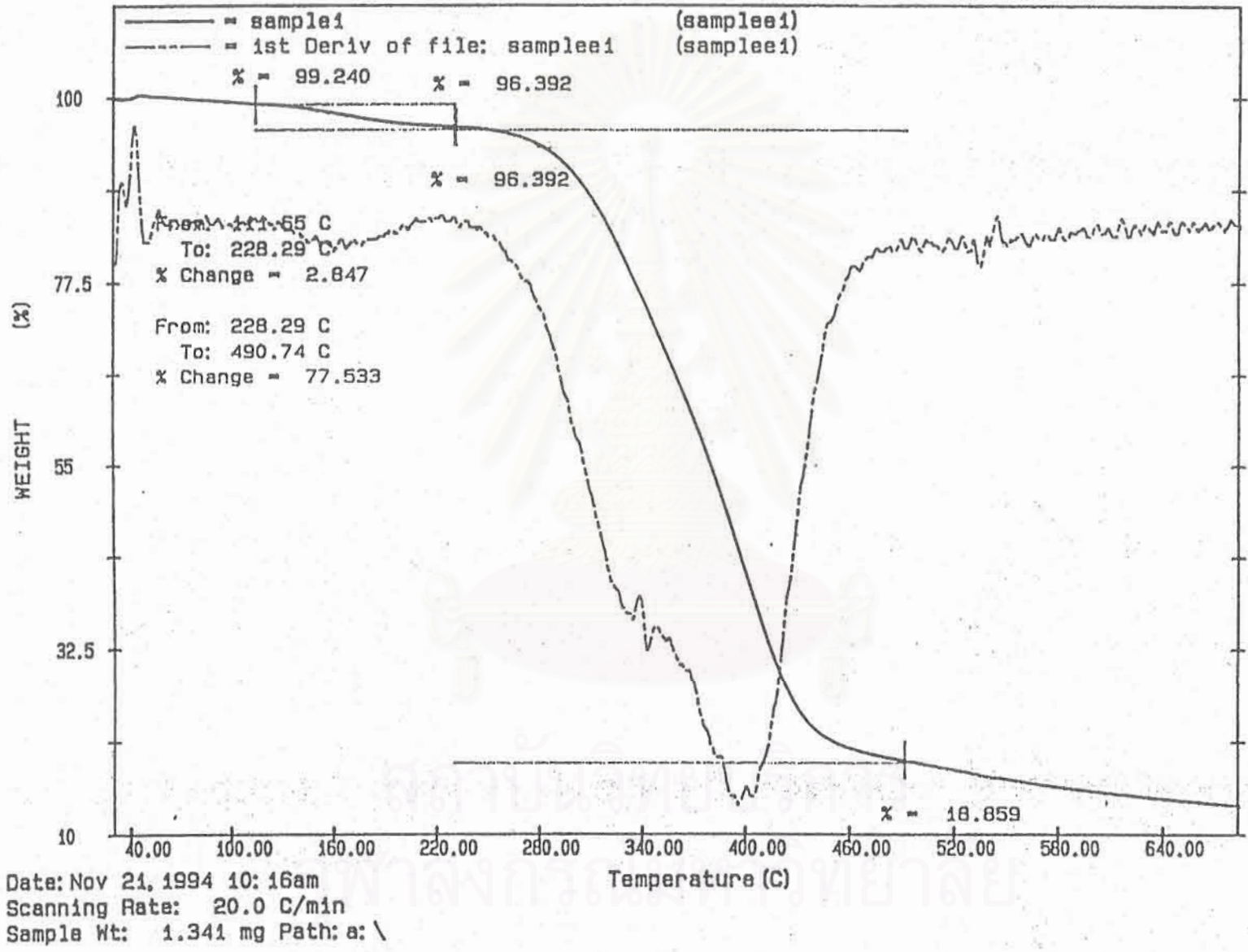


Date: Nov 21, 1994 12:55am
 Scanning Rate: 20.0 C/min
 Sample Wt: 1.334 mg Path: a \

รูปที่ 3.6a TGA thermogram ของ crosslinked DGEBA (3) ที่ได้จากของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1



รูปที่ 3.6b TGA thermogram ของ crosslinked DGEBA (3) ที่ได้จากของผสมระหว่าง
 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:1.3



รูปที่ 3.6c TGA thermogram ของ crosslinked DGEBA (3) ที่ได้จากของผสมระหว่าง 1:2 ที่ equivalent weight ratio เท่ากับ 1:2

บทความตีพิมพ์

จากโครงการวิจัย

เรื่อง

การสังเคราะห์โพลีเมอร์ที่มีความสามารถในการแยกไอออนของโลหะออกจากสารละลาย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Application of 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidine as a Crosslinking Agent for Diglycidyl Ether of Bisphenol-A

Nuanphun Chantarasiri*, Anucha Euapermkhati**, and Suttipong Tunyapisetsak***

The diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin undergoes a thermal crosslinking reaction with 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine to yield a crosslinked DGEBA polymer. The crosslinking reaction was studied using Differential Scanning Calorimetry (DSC). The structural and thermal properties of crosslinked DGEBA polymer were characterized by Infrared Spectroscopy (IR), Differential Scanning Calorimetry, and Thermogravimetric Analysis (TGA).

Key words: DGEBA, epoxy resin, crosslinking agent

* *The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Bangkok 10330, Thailand.*

(Current address: Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Phayathai, Bangkok 10330, Thailand)

** *The National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Rama 6 Road, Bangkok 10400, Thailand.*

(Current address: Thai Petrochemical Industry Public Company Limited, 299 Sukhumvit Road, Rayong 21000, Thailand)

*** *Multidisciplinary Program of Petrochemistry and Polymer Science, Chulalongkorn University, Phayathai Road, Bangkok 10330, Thailand.*

(Current address: Petroleum Authority of Thailand, 555 Vibhavadi Rangsit Road, Bangkok 10900, Thailand)

การใช้ 2,4-ไดอะมีโน-6-ไฮดรอกซีไพริมิดีนเป็นสารเชื่อมขวาง สำหรับไดโกลซิดิลอีเทอร์ของบิสฟีนอลเอ

นवलพรรณ จันทศิริ, อนุชา เอื้อเพิ่มเกียรติ และ สุทธิพงษ์ ัญญะพิเศษศักดิ์
วารสารวิจัยวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 21 (2)

ไดโกลซิดิลอีเทอร์ของบิสฟีนอลเออีพอกซีเรซิน (DGEBA) สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโดยปฏิกิริยาความร้อนกับ 2,4-ไดอะมีโน-6-ไฮดรอกซีไพริมิดีน ทำให้ได้เป็นโพลีเมอร์เชื่อมขวางอีพอกซีที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห การศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมขวางทำได้โดยใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง คาลอริเมตรี (DSC) ส่วนเทคนิคที่ใช้ศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางความร้อนของโพลีเมอร์เชื่อมขวางอีพอกซีคือ อินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (IR) ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง คาลอริเมตรี และเทอร์โมกราวิเมตริก อналиซิส (TGA)

คำสำคัญ อีพอกซีเรซิน, สารเชื่อมขวาง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

INTRODUCTION

In addition to primary, secondary, and tertiary amines, a large number of other nitrogen-containing compounds may be used to cure epoxy resins.^{1,2} The amide of cyanuric acid, melamine, has been used as an epoxy-curing agent, and this may be accelerated with sodium hydroxide. *N,N*-diallylmelamine is generally preferred to melamine because of a long pot life and fast cures with DGEBA. Another epoxy-curing agent is triallyl cyanurate, which provides long pot life and improved elevated temperature properties in the cured formulation. The allyl unsaturation may be reacted to add crosslinking density and rigidity by using vinyl curing agents. These systems are used in surface coatings, and are cured at relatively high temperatures to yield films with excellent physical properties and chemical resistance. Also 2-Phenyl-4,6-diamino-s-triazine (benzoguanamine) has been reported as a curing agent. It has been reported generally that 5 to 20 percent by weight of guanamines can cure DGEBA resins at temperatures from 80 to 120°C for 3 to 10 hours.

In addition, 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine is a heterocyclic amine with many applications. For instance, the condensation product of 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine with quinone is used for coating internal reactor surfaces to prevent adhesion of polymer scale during the polymerization of vinyl monomers.³ Another example is in the preparation of thermoplastic copolyamides.⁴ Moreover, its structure can be modified by introduction of another group to the 5-position.⁵

To date, there have been no reports regarding the use of 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine as an epoxy-curing agent. Since the structure of 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine is partly similar to melamine and guanamines, it was of interest to prepare a new crosslinked DGEBA polymer through the crosslinking reaction of DGEBA with 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine. It was expected that crosslinked DGEBA might have properties suitable for coating applications.

EXPERIMENTAL

Materials and Equipment

Chemicals were obtained from Aldrich, Baker, BDH, Carlo Erba, Fluka, and Riedel and were used as received. DGEBA (D.E.R. 331, E.E.W.

182-192) was obtained from Dow. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer 1706X FTIR spectrophotometer. The DSC and TGA thermograms were recorded on a Netzsch DSC 200 and on a Perkin-Elmer TGA 7, respectively.

PREPARATION OF CROSSLINKED DGEBA

DGEBA and 2,6-diamino-4-hydroxypyrimidine at various equivalent weight ratios were mixed while heated to 100°C for 2-3 minutes. The mixture was then placed on a watch glass coated with silicone grease and cured at 185°C for 2 hours. The crosslinked resin was cooled to room temperature then transferred into a beaker containing dioxane (50 ml). The resin in dioxane was warmed to 80-90°C with continuous stirring to remove the unreacted DGEBA and 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine, and then filtered and washed with dioxane. The crosslinked DGEBA polymer was then dried in an oven at 110°C for 1 hour.

RESULTS AND DISCUSSION

Crosslinking of DGEBA with 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidine

The crosslinking reaction of DGEBA with 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine to yield crosslinked DGEBA polymer was studied using differential scanning calorimetry (DSC). The DSC experiment was performed by heating the mixture at various equivalent weight ratios, i.e., 1:2, 1:1.3, and 1:1, in a DSC cell using an aluminum pan under nitrogen.

In order to investigate whether the crosslinking reaction can occur, the sample was heated in the first heating cycle; the DSC temperature range was from -100 to 210°C at a heating rate of 20°C/min. The sample was then cooled down to -100°C and reheated; the DSC temperature range was the same as in the first heating. From the first heating cycle, the glass transition temperatures (T_g) of all uncured sample mixtures were very similar whereas the shift in T_g could be observed in the second heating (Table 1). This indicates that a crosslinking reaction took place, but the reaction was incomplete.

To observe the complete curing phenomenon, the DSC experiment was performed using the temperature range from -80 to 350°C at a heating rate of 10°C/min. The DSC thermograms of three samples are shown in Figure 1. The T_g

Table 1. Glass transition temperature (T_g) of partially crosslinked DGEBA polymer obtained from the 1st and 2nd heatings.

Equivalent weight ratio of DGEBA:2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine	T_g of 1st heating (°C)	T_g of 2nd heating (°C)
1:1	-14.7	-8.4
1:1.3	-14.4	-4.4
1:2	-14.5	-3.2

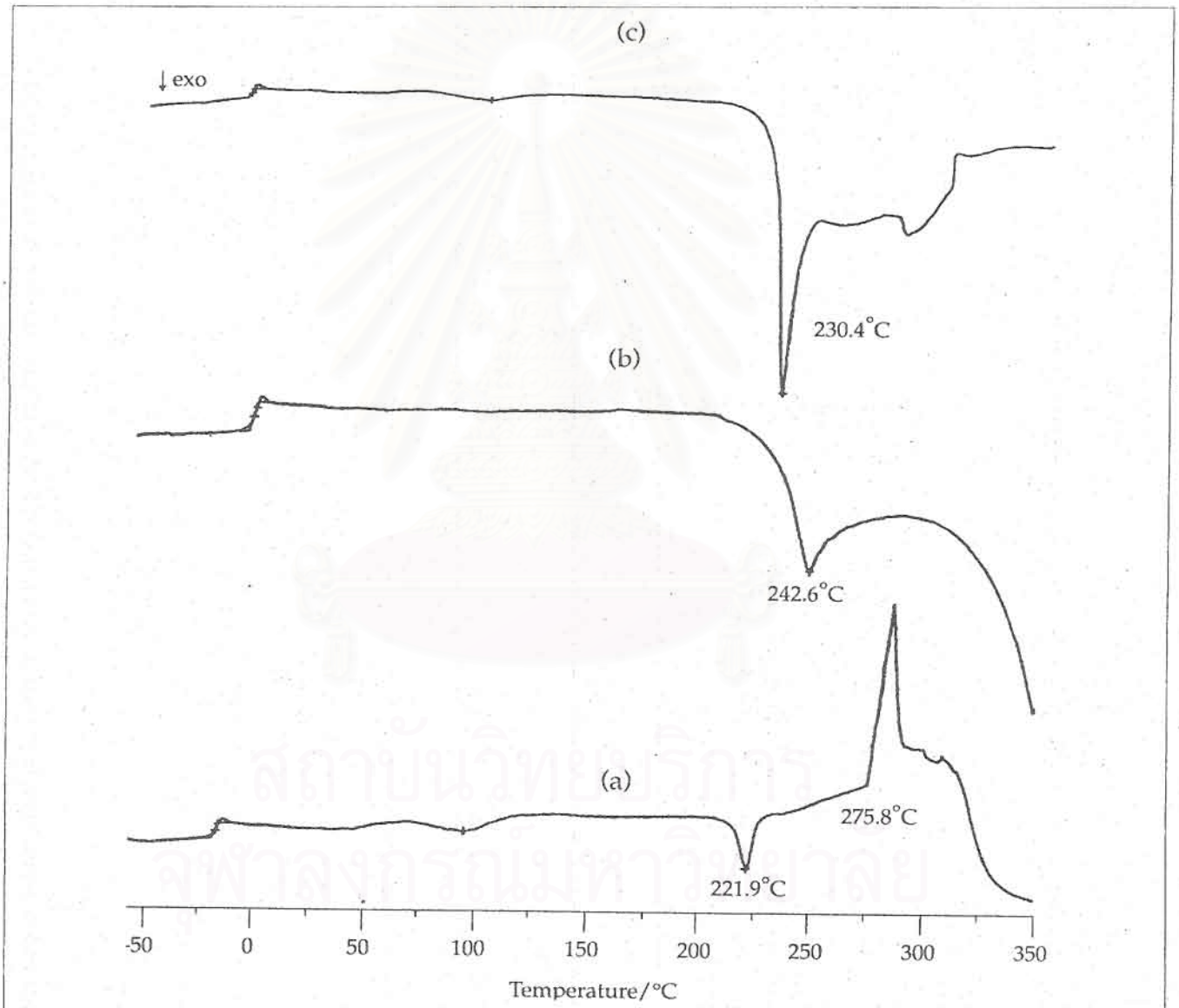


Figure 1. DSC thermograms of uncured mixtures of DGEBA: 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine at equivalent weight ratios (a) 1:1, (b) 1:1.3, and (c) 1:2.

values obtained for each sample this time were higher than those shown in Table 1 due to the lower heating rate. All three sample mixtures showed the exothermic curing peak followed by a slow post-curing, which overlaps with the decomposition of the material. Thus the exothermic curing enthalpy of reaction cannot be determined. When the equivalent weight ratio of DGEBA: 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine was 1:1, the sharp exothermic peak at 230°C was observed because of the quick consumption of DGEBA. Therefore, it could be concluded from the DSC experiment that the crosslinking reaction occurred between 215 to 230°C.

From the previous experiments, DGEBA should be cured at a temperature lower than 200°C to prevent decomposition; therefore, isothermal curing at 190°C of DGEBA with 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine was investigated (Figure 2). The uncured sample at the equivalent weight ratio of DGEBA: 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine = 1:1 reaches the peak at 17.4 minutes and the curing

stops at about 44 minutes. The uncured sample at the equivalent weight ratio of DGEBA: 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine = 1:2, where there is excess 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine, cures faster and reaches the peak at 15 minutes and the curing stops at about 35 minutes.

From the above dynamic and isothermal DSC experiments, it was confirmed that the crosslinking reaction of epoxy resin with 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine took place. The next step was to prepare a larger quantity of the crosslinked DGEBA and isolate it for characterization by Infrared Spectroscopy (IR), DSC, and TGA. The curing of DGEBA with 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine was then done by heating the mixtures of DGEBA and 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine at various equivalent weight ratios in an oven at 185°C for two hours to ensure the complete reaction. The purified crosslinked DGEBA polymer was obtained by washing the crosslinked polymer with warm dioxane to remove the unreacted DGEBA and 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine.

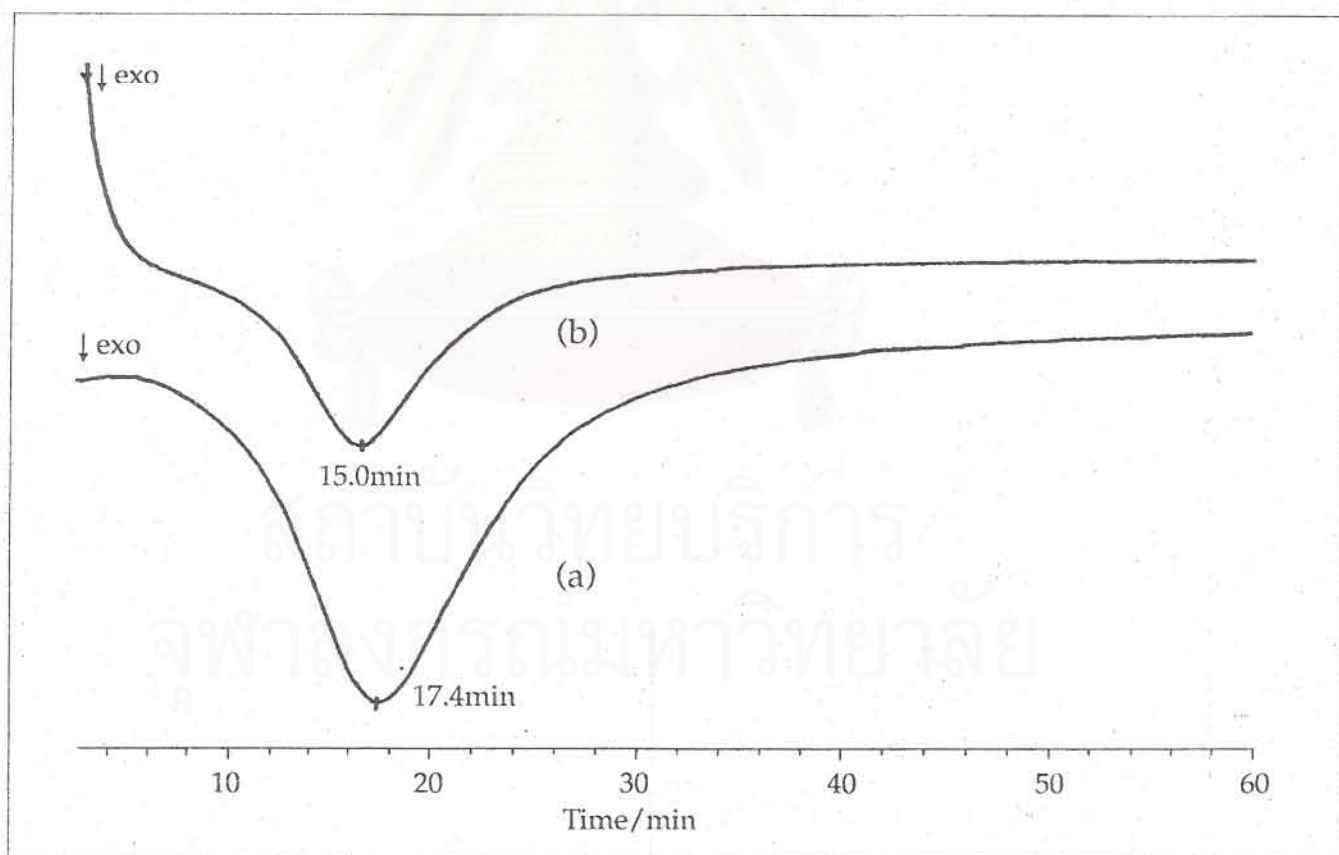


Figure 2. Isothermal DSC thermograms of uncured mixtures of DGEBA:2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine at equivalent weight ratios (a) 1:1 and (b) 1:2.

Dioxane retained in the crosslinked DGEBA polymer was removed by heating at 110°C for 1 hour. Table 2 shows the yield of crosslinked DGEBA polymer obtained from various equivalent weight ratios of DGEBA and 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine.

Characterization of the crosslinked DGEBA polymer

The crosslinked DGEBA polymer does not dissolve in any organic solvents but it swells in dioxane. The FTIR spectrum (KBr pellet) of crosslinked DGEBA (Figure 3) shows strong overlapping O-H and N-H stretching at 3500 to

3200 cm^{-1} . The C=N stretching at 1634 cm^{-1} indicates the presence of 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine in the crosslinked DGEBA network. Moreover, the complete disappearance of the characteristic peak of the epoxide group at 920 cm^{-1} confirms that the curing of DGEBA with 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine has already occurred and both epoxide groups in each DGEBA molecule reacted completely.

The thermal properties of crosslinked DGEBA polymer obtained from the curing reaction of DGEBA with different equivalent weight ratios of 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine were then

Table 2. Yield of crosslinked DGEBA polymer obtained from different equivalent weight ratios of DGEBA:2,4-diamino-6-hydroxy pyrimidine.

Equivalent weight ratio of DGEBA:2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine	% Yield of crosslinked DGEBA polymer
1:1	42
1:1.3	50
1:2	69

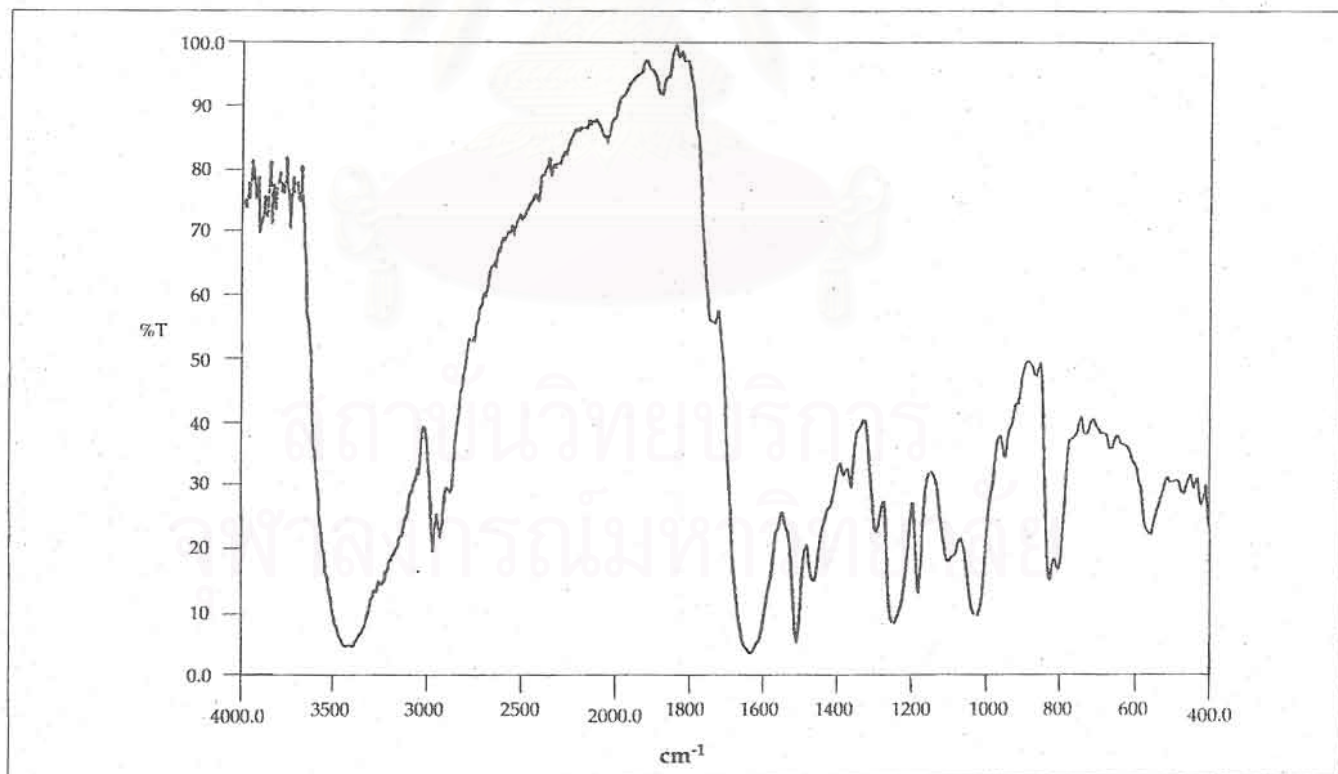


Figure 3. FTIR spectrum of crosslinked DGEBA polymer obtained from DGEBA:2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine at equivalent weight ratio of 1:2.

studied using DSC and TGA. Two heating cycles were employed in DSC studies. The first heating cycle was performed using a temperature range from 0 to 210°C with a heating rate of 20°C/min. The sample was subsequently cooled down to 0°C at the cooling rate of 10°C/min, and reheated the second time from 0 to 210°C at a heating rate of 20°C/min. The first heating shows a strongly endothermic effect approximately at 60-140°C, which might be mainly due to the evaporation of dioxane remaining in the sample. With the second heating, it was observed that the glass transition temperatures of crosslinked DGEBA polymer obtained from the equivalent weight ratios of DGEBA:2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine of 1:1, 1:1.3, and 1:2 were at 115, 113, and 117.0°C, respectively.

The TGA thermogram of crosslinked DGEBA polymer obtained from DGEBA:2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine at the equivalent weight ratio of 1:1 (Figure 4) shows a two step decomposition. The first step which occurs at 100-240°C shows an 8% weight loss. The second decomposition step occurs at about 240-500°C which is due to the

decomposition of crosslinked DGEBA polymer. The TGA thermograms of crosslinked DGEBA polymer obtained from DGEBA:2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine at the equivalent weight ratios 1:1.3, and 1:2 show a similar trend.

The proposed crosslinking mechanism involves ring opening of the epoxy group of DGEBA by nucleophilic nitrogen atoms of 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine to give crosslinked DGEBA polymer, whose structure is proposed to be a crosslinking network (Scheme 1). The amino group should undergo the first ring opening reaction with the epoxy group very quickly. The second epoxide ring opening by the same amino group, which is now a secondary amine, should be slower due to the steric effect. The yield of crosslinked DGEBA polymer increased when an excess of 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine was used, but the T_g of crosslinked DGEBA was almost the same, indicating that crosslinked DGEBA had the same crosslink density. These results suggest that the two amino groups in 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine did not completely react with DGEBA. However, a detailed study on the

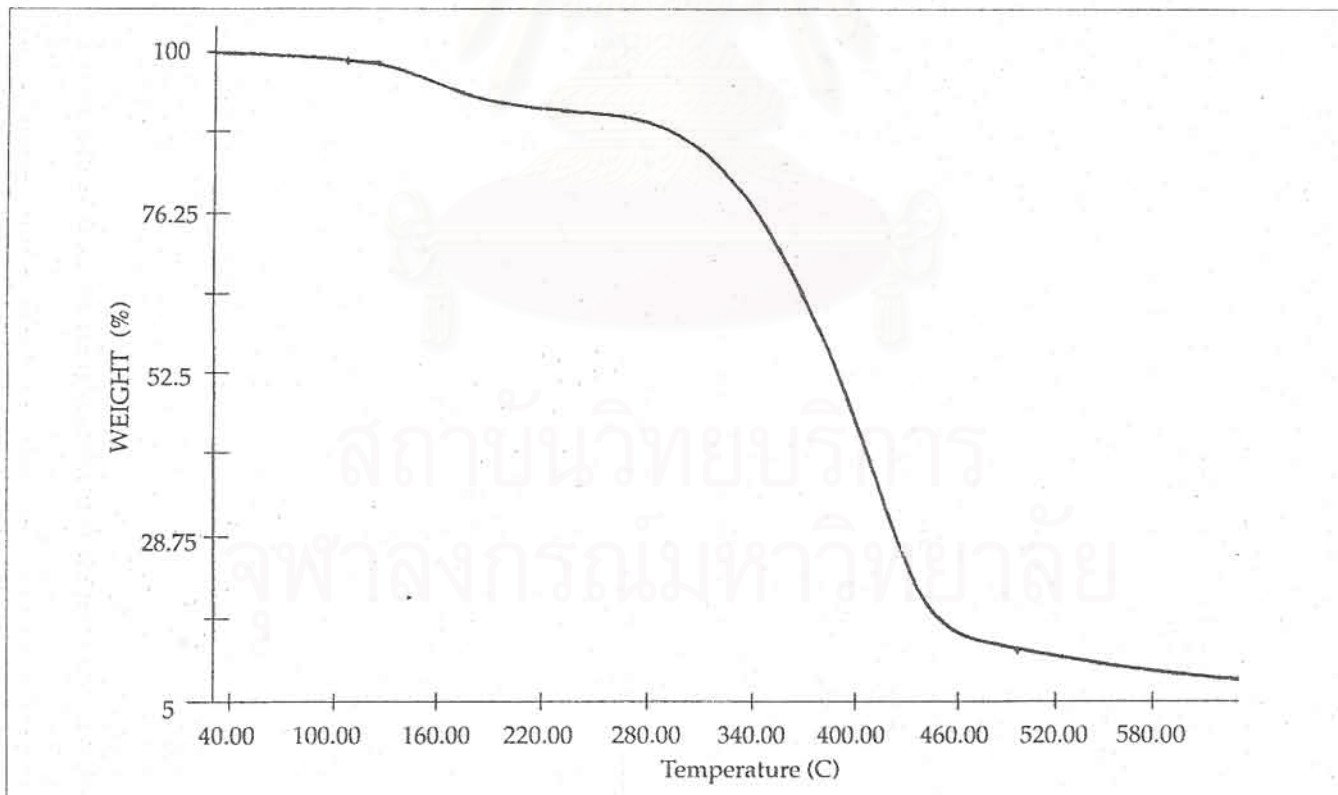


Figure 4. TGA thermogram of crosslinked DGEBA polymer obtained from DGEBA:2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine at equivalent weight ratio of 1:2.

