

การสังเคราะห์พอลิเมอร์อีพอกซีที่มีไอโหะเป็นส่วนประกอบ



นายแทน ทองเรือง

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-188-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# **SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING EPOXY POLYMERS**



**Mr. Pan Tongraung**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements**

**for the Degree of Master of Science in Chemistry**

**Department of Chemistry**

**Graduate School**

**Chulalongkorn University**

**Academic Year 1997**

**ISBN 974-637-133-9**


**Thesis Title**      Synthesis of metal-containing epoxy polymers  
**By**                      Mr. Pan Tongraung  
**Department**        Chemistry  
**Thesis Advisor**     Thawatchai Tuntulani, Ph.D.  
**Co-advisor**         Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.


---


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

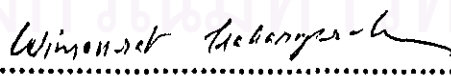
  
.....Dean of Graduate School  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

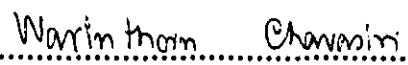
**Thesis Committee**

  
.....Chairman  
(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

  
.....Thesis Advisor  
(Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

  
.....Co-advisor  
(Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

  
.....Member  
(Assistant Professor Wimonrat Trakampruk, Ph.D.)

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

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

แผน ท่องเรื่อง : การสังเคราะห์พอลิเมอร์อีพอกซีที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ

(SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING EPOXY POLYMERS) อ. ที่ปรึกษา :

อ. ดร. ธวัชชัย คັນทุธานี, อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ดร. นवलพรรณ จันทร์ศิริ, 89 หน้า.

ISBN 974-637-133-9

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์, นิกเกิล, ทองแดงและสังกะสี เพื่อใช้เป็นสารเชื่อมขวางสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์อีพอกซีที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน ได้ใช้สารประกอบของโลหะอะซีเตทและโลหะซัลเฟตในน้ำ ทำปฏิกิริยากับ 2,4-ไดไฮดรอกซีเบนซอิลไดโซลด์และ 1,3-ไดอะมิโนโพรเพนในเมทานอล สารประกอบของโลหะอะซีเตทได้ผลิตภัณฑ์มากกว่าและมีความเสถียรสูงกว่าสารประกอบของโลหะซัลเฟต การตรวจสอบสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเหล่านี้ทำได้โดยใช้อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ การสังเคราะห์พอลิเมอร์อีพอกซีที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ ทำได้โดยการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของไดโกลซิซิลอีเทอร์ของบิสฟีนอลเอ (ดีจีอีพีเอ) โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเป็นสารเชื่อมขวาง การตรวจสอบสมบัติของพอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบทำได้โดยใช้ Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Thermogravimetry Analysis (TGA) พอลิเมอร์อีพอกซีที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบจะให้ค่า glass transition temperature ( $T_g$ ) สูงถึง  $162^\circ\text{C}$  และอุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักของพอลิเมอร์หายไปร้อยละ 30 สูงถึง  $432^\circ\text{C}$  ในขณะที่พอลิเมอร์อีพอกซีที่มีนิกเกิลเป็นส่วนประกอบจะมีความเสถียรสูงที่สุดจากการที่น้ำหนักของพอลิเมอร์ สูญเสียไปน้อยกว่าร้อยละ 3 ภายใต้อุณหภูมิ  $245^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางของสารประกอบเชิงซ้อนกับดีจีอีพีเอเปรียบเทียบกับสารเชื่อมขวางประเภทฟีนอลได้แก่ 2,7-ไดไฮดรอกซีแนฟทาลินและบิสฟีนอลเอ พบว่า ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของดีจีอีพีเอกับฟีนอลทั้งสองชนิดนี้เกิดช้ากว่าปฏิกิริยาเชื่อมขวางของดีจีอีพีเอกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ นอกจากนี้พอลิเมอร์ที่ได้ยังมีคุณสมบัติทางความร้อนคือดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....

สาขาวิชา.....

ปีการศึกษา 2540

ลายมือชื่อนิติกร.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# C825240

MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD:

EPOXY RESIN/EPOXY POLYMERS/METAL-CONTAINING

EPOXY POLYMERS

PAN TONGRAUNG : SYNTHESIS OF METAL-CONTAINING EPOXY POLYMERS :

THESIS ADVISOR : THAWATCHAI TUNTULANI, Ph. D. : THESIS CO-ADVISOR :

NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph. D. 89 pp. ISBN 974-637-133-9

Cobalt, nickel, copper and zinc tetradentate Schiff's base complexes have been synthesized and used as crosslinking agents for the synthesis of metal containing epoxy polymers. The metal complexes have been synthesized by adding aqueous solutions of metal acetates or metal sulfates into methanolic solutions of 2,4-dihydroxybenzaldehyde and 1,3-diaminopropane. The metal complexes made from metal acetates are more stable and can be obtained in higher yields than complexes made from metal sulfates. The metal complexes were identified by elemental analysis and IR spectroscopy. Metal containing epoxy polymers have been synthesized by crosslinking of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with the aforementioned metal complexes. The properties of metal containing epoxy polymers were investigated by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry Analysis (TGA). Cu-containing epoxy polymer has glass transition temperature ( $T_g$ ) values up to 162 °C and the temperature at the 30 % weight loss up to 432 °C. Ni-containing epoxy polymer has the highest thermal stability accounting from the weight loss of less than 3% upon heating at 245 °C for 48 hours. The reactivity of the metal complexes was compared with 2,7-dihydroxynaphthalene and bisphenol A. The crosslinking reactions between DGEBA and 2,7-dihydroxynaphthalene and bisphenol A were slower than the crosslinking reactions between DGEBA and the metal complexes. The thermal properties of epoxy polymers using 2,7-dihydroxynaphthalene and bisphenol A are also poorer than those of metal containing epoxy polymers.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา เคมี

ลายมือชื่อนิติ .....

สาขาวิชา เคมี

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

I would like to express my sincerest gratitude to Dr. Thawatchai Tuntulani, Dr. Nuanphun Chantarasiri and Assoc. Prof. Dr. Ratana Seangprasertkij-Magee for their kindness, guidance, suggestions and assistance throughout the course of this thesis. I am very obliged to Assoc. Prof. Dr. Siri Varothai, Asst. Prof. Dr. Wimonrat Trakarnpruk and Asst. Prof. Dr. Warinthorn Chavasiri for their valuable suggestions as thesis examiners.

This thesis could not have been completed without the generous help of the following people; faculties and staffs in the Department of Chemistry, Chulalongkorn University, staffs in the Scientific and Technological Research Equipment Center of Chulalongkorn University and Dr. M.F. Grenier-Loustalot of the Service Central D'analyse, CNRS, Lyon, France.

Finally, I would like to thank the Thailand Research Fund for financial support of this project.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## CONTENTS

	Page
Abstract in Thai .....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgements.....	vi
List of Figures.....	ix
List of Tables.....	xiii
List of Schemes.....	xiv
List of Abbreviations.....	xv
<b>CHAPTER I INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 Heat-Resistance Polymers.....	1
1.2 Epoxy Polymers.....	4
1.2.1 Phenolic Crosslinking Agents .....	6
1.2.2 Phenol-Formaldehyde Crosslinking Agents.....	7
1.3 Tetradentate Schiff's Base Complexes.....	10
1.4 Objective and Scope of the Research.....	12
<b>CHAPTER II EXPERIMENTAL.....</b>	<b>14</b>
2.1 Materials.....	14
2.2 Analytical Procedures.....	14
2.3 Synthetic Procedures.....	14
2.3.1 Preparation of 4-Hydroxy-salen.....	15
2.3.2 Preparation of the Cu-1 Complex.....	15
2.3.3 Preparation of the Ni-1 Complex.....	15
2.3.4 Preparation of the Co-1 Complex.....	16
2.3.5 Preparation of Cobalt-Containing Epoxy Polymer.....	16
2.3.6 Preparation of Nickel-Containing Epoxy Polymer.....	16
2.3.7 Preparation of Copper-Containing Epoxy polymer.....	17

CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	18
3.1 Synthesis of Tetradentates Schiff's Base Ligand.....	18
3.2 Synthesis of Tetradentates Schiff's Base Metal Complexes.....	21
3.3 Crosslinking Reaction of DGEBA Epoxy Resin with Tetradentate.....	26
Schiff's Base Metal Complexes	
CHAPTER IV CONCLUSIONS.....	50
REFERENCES.....	51
APPENDIXES.....	53
CURRICULUM VITAE.....	89



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## LIST OF FIGURE

	Page
Figure 1 Structure of Cu(trien)(OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COO) <sub>2</sub> .....	8
Figure 2a Selected polyazomethines for their metal modification.....	11
Figure 2b Structural modification introduced by metals depending on the geometry of the central core.....	12
Figure 3 Structure of the metal complexes.....	18
Figure 4 DSC thermogram of mixture Co-1 with DGEBA at 1:6 ratio Co-1: DGEBA.....	27
Figure 5 DSC thermogram of mixture Ni-1 with DGEBA at 1:6 ratio Ni-1: DGEBA.....	28
Figure 4 DSC thermogram of mixture Cu-1 with DGEBA at 1:6 ratio Cu-1: DGEBA.....	29
Figure 7 Isothermal (200°C) DSC thermogram of the mixture of Cu-1 and DGEBA at Cu-1:DGEBA ratio of 1:6.....	31
Figure 8 Isothermal (200°C) DSC thermogram of the mixture of Cu-1 and DGEBA at Cu-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	32
Figure 9 Isothermal (200°C) DSC thermogram of the mixture of Co-1 and DGEBA at Co-1:DGEBA ratio of 1:6.....	33
Figure 10 Isothermal (200°C) DSC thermogram of the mixture of Co-1 and DGEBA at Co-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	34
Figure 11 Isothermal (250°C) DSC thermogram of the mixture of Ni-1 and DGEBA at Ni-1:DGEBA ratio of 1:6.....	35
Figure 12 Isothermal (250°C) DSC thermogram of the mixture of Ni-1 and DGEBA at Ni-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	36
Figure 13 Relationship between T <sub>g</sub> values of Co-containing epoxy polymers and mole ratio of Co-1:DGEBA.....	40
Figure 14 Relationship between T <sub>g</sub> values of Ni-containing epoxy polymers and mole ratio of Ni-1:DGEBA.....	41

Figure 15 Relationship between $T_g$ values of Cu-containing epoxy polymers and mole ratio of Cu-1:DGEBA.....	42
Figure 16 TGA thermogram of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	44
Figure 18 Isothermal (250°C) DSC thermogram of the mixture 2,7-dihydroxynaphthalene with DGEBA at 2,7-dihydroxynaphthalene :DGEBA ratio of 1:1.67.....	48
Figure 17 Isothermal (250°C) DSC thermogram of the mixture bisphenol A with DGEBA at bisphenol A:DGEBA ratio of 1:1.67.....	49
Figure A. 1 IR spectrum of Co-1 complex.....	54
Figure A. 2 IR spectrum of Ni-1 complex.....	55
Figure A. 3 IR spectrum of Cu-1 complex.....	56
Figure A. 4 IR spectrum of Zn-1 complex.....	57
Figure A. 5 IR spectrum of DGEBA.....	58
Figure A. 6 IR spectrum of Co-containing epoxy polymer at Co-1:DGEBA ratio of 1:6.....	59
Figure A. 7 IR spectrum of Co-containing epoxy polymer at Co-1:DGEBA ratio of 1:4.....	60
Figure A. 8 IR spectrum of Co-containing epoxy polymer at Co-1:DGEBA ratio of 1:2.....	61
Figure A. 9 IR spectrum of Co-containing epoxy polymer at Co-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	62
Figure A. 10 IR spectrum of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:6.....	63
Figure A. 11 IR spectrum of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:4.....	64
Figure A. 12 IR spectrum of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:2.....	65
Figure A. 13 IR spectrum of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	66

Figure A. 14 IR spectrum of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:1.....	67
Figure A. 15 IR spectrum of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:6.....	68
Figure A. 16 IR spectrum of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:4.....	69
Figure A. 17 IR spectrum of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:2.....	70
Figure A. 18 IR spectrum of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	71
Figure A. 19 DMA thermogram of Co-containing epoxy polymer at Co-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	72
Figure A. 20 DMA thermogram of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	73
Figure A. 21 DMA thermogram of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:1.....	74
Figure A. 22 DMA thermogram of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:2.....	75
Figure A. 23 DMA thermogram of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	76
Figure A. 24 TGA thermogram of Co-containing epoxy polymer at Co-1:DGEBA ratio of 1:6.....	77
Figure A. 25 TGA thermogram of Co-containing epoxy polymer at Co-1:DGEBA ratio of 1:4.....	78
Figure A. 26 TGA thermogram of Co-containing epoxy polymer at Co-1:DGEBA ratio of 1:2.....	79
Figure A. 27 TGA thermogram of Co-containing epoxy polymer at Co-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	80
Figure A. 28 TGA thermogram of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:6.....	81

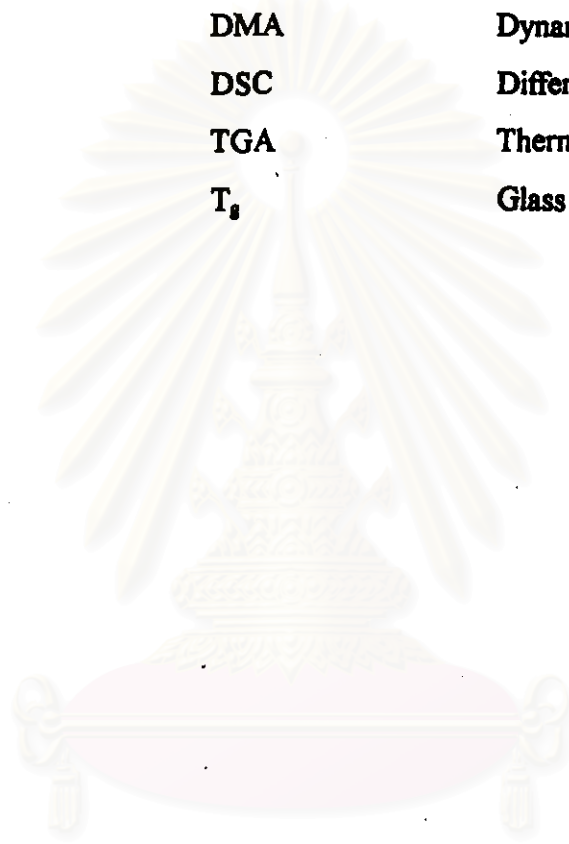
Figure A. 29 TGA thermogram of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:4.....	82
Figure A. 30 TGA thermogram of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:2.....	83
Figure A. 31 TGA thermogram of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:1.67.....	84
Figure A. 32 TGA thermogram of Ni-containing epoxy polymer at Ni-1:DGEBA ratio of 1:1.....	85
Figure A. 33 TGA thermogram of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:6.....	86
Figure A. 34 TGA thermogram of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:4.....	87
Figure A. 35 TGA thermogram of Cu-containing epoxy polymer at Cu-1:DGEBA ratio of 1:2.....	88

## LIST OF SCHEMES

	Page
Scheme 1 Synthesis of inorganic polymers.....	2
Scheme 2 Synthesis of phthalocyanine containing polymer.....	4
Scheme 3 Synthesis of epoxy resin.....	5
Scheme 4 Crosslinking reactions of DGEBA with amine.....	5
Scheme 5 Crosslinking reactions of DGEBA with phenol.....	6
Scheme 6 Possible mechanisms of crosslinking reaction of DGEBA with a metal complex.....	9
Scheme 7 The reaction of tetradentate Schiff's base ligands.....	10
Scheme 8 Syntheses of metal-containing epoxy polymers.....	13
Scheme 9 Synthesis of 1,2-Bis-(2-hydroxy-3-methylbenzylideneamino)-benzene....	19
Scheme 10 Synthesis of ligand (1).....	20
Scheme 11 Decomposition reaction of ligand (1).....	21
Scheme 12 Synthesis of complexes using metal sulfates.....	22
Scheme 13 Protonation of Schiff's base metal complexes by H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	23
Scheme 14 Possible mechanism of the reaction of metal complexes with DGEBA...37	

**LIST OF ABBREVIATIONS**

<b>D.E.R.</b>	<b>Dow Epoxy Resin</b>
<b>DGEBA</b>	<b>Diglycidyl ether of bisphenol A</b>
<b>DMA</b>	<b>Dynamic Mechanical Analysis</b>
<b>DSC</b>	<b>Differential Scanning Calorimetry</b>
<b>TGA</b>	<b>Thermogravimetry Analysis</b>
<b>T<sub>g</sub></b>	<b>Glass transition temperature</b>



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย