

ผลของสารประกอบเชิงซ้อนของ

โลหะซิงค์และตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาเชื่อมขวางของเอพอกซีเรซิน

นางสาววลี หว่านณรงค์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัยจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-331-568-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๕ 1๙๙๖๖ ๖๕๘

**EFFECT OF SCHIFF'S BASE METAL COMPLEXES AND
CATALYSTS ON CROSSLINKING REACTION OF
EPOXY RESIN**

MISS WALEE WANNARONG

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

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-331-568-3


Thesis Title Effect of Schiff's Base Metal Complexes and Catalysts
 on Crosslinking Reaction of Epoxy Resin

By Miss Walee Wannarong


Department Petrochemistry and Polymer Science

Thesis Advisor Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.


.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee


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


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


.....Member
(Professor Patarapan Prasassarakich, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

วดี หว่านณรงค์ : ผลของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะฟิเบสและตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยา
เชื่อมขวางของ เอพอกซีเรซิน (EFFECT OF SCHIFF'S BASE METAL COMPLEXES AND
CATALYSTS ON CROSSLINKING REACTION OF EPOXY RESIN)

อ. ที่ปรึกษา ผศ. ดร. นवलพรรณ จันทร์ศิริ, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม -, 90 หน้า ISBN 974-331-568-3

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเชื่อมขวางของไดโกลซิดิลอีเทอร์ของบิสฟีนอลเอ (ดีจีบีเอ) ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทฟิเบสของทองแดง โคบอลต์และนิกเกิล คือ ไนเดียมไฮดรอกไซด์ N,N -dimethylaniline และ tetrabutylammonium hydroxide (Bu_4NOH) จากการศึกษาด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางลดต่ำลง การใช้ Bu_4NOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางลดต่ำลงมากที่สุด ปริมาณ Bu_4NOH ที่ใช้ในการสังเคราะห์เอพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบคือ 20 โมล % ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่ใช้ในการเตรียมเอพอกซีพอลิเมอร์ที่มีทองแดง โคบอลต์และนิกเกิล เป็นส่วนประกอบ คือ $150^{\circ}C$ $160^{\circ}C$ และ $155^{\circ}C$ ตามลำดับ ได้ตรวจสอบสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้โดยใช้ Dynamic Mechanical Analysis (DMA) และ Thermogravimetry Analysis (TGA) ซึ่งพบว่า เอพอกซีพอลิเมอร์ที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบให้ค่า Glass transition temperature สูงที่สุดคือ $153^{\circ}C$ และทนต่อความร้อนได้ดีที่สุด คือ เมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $250^{\circ}C$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะสูญเสียน้ำหนักไป 1.9% และมีสมบัติเชิงกลดีที่สุด โดยให้ค่าความต้านทานแรงดึง 69 MPa

อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบนี้ มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลดีกว่าอีพอกซีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากดีจีบีเอ/มาลิอิกแอนไฮไดรด์ และ ดีจีบีเอ/ไดเอทิลนิน ไตรเอมีน

ภาควิชา
สาขาวิชา มีโคโนมีและกิตพหุศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2541

ลายมือชื่อนิติคุณ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นवलพรรณ จันทร์ศิริ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

3971605023 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: EPOXY RESIN/ METAL-CONTAINING EPOXY POLYMER/CATALYSTS

WALEE WANNARONG : EFFECT OF SCHIFF'S BASE METAL COMPLEXES
AND CATALYSTS ON CROSSLINKING REACTION OF EPOXY RESIN

THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. NUANPHUN CHANTARASIRI, PhD.

THESIS COADVISOR : -, 90 pp. ISBN 974-331-568-3

Sodium hydroxide, N,N-dimethylaniline and tetrabutylammonium hydroxide (Bu_4NOH) were used as catalysts in the crosslinking reaction of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) with Schiff's base metal complexes of copper, cobalt and nickel. From Differential Scanning Calorimetry (DSC) study, use of the catalysts decreased the crosslinking temperature. The lowest crosslinking temperature was obtained when Bu_4NOH was employed. The metal-containing epoxy polymers were synthesized using Bu_4NOH at the amount of 20 mole % of the metal complexes. Crosslinking temperatures employed in the preparation of copper, cobalt and nickel - containing epoxy polymers were $150^{\circ}C$, $160^{\circ}C$ and $155^{\circ}C$, respectively. The polymer properties were investigated by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Thermogravimetry Analysis (TGA). It was found that the copper-containing epoxy polymer showed the highest glass transition temperature value of $153^{\circ}C$, possessed the highest heat resistant with 1.9% weight loss after treatment at $250^{\circ}C$ for 24 h and showed the best mechanical property, tensile strength of 69 MPa.

This copper-containing epoxy showed better physical and mechanical properties than DGEBA/maleic anhydride and DGEBA/diethylenetriamine system.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....
สาขาวิชา.....
ปีการศึกษา.....

ลายมือชื่อนิติ.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

Acknowledgments



The author would like to express her deepest gratitude to her advisor, Assistant Professor Dr. Nuanphun Chantarasiri for valuable guidance, suggestion and encouragement throughout the course of research. Sincere thanks and gratification are going to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich and Assistant Professor Dr. Somchai Pengpreecha for their valuable suggestion as committees and thesis examiners.

She would like to thank Thailand Research Fund for financial support and Dow Corning (Thailand) Ltd. for material support. Sample testing results from Scientific and Technological Research Equipment Center of Chulalongkorn University, National Metal and Materials Technology Center (MTEC), and Department of Chemistry at Mahidol University are appreciated.

Furthermore, many thanks are going to all those who helped and encouraged her over the years of this study. Finally, she owes deep gratitude for love and support of her family.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Contents

	Page
Abstract (in Thai).....	iv
Abstract (in English).....	v
Acknowledgments.....	vi
Contents.....	vii
List of Figures.....	x
List of Schemes.....	xv
List of Tables.....	xvi
List of Abbreviations.....	xvii
Chapter I Introduction.....	1
1.1 Epoxy resin.....	1
1.2 Crosslinking Reactions.....	2
1.2.1 Amine Crosslinking Agents.....	2
1.2.2 Phenolic Crosslinking Agents.....	3
1.3 Metal-containing Epoxy Polymers.....	5
1.4 Objective and Scope of the Research.....	8
Chapter II Experimental.....	9
2.1 Materials.....	9
2.2 Equipments.....	9

Contents (continued)

	Page
2.3 Determination of Epoxy Equivalent Weight : Hydrochloric Acid in Dioxane.....	10
2.4 Synthesis of Metal Complexes.....	11
2.4.1 Preparation of the Copper Complex (CuL).....	11
2.4.2 Preparation of the Cobalt Complex (CoL).....	12
2.4.3 Preparation of the Nickle Complex (NiL).....	12
2.5 Preparation of Metal-containing Epoxy Polymers by Using Tetrabutylammonium Hydroxide as a Catalyst.....	12
2.5.1 Copper-containing Epoxy Polymers.....	12
2.5.2 Cobalt-containing Epoxy Polymers.....	14
2.5.3 Nickle-containing Epoxy polymers.....	15
2.6 Study of the Crosslinking Reaction of DGEBA with Metal Complexes.....	16
2.6.1 DSC Study.....	16
2.6.2 IR Spectroscopy.....	16
2.7 Characterization of Metal-containing Epoxy Polymers.....	16
 Chapter III Results and Discussion.....	 18
3.1 Synthesis of Tetradentate Schiff's Base Metal Complexes.....	18
3.2 Crosslinking Reaction of DGEBA with Tetradentate Schiff's Base Metal Complexes.....	19
3.3 Crosslinking Reaction of DGEBA with Tetradentate Schiff's Base Metal Complexes by Using Catalysts.....	21

Contents (continued)

	Page
3.4 Effect of Bu ₄ NOH Quantity on the Crosslinking Reaction of DGEBA with Tetradentate Schiff's Base Metal Complexes.....	26
3.4.1 DSC Study.....	26
3.4.2 Isothermal DSC Study.....	28
3.5 Preparation of Metal-containing Epoxy Polymers.....	29
3.6 Characterization of Metal-containing Epoxy Polymers.....	31
3.6.1 IR Spectroscopy.....	31
3.6.2 Glass transition temperature.....	32
3.6.3 Thermal Stability.....	34
3.7 Mechanical Properties.....	37
3.7.1 Tensile Strength.....	37
3.7.2 Hardness.....	38
3.8 Comparison of the Polymers' Properties.....	39
Chapter IV Conclusion.....	41
References.....	42
Appendixes.....	45
Vita.....	90

List of Figures

Figure	page
1.1 The reaction between phenol and phenyl glycidyl ether when no catalyst was used	4
1.2 The reaction between phenol and phenyl glycidyl ether when the catalyst was used	4
3.1 DSC thermogram of CuL:DGEBA at the equivalent weight ratio of 1 : 6	19
3.2 DSC thermogram of CoL:DGEBA at the equivalent weight ratio of 1 : 6	20
3.3 DSC thermogram of NiLL:DGEBA at the equivalent weight ratio of 1 : 6	20
3.4 DSC thermogram of CuL:DGEBA:NaOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	21
3.5 DSC thermogram of CuL:DGEBA:N, N-dimethylaniline at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	22
3.6 DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	22
3.7 TGA thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 12: 0.2.....	36

List of Figures (continued)

Figure	page
A1 : DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.1.....	46
A2 : DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.4.....	47
A3 : DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 4: 0.2.....	48
A4 : DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 8: 0.2.....	49
A5 : DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 10:0.2.....	50
A6 : DSC thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.1.....	51
A7 : DSC thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	52
A8 : DSC thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.4.....	53
A9 : DSC thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.1.....	54
A10 : DSC thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	55
A11 : DSC thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.4.....	56

List of Figures (continued)

Figure	page
A12 : Isothermal DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.....	57
A13 : Isothermal DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.1.....	58
A14 : Isothermal DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	59
A15 : Isothermal DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.4.....	60
A16 : Isothermal DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 4: 0.2.....	61
A17 : Isothermal DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 8: 0.2.....	62
A18 : Isothermal DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 10: 0.2.....	63
A19 : Isothermal DSC thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.....	64
A20 : Isothermal DSC thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.1.....	65
A21 : Isothermal DSC thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	66
A22 : Isothermal DSC thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.4.....	67
A23 : Isothermal DSC thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.....	68

List of Figures (continued)

Figure	page
A24 : Isothermal DSC thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.1.....	69
A25 : Isothermal DSC thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	70
A26 : Isothermal DSC thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.4.....	71
A27 : IR spectrum of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 12: 0.2.....	72
A28 : DMA thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 4: 0.2.....	73
A29 : DMA thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	74
A30 : DMA thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 8: 0.2.....	75
A31 : DMA thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 10: 0.2.....	76
A32 : DMA thermogram of CuL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 12: 0.2.....	77
A33 : DMA thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 4: 0.2.....	78
A34 : DMA thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	79
A35 : DMA thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 8: 0.2.....	80

List of Figures (continued)

Figure	page
A36 : DMA thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 10: 0.2.....	81
A37 : DMA thermogram of CoL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 12: 0.2.....	82
A38 : DMA thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 4: 0.2.....	83
A39 : DMA thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 6: 0.2.....	84
A40 : DMA thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 8: 0.2.....	85
A41 : DMA thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 10: 0.2.....	86
A42 : DMA thermogram of NiL:DGEBA:Bu ₄ NOH at the equivalent weight ratio of 1: 12: 0.2.....	87
A43 : DMA thermogram of DGEBA: maleic anhydride at the equivalent weight ratio of 1:2.8 and 0.1 phr of benzyldimethylamine.....	88
A44 : DMA thermogram of DGEBA: diethylenetriamine at the equivalent weight ratio of 1:1.....	89

List of Schemes

Scheme	Page
1.1 Synthesis of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA).....	2
1.2 Possible mechanism of crosslinking reaction of DGEBA with phenol..	3
1.3 Possible mechanism of the reaction between phenol and phenyl glycidyl ether when using KOH as a catalyst.....	5
1.4 Synthesis of metal-containing epoxy polymers.....	7
1.5 Synthesis of metal-containing epoxy polymers by using of catalyst.....	8
2.1 The procedure for preparation of metal-containing epoxy polymers...	14
3.1 Synthesis of Schiff's base metal complexes.....	18
3.2 Possible mechanism of the reaction of DGEBA with metal complex.. and Bu ₄ NOH.....	24
3.3 Chain reaction between DGEBA and N,N-dimethylaniline.....	25

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Tables

Table	page
2.1 The results from WPE determination of DGEBA.....	11
2.2 Weight of CuL, DGEBA and Bu ₄ NOH used in the preparation of copper-containing epoxy polymers.....	13
2.3 Weight of CoL, DGEBA and Bu ₄ NOH used in the preparation of copper-containing epoxy polymers.....	15
2.4 Weight of NiL, DGEBA and Bu ₄ NOH used in the preparation of copper-containing epoxy polymers.....	15
3.1 Results from DSC experiments.....	27
3.2 Results from isothermal DSC.....	29
3.3 Curing conditions for the preparation of metal-containing epoxy polymers.....	30
3.4 IR absorption characteristic of metal containing epoxy polymers.....	31
3.5 Glass transition temperatures of metal-containing epoxy polymers.....	33
3.6 Thermal stability of Cu, Co and Ni-containing epoxy polymers.....	35
3.7 Tensile strength of metal-containing epoxy polymers.....	37
3.8 Hardness of metal-containing epoxy polymers.....	39
3.9 The best physical and mechanical properties of Cu-containing epoxy polymers.....	40

List of Abbreviations

Bu ₄ NOH	tetrabutylammonium hydroxide
DGEBA	Diglycidyl Ether of Bisphenol-A
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
g	gram
h	hour
meg	milliequivalent
min	minute
ml	millilitre
mmol	millimole
MPa	mega pascal
phr	part per hundred
TGA	Thermogravimetric Analysis
T _c	reaction time required to obtain 100% conversion
T _{end}	temperature at the end of the reaction
T _{int}	initial temperature of the reaction
T _{max}	temperature at the peak maximum
WPE	weight per epoxy equivalent