



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ทุนวิจัย  
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย  
เรื่อง

การทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของอีพอกซีเรซินด้วยส่วนผสม  
ระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อน  
ของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบส

โดย

นवलพรรณ จันทร์ศิริ  
จุฬากรณ์ พวยอ้วน

มกราคม ๒๕๔๔

พ  
ว 15  
010938

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย



กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

การทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของอีพอกซีเรซินด้วยส่วนผสม  
ระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ  
ประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบส

โดย

นवलพรรณ จันทศิริ

จุฬารักษ์ พวยอ้วน

มกราคม 2544

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการเงิน 2542 ครั้งที่ 4 ซึ่งคณะผู้วิจัยขอขอบคุณจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย มา ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานที่ให้การสนับสนุนและความช่วยเหลือในการทำวิจัย ดังมีรายนามต่อไปนี้

- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

สุดท้ายนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ Dr. Roderick W. Bates ที่ให้ความช่วยเหลือในการแก้ไข manuscript สำหรับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่ <sup>คพ</sup> 15  
เลขทะเบียน 010938  
วัน,เดือน,ปี 27 กพ 45

ชื่อโครงการวิจัย

การทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของอีพอกซีเรซินด้วยส่วนผสมระหว่างมาลิอิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตดชิฟเบส

ชื่อผู้วิจัย

ผศ.ดร. นवलพรรณ จันทศิริ และ นางสาว จุฬารัตน์ พวยอ้วน

เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ

30 มกราคม 2544

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของไดโกลซิดีลอีเทอร์ของบิสฟีนอลเอ (DGEBA) ด้วยส่วนผสมระหว่างมาลิอิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนประเภทเฮกซาเดนเตดชิฟเบส ปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดผ่านกลไกหลายขั้นตอน ซึ่งพบว่าเททระบิลทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเชื่อมขวางดังกล่าว สมบัติของอีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างที่ศึกษา คือ อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน ความเสถียรต่ออุณหภูมิสูง และค่าความต้านทานแรงดึง อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีนิกเกิลอยู่ในโครงสร้างซึ่งเตรียมจาก DGEBA : มาลิอิกแอนไฮไดรด์: สารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลที่อัตราส่วนโมล = 1 : 0.15 : 0.15 แสดงค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่  $139^{\circ}\text{C}$  และค่าความต้านทานแรงดึง  $48 \text{ N/mm}^2$  เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่เตรียมจาก DGEBA-ไดเอทิลีนไตรเอมีน พบว่าพอลิเมอร์ที่มีนิกเกิลอยู่ในโครงสร้างมีสมบัติความเสถียรต่ออุณหภูมิสูงที่ดี เมื่อนำให้ความร้อนที่  $250^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมง น้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สูญเสียไป คือ 7.7%

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

<b>Project Title</b>	Use of maleic anhydride-hexadentate Schiff base metal complex mixtures as crosslinking agents for epoxy resin
<b>Name of the Investigators</b>	Assis. Prof. Dr. Nuanphun Chantarasiri and Miss Chulaporn Pouyuan
<b>Year</b>	January 30, 2001

### Abstract

Crosslinking of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with maleic anhydride and hexadentate Schiff base metal complexes was investigated. The crosslinking reaction was proposed to proceed through a complex mechanism. Tetrabutylammonium hydroxide was found to be a suitable catalyst for such a reaction. The properties of the resulting metal-containing epoxy polymers investigated were glass transition temperature, thermal stability and tensile strength. The nickel-containing epoxy polymer obtained from the mole ratio of DGEBA : maleic anhydride : nickel complex = 1 : 0.15 : 0.15 showed  $T_g$  at 139°C and tensile strength of 48 N/mm<sup>2</sup>. The nickel-containing epoxy polymer also showed good thermal stability comparing to the DGEBA-diethylenetriamine system. Upon heating at 250°C for 48 h, the weight loss of the polymer was 7.7%

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อภาษาไทย	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iii
สารบัญ	iv
รายการตารางประกอบ	v
รายการภาพประกอบ	v
รายการสัญลักษณ์	vi
บทนำ	1
การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
วิธีการวิจัย	9
ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล	11
ข้อสรุป	20
ข้อเสนอแนะ	20
เอกสารอ้างอิง	20
รายงานการเงิน	22
manuscript ของผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ	26

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของอีพอกซีพอลิเมอร์	16

## รายการภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1 โครงสร้างของเกลือ <i>p</i> -aminobenzoate เมื่อ $M = Ca^{2+}$ หรือ $Mg^{2+}$	3
แผนภาพที่ 1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเทตชิฟเบส	6
แผนภาพที่ 2 ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเทตชิฟเบส	7
แผนภาพที่ 3 ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยของผสมระหว่างมาลิอิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ	8
รูปที่ 2 IR spectrum ของ ZnL : มาลิอิกแอนไฮไดรด์ ในอัตราส่วน 1 : 1 เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 130°C (a) ก่อนทำปฏิกิริยา (b) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชม. (c) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชม. (d) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชม.	13
รูปที่ 3 IR spectrum ของ DGEBA : ZnL : มาลิอิกแอนไฮไดรด์ ที่อัตราส่วน 1 : 0.2 : 0.2 เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 130°C (a) ก่อนทำปฏิกิริยา (b) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชม. (c) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชม. (d) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชม.	14
แผนภาพที่ 4 ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยของผสมระหว่างมาลิอิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเมื่อมี $Bu_4NOH$ อยู่ด้วย	18

## รายการสัญลักษณ์

DGEBA	Diglycidyl ether of bisphenol A
DMA	Dynamic mechanical analysis
IR	Infrared spectroscopy
NiL	Hexadentate Schiff base nickel complex
NMR	Nuclear magnetic resonance spectroscopy
$T_g$	Glass transition temperature
ZnL	Hexadentate Schiff base zinc complex



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





## บทนำ

อีพอกซีพอลิเมอร์เป็นเทอร์โมเซตพอลิเมอร์ที่มีความสำคัญที่สุดตัวหนึ่งในทางอุตสาหกรรมและมีการนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลาย ตัวอย่างเช่น ใช้เป็นกาว วัสดุเคลือบผิว แม่พิมพ์ชนิดงานทดลอง ชิ้นส่วนยานยนต์ และผลิตภัณฑ์พลาสติกเสริมแรงที่มีคุณภาพสูง เป็นต้น วิธีเตรียมอีพอกซีพอลิเมอร์ คือ ทำปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslinking reaction) ของอีพอกซีเรซิน (epoxy resin) ด้วยสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) อีพอกซีเรซินชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ในงานทั่วไป คือ diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)

ปัจจุบันงานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ (metal-containing epoxy polymer) นั้นมีผู้สนใจอย่างมากเนื่องจากพอลิเมอร์ที่ได้แสดงสมบัติเชิงกลที่ดีและมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง (thermally stable) และสามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวางยิ่งขึ้น ข้อดีของพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง คือ มีน้ำหนักเบากว่าโลหะและสามารถขึ้นรูปเป็นชิ้นงานได้ง่ายกว่าการขึ้นรูปโลหะ พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักเบาและมีความทนทานต่ออุณหภูมิสูงกว่า  $250^{\circ}\text{C}$  จึงมีประโยชน์ในการใช้งานอย่างมาก

การสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบทำได้หลายวิธี คือ (1) ใช้ metal-containing admixture ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของอีพอกซีเรซินด้วยสารเชื่อมขวางและใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ (metal complex) เป็น additive หรือ modifier (2) สังเคราะห์อีพอกซีเรซินที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ (metal-containing epoxy resin) แล้วทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางให้ได้เป็นอีพอกซีพอลิเมอร์ และ (3) ใช้สารเชื่อมขวางที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ (metal-containing crosslinking agent)

ในงานวิจัยนี้ วิธีการสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบที่ต้องการศึกษา คือ ใช้ metal-containing admixtures (วิธีที่ 1 ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น) ซึ่งเป็นการเติมสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะลงในส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซินและสารเชื่อมขวาง โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslinking temperature) ต่ำลง รวมทั้งปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของอีพอกซีพอลิเมอร์ให้ดีขึ้น

งานวิจัยนี้จึงเป็นการสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ โดยการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยของผสมระหว่างมาลิคิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเทตซีฟเบส เมื่อโลหะที่ใช้ คือ นิกเกิลและสังกะสี สาเหตุที่เลือกศึกษาระบบดังกล่าวเนื่องจาก อีพอกซีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาเชื่อมขวางของอีพอกซีเรซินด้วยสารประกอบแอนไฮไดรด์เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดี แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงและเวลานานในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางให้สมบูรณ์ และเมื่อพิจารณาถึงการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ พบว่าสารตั้งต้นมีราคาถูก การสังเคราะห์ทำได้ง่าย คือ ไม่ต้องใช้ inert atmosphere ในการสังเคราะห์และได้ yield จาก

การสังเคราะห์สูง นอกจากนี้สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวยังมีความเสถียรในอากาศที่อุณหภูมิห้อง และละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) ได้ดี

อีพอกซีพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีโลหะอยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตตซิปเบสมีหมู่ฟังก์ชันเป็นเอมีน ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับมาลิกแอนไฮไดรด์และหมู่อีพอกซีของ DGEBA อีพอกซีพอลิเมอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาเชื่อมขวางนี้จะมีพันธะโคเวเลนต์ระหว่างลิแกนด์และอะตอมของคาร์บอนในอีพอกซีพอลิเมอร์ ซึ่งช่วยยึดอะตอมของโลหะให้อยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้ดีขึ้น การคงอยู่ของโลหะในโครงสร้างของพอลิเมอร์จะช่วยส่งผลให้สมบัติของพอลิเมอร์ดีขึ้น กล่าวคือ มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น และมีความเสถียรต่อการเกิดออกซิเดชัน (thermal oxidative stability) มากขึ้น การนำไปประยุกต์ใช้งานจึงทำได้กว้างขวางขึ้น

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยที่ทำในครั้งนี คือ มุ่งเน้นศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์ เมื่อมีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตตซิปเบสเป็น modifier โดยการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยส่วนผสมระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว เมื่อโลหะที่ใช้ คือ นิกเกิลและสังกะสี เพื่อสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ ซึ่งผลการทดลองที่คาดว่าจะได้ คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจะทำหน้าที่เร่งให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางเร็วขึ้นหรือทำให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางต่ำลง และอีพอกซีพอลิเมอร์ที่ได้จะมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

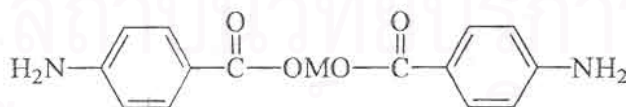
### การสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์จากส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-แอนไฮไดรด์และสารประกอบ-เชิงซ้อนของโลหะ

การสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ด้วยการเติมสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะหรือเกลือของโลหะ (metal salt) ลงในส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-แอนไฮไดรด์ เป็นวิธีหนึ่งที่มีผู้ศึกษาอย่างมาก เนื่องจากอีพอกซีพอลิเมอร์ที่ได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดี

ข้อดีของการใช้วิธีดังกล่าว คือ ลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง เพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง และปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ การสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ด้วยวิธีนี้สามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ การละลายสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะลงในสารประกอบแอนไฮไดรด์ก่อนแล้วจึงนำมาผสมกับอีพอกซีเรซิน หรือผสมสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะลงในส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-แอนไฮไดรด์

ปัญหาจากการเติมเกลือของโลหะลงในส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-แอนไฮไดรด์ คือ เกลือของโลหะละลายได้ไม่ดี จึงมีผู้ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเพื่อทำให้ละลายได้ดีขึ้น ซึ่งลิแกนด์ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะมักประกอบด้วยอะตอมของไนโตรเจนหรือออกซิเจน

ตัวอย่างงานวิจัยในการสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์จากวิธีการเติมเกลือของโลหะลงในส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-แอนไฮไดรด์ คือ งานของ Takechi และ Matsuda<sup>3-5</sup> ซึ่งทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วย hexahydrophthalic anhydride เมื่อมีเกลือ *p*-aminobenzoate อยู่ด้วย ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้ ( $M = Ca^{2+}$  หรือ  $Mg^{2+}$ )



รูปที่ 1 โครงสร้างของเกลือ *p*-aminobenzoate เมื่อ  $M = Ca^{2+}$  หรือ  $Mg^{2+}$

อัตราส่วนโมลของเกลือ aminobenzoate : hexahydrophthalic anhydride : DGEBA ที่ใช้ คือ 0.5 : 1 : 40, 1 : 2 : 40 และ 2 : 4 : 40 ซึ่งเป็นการใช้ DGEBA ในปริมาณมากเกินไป (excess) เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นอีก 2 ตัว ผลการทดลองที่ได้ คือ เกลือ aminobenzoate ดังกล่าวทำหน้าที่เป็นตัวเร่งของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง โดยที่เกลือของ  $Ca^{2+}$  สามารถ เร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าเกลือของ  $Mg^{2+}$  กลไกของการเกิดปฏิกิริยาควรเป็นแบบ ionic mechanism คือ

เกลือ aminobenzoate เกิดปฏิกิริยากับ hexahydrophthalic anhydride ได้เป็น adduct ก่อน จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาต่อกับ DGEBA ได้เป็นอีพอกซีพอลิเมอร์

นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังพบว่าสามารถใช้เกลือของโลหะดังกล่าวกับปฏิกิริยาเชื่อมขวางของส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-เอมีนได้ด้วย<sup>6</sup>

สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์จากส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-แอนไฮไดรด์ ได้แก่ สารประกอบประเภท  $\beta$ -diketonates โดยเฉพาะกลุ่ม acetylacetonates ซึ่งนิยมใช้มากที่สุด ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้สารประกอบดังกล่าว ได้แก่ งานของ Reddy<sup>7</sup> และ Smith<sup>8</sup> ซึ่งใช้สารประกอบ acetylacetonates เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อมขวางสำหรับส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-แอนไฮไดรด์ ตัวอย่างสารประกอบ acetylacetonates ที่ศึกษา ได้แก่  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  และ  $\text{TiO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  ในกรณีที่ใช้  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  มีผู้ตั้งสมมุติฐานของกลไกการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางไว้ว่า แอนไฮไดรด์จะเกิดปฏิกิริยากับ  $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  ได้เป็น cationic specie ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากับอีพอกซีเรซินแบบ cationic polymerization ได้เป็นพอลิเมอร์

นอกจากนี้ ยังมีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะตัวอื่นที่สามารถนำมาใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-แอนไฮไดรด์ ได้แก่ boron trifluoride-monoethylamine complex ( $\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$ )<sup>9</sup>

### การสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์จากส่วนผสมระหว่างอีพอกซีเรซิน-เอมีนและสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ

ตัวอย่างของงานวิจัยที่ใช้วิธีนี้ เช่น งานวิจัยของ Kurnoskin<sup>10-14</sup> ซึ่งสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่มีโครงสร้างทั่วไปเป็น  $[\text{M}(\text{L})_n(\text{X})_p]$  เป็นต้น โดยละลายสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะลงในเอมีน จะเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะตัวใหม่ เนื่องจากเอมีนจะทำหน้าที่เป็นลิแกนด์ด้วยโดยใช้ไนโตรเจนเป็น donor atom เมื่อ

M = ไอออนบวกของโลหะทรานซิชัน ได้แก่  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$

L = เอมีนซึ่งมีทั้งประเภท aliphatic, aromatic และ heterocyclic amine ได้แก่

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (ethylenediamine, en),  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{HNCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (triethylene tetramine, trien),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  (phenylenediamine),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (pyridine)

X = ไอออนลบของกรดอินทรีย์ (คาร์บอกซิเลตไอออน) ได้แก่  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ ,  $\text{CH}_2=\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$

n = 1 หรือ 2

p = 2 หรือ 3

ตัวอย่างของสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าว เช่น  $Cu(en)_2(HOC_6H_4COO)_2$ ,  $Cu(trien)(HOC_6H_4COO)_2$ ,  $Cu(trien)(H_2NC_6H_4COO)_2$  และ  $Cu(trien)(CH_2=NHC_6H_4COO)_2$  เป็นต้น

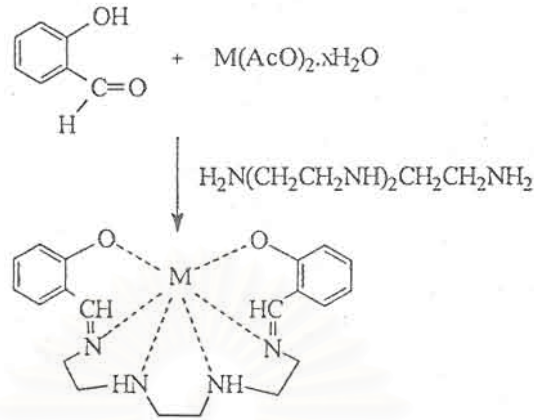
จากนั้นจึงสังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างโดยทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบ  $[M(L)_n(X)_p]$  และพบว่า หมู่ในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA นั้น คือ ไอออนบวกของโลหะทรานซิชันคาร์บอกซิเลตไอออน และหมู่อะมิโนที่อยู่ในลิแกนด์ ผู้วิจัยได้เสนอกลไกของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางว่า สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเกิดการแตกตัว (dissociate) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

จากการศึกษาสมบัติของอีพอกซีพอลิเมอร์ที่ได้ พบว่าการใส่โลหะลงไป โครงสร้างของพอลิเมอร์ทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงและทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี และยังพบว่าอีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีทองแดงในโครงสร้างของพอลิเมอร์จะมี thermal oxidative stability สูงขึ้น ซึ่งสมบัติของอีพอกซีพอลิเมอร์นั้นขึ้นอยู่กับชนิดของลิแกนด์ ไอออนบวกของโลหะ และอัตราส่วนระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและ DGEBA ที่ใช้ นอกจากนี้ อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางจะลดลงซึ่งมีประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นงานพลาสติกที่มีขนาดใหญ่ซึ่งต้องการอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่ต่ำ

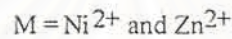
Lin และคณะ<sup>15-17</sup> ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันเป็น additive สำหรับ DGEBA และทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยเอมีน เช่น diethylenetriamine เพื่อให้ได้อีพอกซีพอลิเมอร์ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันที่ใช้คือ  $Co(acac)_3$  และ  $Cr(acac)_3$  ผลการทดลองที่ได้คือ การใช้  $Cr(acac)_3$  จะให้พอลิเมอร์ที่ได้มี fracture toughness มากกว่า  $Co(acac)_3$  เนื่องจาก  $Cr(acac)_3$  สามารถเกิด interaction กับหมู่ไฮดรอกซีของอีพอกซีเรซินและหมู่ไฮดรอกซีของอีพอกซีพอลิเมอร์ แต่  $Co(acac)_3$  ไม่เกิด interaction ดังกล่าว

ผู้วิจัยยังพบว่าสามารถใช้วิธีดังกล่าวกับส่วนผสมของอีพอกซีเรซินชนิดอื่นได้ คือ tetraglycidyl diamine diphenylmethane (TGDDM)/diamine diphenylsulfone<sup>18</sup>

จากงานวิจัยที่ผ่านมา Chantarasiri และคณะ<sup>19</sup> ได้สังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างโดยทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตดชิฟเบสและพบว่า อีพอกซีพอลิเมอร์ที่ได้มี thermal stability ที่ดี แผนภาพที่ 1 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตดชิฟเบส แผนภาพที่ 2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเป็นไปได้ คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจะเกิด dissociation ทำให้ได้หมู่ secondary amine ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็น nucleophile เข้าทำปฏิกิริยาเปิดวงอีพอกไซด์ของ DGEBA และเกิดปฏิกิริยาต่อไปจนได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห



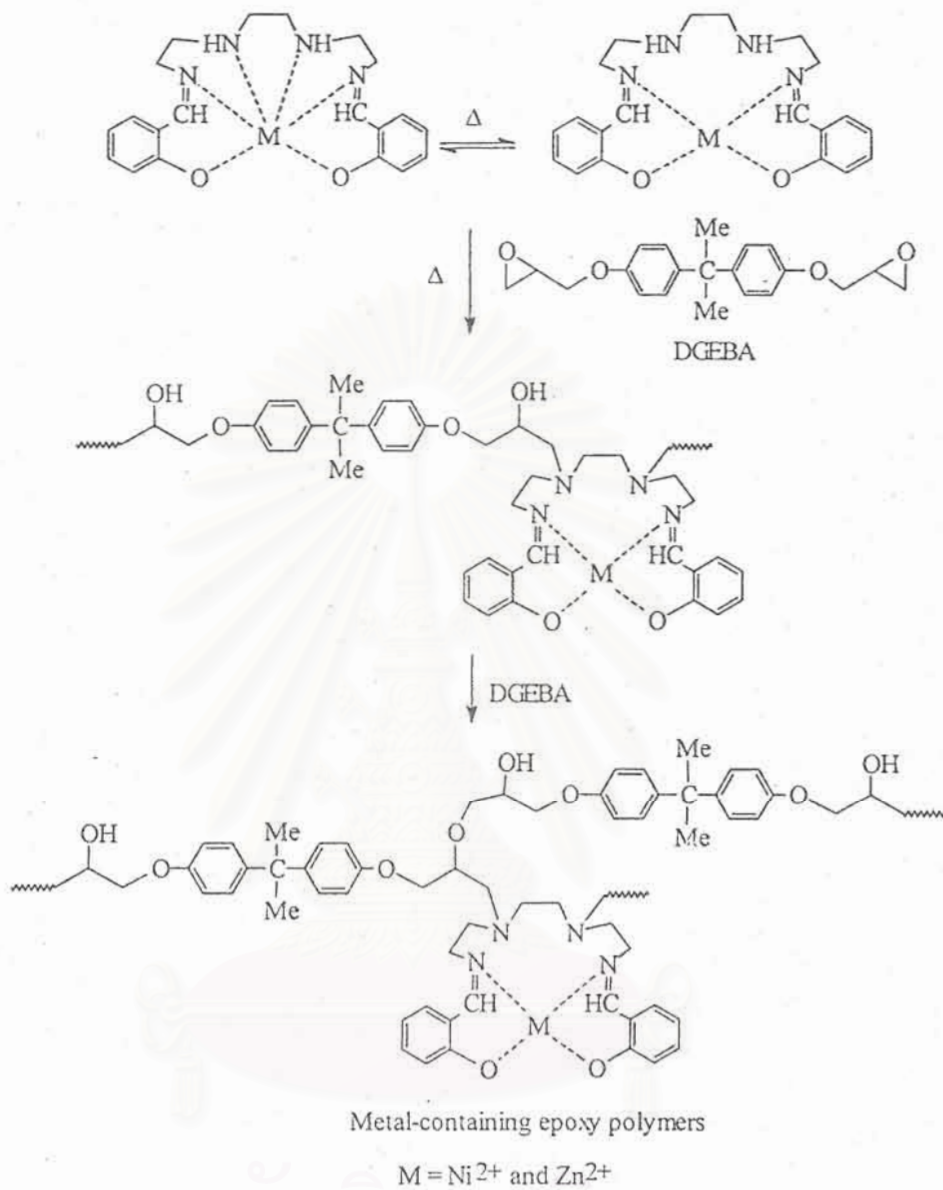
Hexadentate Schiff base metal complexes



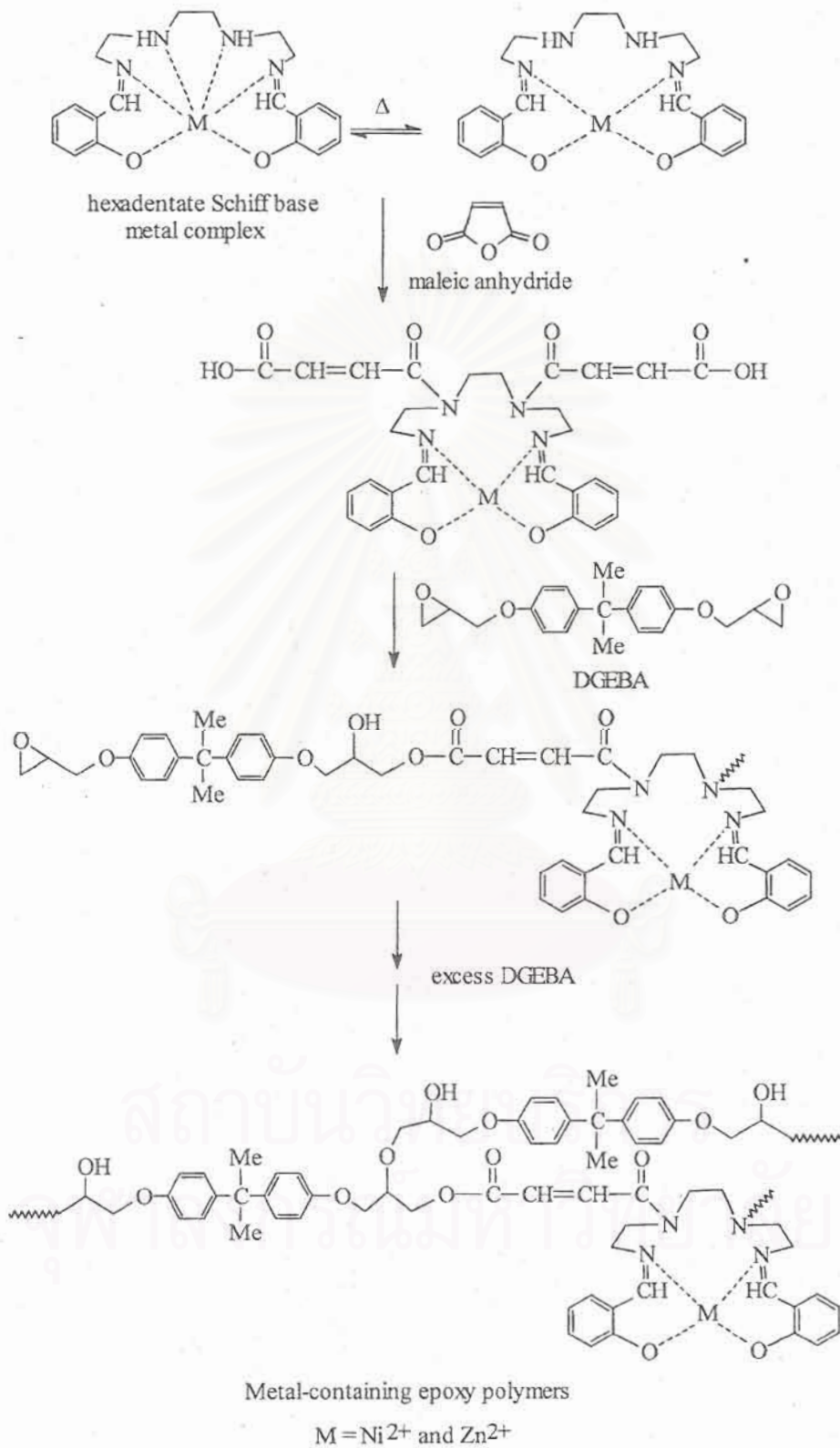
แผนภาพที่ 1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตต Schiff เบส

ในงานวิจัยนี้ เป็นการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยส่วนผสมระหว่าง มาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ แผนภาพที่ 3 แสดงปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้น คือ ในขั้นตอนแรก สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจะทำปฏิกิริยากับมาลิกแอนไฮไดรด์ โดยหมู่เอมีนในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าเปิดวงของแอนไฮไดรด์ได้หมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งหมู่คาร์บอกซิลิกที่ได้สามารถทำปฏิกิริยาเปิดวงอีพอกไซด์ของ DGEBA และเกิดปฏิกิริยาต่อจนได้อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแหและมีโลหะอยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์ที่ได้ควรมีสมบัติที่ดี เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากอีพอกซีเรซิน-แอนไฮไดรด์และมีโลหะอยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



แผนภาพที่ 2 ปฏิกริยาเชื่อมขวางของ DGEBA โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ  
ประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบส



แผนภาพที่ 3 ปฏิกริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยของผสมระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ



## วิธีการวิจัย

งานวิจัยที่ได้ดำเนินการ คือ (1) สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและตรวจสอบโครงสร้างของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ (2) ศึกษาการปฏิกิริยาระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและศึกษาภาวะที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด (3) ศึกษาการปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยส่วนผสมระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะโดยอาศัยข้อมูลที่ได้ศึกษาภาวะที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ดีที่สุด และ (4) ขึ้นรูปชิ้นงานอีพอกซีพอลิเมอร์เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกล

### วิธีการทดลอง

#### สารเคมี

diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) ที่ใช้ คือ D.E.R. 330 จากบริษัท Fluka ซึ่งมีค่า epoxy equivalent = 185 สารเคมีอื่น คือ triethylenetetramine, 2-hydroxybenzaldehyde, nickel (II) acetate tetrahydrate, zinc (II) acetate dihydrate, tetrabutyl ammonium hydroxide และ maleic anhydride ใช้ของบริษัท Baker, Fluka และ Merck สารดังกล่าวมีความบริสุทธิ์ 97-98%

### วิธีการวิเคราะห์

เครื่อง IR และ NMR ที่ใช้คือ Nicolet Impact 410 FTIR spectrophotometer และ ACF 200 Bruker instrument ตามลำดับ

การศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมขวางและ thermal properties ของอีพอกซีพอลิเมอร์ทำได้โดยใช้เครื่อง Perkin Elmer DSC 7 differential scanning calorimeter และ Netzch DMA 7 dynamic mechanical analyzer ตามลำดับ การวัดค่า tensile strength ใช้วิธีตาม ASTM D638 และวัดด้วยเครื่อง Instron model 4301

### การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนนิกเกิล (NiL)

ทำตามวิธีในเอกสารอ้างอิง<sup>19</sup> ดังนี้ ละลาย triethylenetetramine (1.0 ml, 6.70 mmol) ในเมทานอล (10 ml) และเติมสารละลายนี้ลงในสารละลายของ 2-hydroxybenzaldehyde (1.18 g, 9.66 mmol) และ nickel (II) acetate tetrahydrate (1.03 g, 4.84 mmol) ในเมทานอล (15 ml) ที่ 0°C โดยใช้เวลาดำเนินการ 20 นาที เติมสารละลาย 2N sodium hydroxide (5 ml) และกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งสารละลายทั้งหมดไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 ชั่วโมง NiL จะตกตะกอนออกมาจากสารละลาย กรองตะกอนที่ได้และทำให้แห้งภายใต้

สูญญากาศ สารประกอบเชิงซ้อน NiL ที่ได้มีสีน้ำตาล ปริมาณ 1.77 g (89% เมื่อคำนวณจาก 2-hydroxybenzaldehyde; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3640 (N-H), 3300, 3000, 2960, 2800, 1638 (C=N), 1601, 1448, 1250, 950, 850

#### การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนสังกะสี (ZnL)

สังเคราะห์โดยใช้วิธีการเดียวกันกับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนนิกเกิล โดยใช้ zinc (II) acetate dihydrate สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนสังกะสีที่ได้มีสีเหลือง ปริมาณ 1.99 g (99% based on 2-hydroxybenzaldehyde); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3646 (N-H), 3300, 3000, 2800, 1645 (C=N), 1600, 1448, 1200, 930, 870;  $^1\text{H}$  NMR  $\delta$  ( $\text{CDCl}_3$ , ppm) 8.13 (2H, s, CH=N), 6.99-7.14 (4H, m, Ar-H), 6.67-6.71 (2H, m, Ar-H), 6.37-6.44 (2H, m, Ar-H), 4.05-4.29 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 3.21-3.48 (4H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.73-2.92 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.35-2.61 (4H, m,  $\text{CH}_2$ )

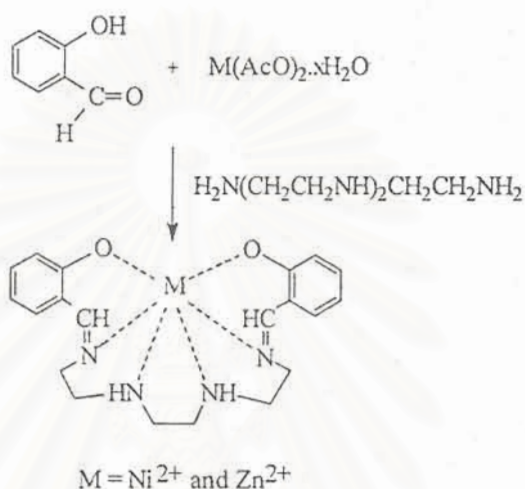
#### วิธีการขึ้นรูปอีพอกซีพอลิเมอร์

ผสม DGEBA (D.E.R. 330 จากบริษัท Fluka ซึ่งมีค่า epoxy equivalent weight = 185) สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ (คือ NiL หรือ ZnL) และมาลิอิกแอนไฮไดรด์ ทำการ degas ของผสมที่  $60^\circ\text{C}$  เพื่อขจัดฟองอากาศออกจากของผสม เติมตัวเร่งปฏิกิริยา tetrabutyl ammonium hydroxide และ degas อีกครั้ง จากนั้นเทของผสมลงในแม่พิมพ์โลหะ และทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางโดยอบในตู้อบ ติดตามการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วย IR ทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางจนพีกของ DGEBA ที่  $917\text{ cm}^{-1}$  หายไป

## ผลของการวิจัยและวิเคราะห์ผล

### การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบส

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ NiL และ ZnL แสดงได้ดังในแผนภาพที่ 1 เมื่อตรวจสอบข้อมูลจาก IR และ NMR ของ NiL และ ZnL พบว่าตรงกับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง<sup>1</sup>



แผนภาพที่ 1 การสังเคราะห์ NiL และ ZnL

### ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิกแอนไฮไดรด์

เมื่อพิจารณาส่วนผสมระหว่าง DGEBA : สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ : มาลิกแอนไฮไดรด์ หมู่ฟังก์ชันที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้ คือ หมู่เอมีนในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ หมู่แอนไฮไดรด์ในมาลิกแอนไฮไดรด์ และหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA

ดังนั้น ปฏิกิริยาที่ควรเกิดได้จะมี 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาระหว่างเอมีน-แอนไฮไดรด์ ปฏิกิริยาระหว่างเอมีน-อีพอกไซด์ และปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกไซด์-แอนไฮไดรด์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เร็วที่สุด คือ ปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอมีน-แอนไฮไดรด์ ดังนั้น ในขั้นแรกของปฏิกิริยา หมู่เอมีนในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจะทำปฏิกิริยากับหมู่แอนไฮไดรด์ในมาลิกแอนไฮไดรด์ก่อน จึงต้องศึกษาปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิกแอนไฮไดรด์เพื่อให้ทราบคุณสมบัติและเวลาที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาปฏิกิริยาทำได้โดยใช้เทคนิค IR เมื่อนำส่วนผสมของ NiL : มาลิกแอนไฮไดรด์ หรือ ZnL : มาลิกแอนไฮไดรด์ ที่อัตราส่วน 1 : 1 มาทำปฏิกิริยาที่ 130°C เป็นเวลา 1 ชม. พบว่า พีค IR ของหมู่แอนไฮไดรด์ที่ 1850 และ 1780 cm<sup>-1</sup> หายไป และมีพีคของหมู่

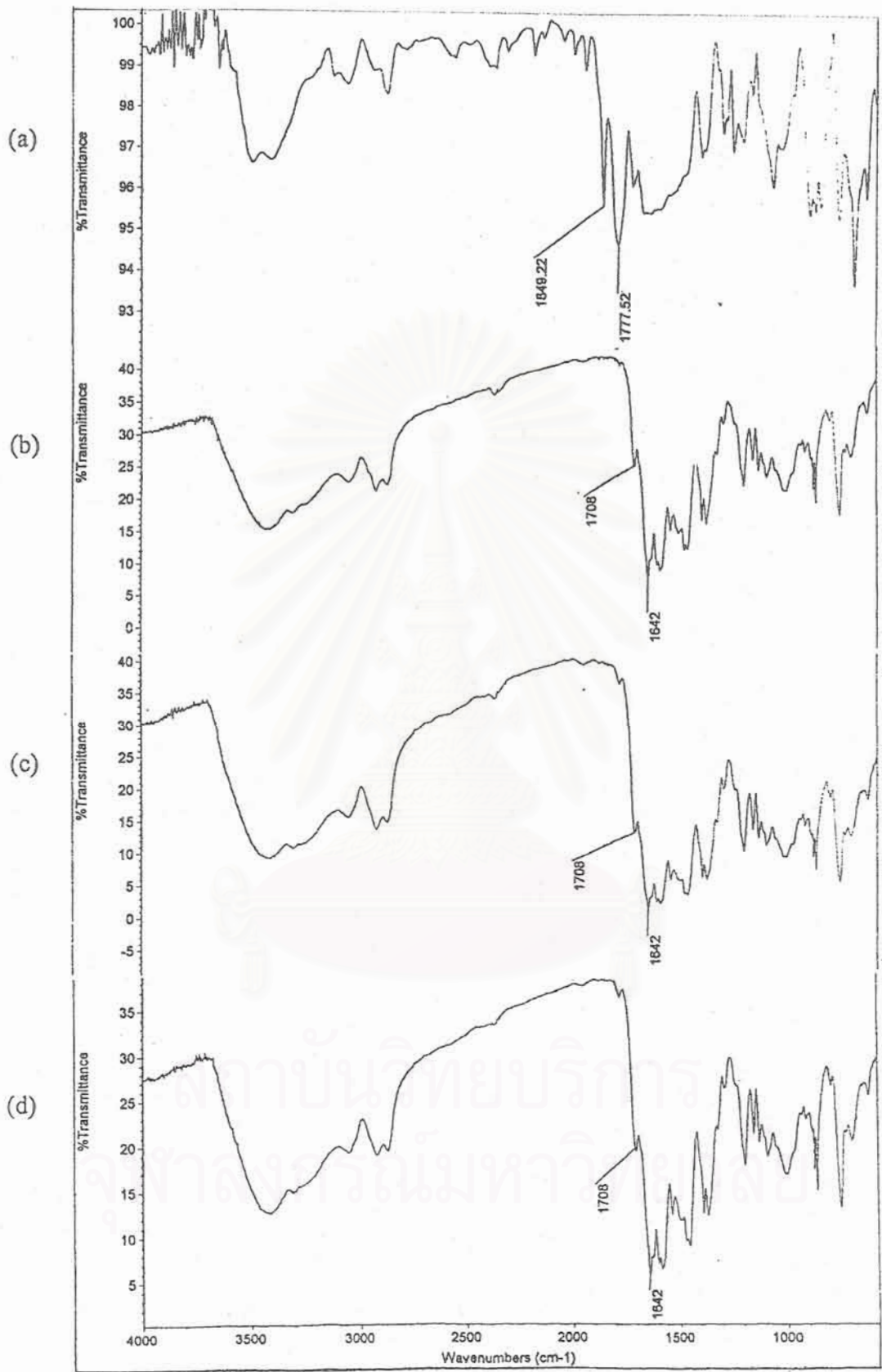
คาร์บอนซิลิกที่  $1708\text{ cm}^{-1}$  เกิดขึ้น รูปที่ 2 แสดง IR spectrum ของ ZnL : มาลิกแอนไฮไดรด์ ในอัตราส่วน 1 : 1 เมื่อทำปฏิกิริยาที่  $130^{\circ}\text{C}$  ในเวลาต่างๆ เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้ว ยังพบพีค C=N ของ ZnL ที่  $1642\text{ cm}^{-1}$  ดังนั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ หมูเอมีนในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ทำปฏิกิริยาเปิดวงแอนไฮไดรด์ในให้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมูคาร์บอนซิลิก

### ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยของผสมระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ

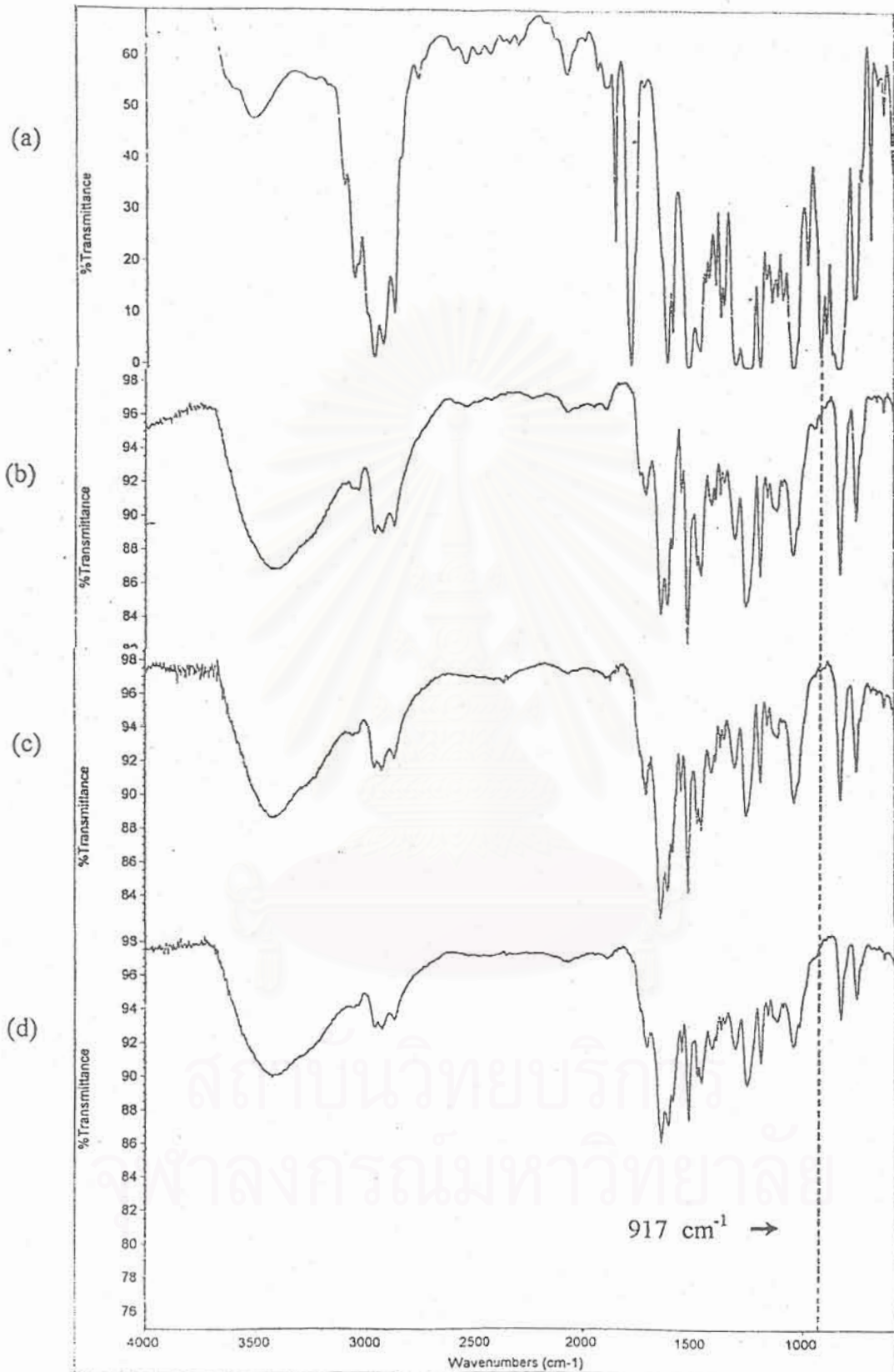
เมื่อได้ข้อมูลการทำปฏิกิริยาระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแล้ว ขั้นตอนต่อไป คือ ศึกษาปฏิกิริยาการเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยของผสมระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ โดยใช้อัตราส่วนโมลระหว่าง DGEBA : สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ : มาลิกแอนไฮไดรด์ = 1 : 0.2 : 0.2 เมื่อนำของผสมดังกล่าวมาทำปฏิกิริยาที่  $130^{\circ}\text{C}$  และติดตามปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วย IR ซึ่งเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ พีคที่  $917\text{ cm}^{-1}$  ของหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA จะหายไป จากการทดลองพบว่า ทั้ง DGEBA : NiL : มาลิกแอนไฮไดรด์ และ DGEBA : ZnL : มาลิกแอนไฮไดรด์ ที่อัตราส่วนโมล 1:0.2:0.2 เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์หลังจากให้ความร้อนที่  $130^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชม.

รูปที่ 3 แสดง IR spectrum ของ DGEBA : ZnL : มาลิกแอนไฮไดรด์ ที่อัตราส่วนโมล 1:0.2:0.2 เมื่อทำปฏิกิริยาที่  $130^{\circ}\text{C}$  ในเวลาต่างๆ ซึ่งเมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้ว พีค IR ของหมู่อันไฮไดรด์ที่  $1850$  และ  $1780\text{ cm}^{-1}$  จะหายไป นอกจากนี้ พีคของหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA ที่  $917\text{ cm}^{-1}$  จะหายไปด้วย

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2 IR spectrum ของ ZnL : มาลิกแอนไฮไดรต์ ไนอิตราส่วน 1 : 1 เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 130°C (a) ก่อนทำปฏิกิริยา (b) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชม. (c) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชม. (d) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชม.



รูปที่ 3 IR spectrum ของ DGEBA : ZnL : มาลิกแอนไฮไดรด์ ที่อัตราส่วน 1 : 0.2 : 0.2 เมื่อทำปฏิกิริยาที่  $130^{\circ}\text{C}$  (a) ก่อนทำปฏิกิริยา (b) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 ชม. (c) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชม. (d) เมื่อทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชม.

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในภาพรวม จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่า ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้น คือ ปฏิกิริยาระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะได้เป็นสารประกอบคาร์บอกซิลิก เมื่อมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเกิดปฏิกิริยาหมดแล้ว จะยังคงมีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเหลืออยู่ เนื่องจากใช้อัตราส่วนโมลของมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนเท่ากัน และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ 1 โมเลกุลทำปฏิกิริยากับมาลิกแอนไฮไดรด์ได้ 2 โมเลกุล

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดได้ยากกว่าปฏิกิริยาระหว่างหมู่อะมีนในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิกแอนไฮไดรด์ เนื่องจากหมู่อะมีนเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดีกว่าหมู่อีพอกไซด์ ดังนั้น มาลิกแอนไฮไดรด์ที่มีอยู่ในส่วนผสมจะทำปฏิกิริยากับหมู่อะมีนในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจนหมด จากนั้นหมู่อะมีนที่เกิดขึ้นจึงทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA ต่อไป

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาขั้นต่อไปมี 2 ประเภท คือ ปฏิกิริยาระหว่างหมู่อะมีนที่เกิดขึ้นและหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA และ ปฏิกิริยาระหว่างหมู่อัลกอฮอล์และหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA ซึ่งปฏิกิริยาแรกเกิดได้เร็วกว่าปฏิกิริยาหลัง ดังนั้น หมู่อะมีนที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA ได้เป็นแอลกอฮอล์ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกับหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA ได้ต่อไป

กลไกของปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เป็นไปได้ คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเกิด dissociation จาก hexadentate coordinate เป็น tetradentate coordinate หมู่อะมีนในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทำปฏิกิริยาเปิดวงมาลิกแอนไฮไดรด์ได้หมู่อะมีน จากนั้น หมู่อะมีนทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกไซด์ใน DGEBA ได้หมู่อัลกอฮอล์ ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อกับ DGEBA จนได้อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในแผนภาพที่ 2

จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่า มีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาในขั้นแรก ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับ DGEBA ได้อีพอกซีพอลิเมอร์ จากงานวิจัยที่ผ่านมา Chantarasiri และคณะ<sup>19</sup> ได้สังเคราะห์อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างโดยทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซะเดนเทตซึ่งเบสดังกล่าวและพบว่า อีพอกซีพอลิเมอร์ที่ได้มี thermal stability ที่ดี ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในแผนภาพที่ 3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเป็นไปได้ คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจะเกิด dissociation ทำให้ได้หมู่อะมีน ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าทำปฏิกิริยาเปิดวงอีพอกไซด์ของ DGEBA และเกิดปฏิกิริยาต่อไปจนได้อีพอกซีพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห

ดังนั้น ปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยของผสมระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจึงประกอบด้วยปฏิกิริยาที่แสดงในแผนภาพที่ 2 และ 3 รวมกัน

### ผลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากงานวิจัยที่ผ่านมา<sup>19</sup> พบว่า เมื่อใช้เตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetrabutylammonium hydroxide,  $Bu_4NOH$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะมีผลทำให้ปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำลง โดยปริมาณ  $Bu_4NOH$  ที่เหมาะสม คือ 20 mole% ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงใช้  $Bu_4NOH$  ในปริมาณ 20 mole% ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเพื่อทำให้ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยของผสมระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเกิดที่อุณหภูมิต่ำลง

ในการทดลองทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางใช้ DGEBA : สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ : มาลิกแอนไฮไดรด์ ที่อัตราส่วนโมล 1 : 0.2 : 0.2 และใช้  $Bu_4NOH$  ในปริมาณ 20 mole% ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ การติดตามปฏิกิริยาเชื่อมขวางใช้เทคนิค IR โดยดูจากพีคที่ออกไซด์ใน DGEBA ซึ่งจะหายไปเมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ ผลการทดลองที่ได้จากการใช้ NiL หรือ ZnL คือ ปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่  $130^{\circ}C$  จะเกิดสมบูรณ์ในเวลา 1 ชม. และเมื่อทดลองใช้อุณหภูมิต่ำลง คือ ที่  $110^{\circ}C$  ปฏิกิริยาจะใช้เวลา 4 ชม.

แผนภาพที่ 4 แสดงกลไกของปฏิกิริยาที่คาดว่าเป็นไปได้ คือ หมู่เอมีนในสารประกอบเชิงซ้อนเปิดวงมาลิกแอนไฮไดรด์ได้หมู่คาร์บอกซิเลต และหมู่เอมีนจะเปลี่ยนเป็นเกลือแอมโมเนียม  $Bu_4NOH$  อาจช่วยเร่งปฏิกิริยาโดยการดึงโปรตอนออกจากเกลือแอมโมเนียม จากนั้น หมู่คาร์บอกซิเลตที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาต่อกับ DGEBA ได้เป็นพอลิเมอร์

### การขึ้นรูปชิ้นงานอีพอกซีพอลิเมอร์

จากข้อมูลการศึกษาสภาวะในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่สังเคราะห์ได้ 2 ตัว คือ NiL และ ZnL เป็นสารเชื่อมขวาง โดยการให้ความร้อนพบว่า การใช้  $Bu_4NOH$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนต่อไป คือ การขึ้นรูปชิ้นงานอีพอกซีพอลิเมอร์ เพื่อนำชิ้นงานที่ได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อน (thermal properties) และสมบัติเชิงกล (mechanical properties) ต่อไป

ในการขึ้นรูปอีพอกซีพอลิเมอร์สำหรับการทดลองขั้นต่อไป จะเลือกใช้อุณหภูมิต่ำที่  $110^{\circ}C$  เป็นเวลา 8 ชม. และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณ 20 mole% เมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ซึ่งการใช้  $Bu_4N^+OH^-$  ในปริมาณดังกล่าวทำให้อีพอกซีพอลิเมอร์ไม่แข็งตัวเร็วเกินไป วิธีติดตามการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางทำได้โดยนำชิ้นงานไปตรวจสอบด้วย IR เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์แล้ว พีคของ DGEBA ที่  $917\text{ cm}^{-1}$  จะหายไป





### สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของอีพอกซีพอลิเมอร์

ในการเตรียมชิ้นงานอีพอกซีพอลิเมอร์ ตัวแปรที่ทำการศึกษา คือ อัตราส่วนโมลระหว่าง DGEBA : มาลิกแอนไฮไดรด์ : สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณคงที่ ตารางที่ 1 แสดงสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของอีพอกซีพอลิเมอร์

#### Glass transition temperature

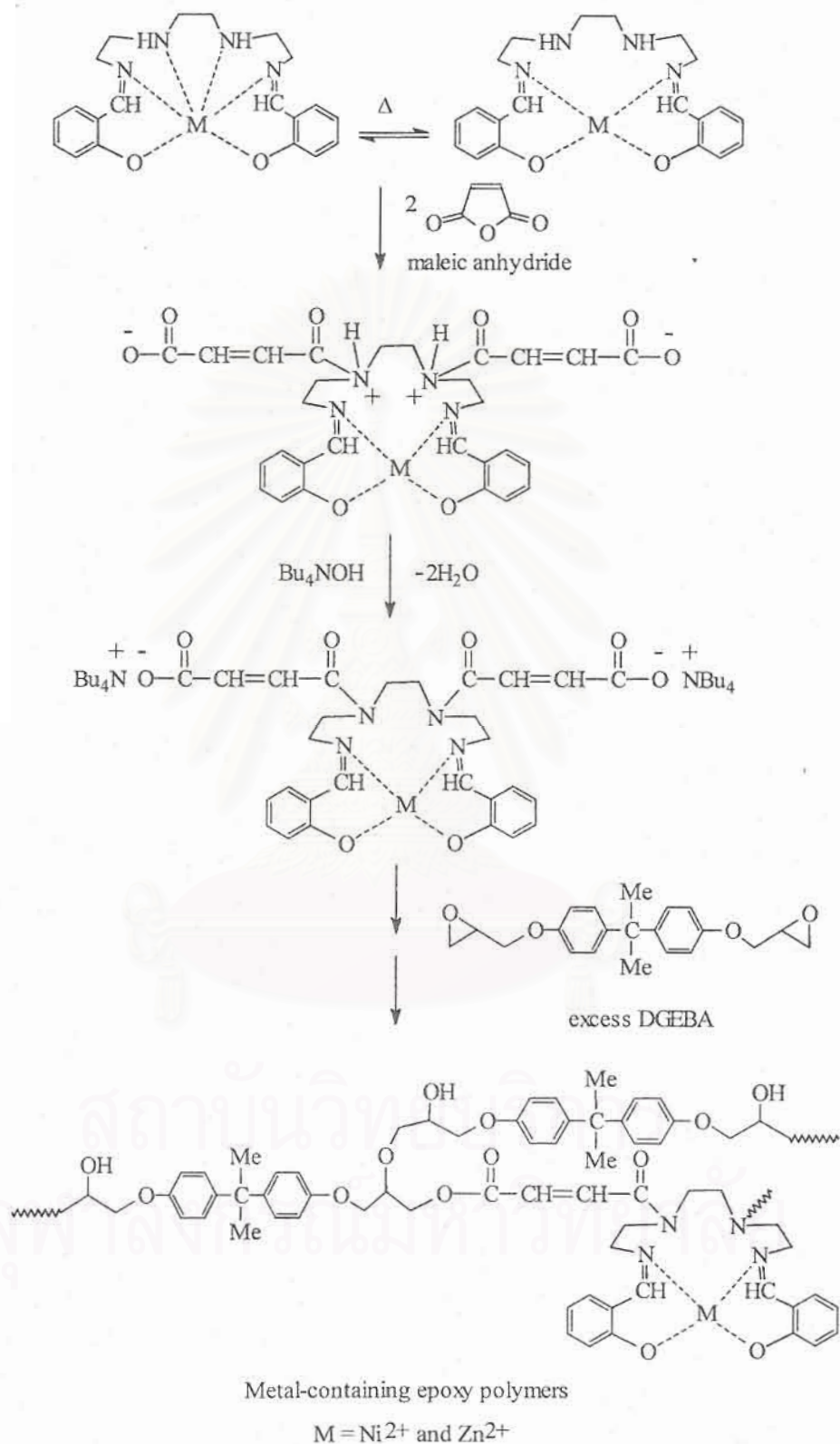
สมบัติทางความร้อนของอีพอกซีพอลิเมอร์ที่ศึกษา คือ glass transition temperature ( $T_g$ ) ซึ่งหาได้จากวิธี dynamic mechanical analysis (DMA) โดยดูจากค่าสูงสุดของ loss modulus พอลิเมอร์ที่ให้ค่า  $T_g$  สูงสุด คือ nickel-containing polymer ที่ได้จากอัตราส่วนระหว่าง DGEBA : maleic anhydride : NiL = 1 : 0.15 : 0.15

#### Thermal stability

สมบัติทางความร้อนอีกประเภทหนึ่งของอีพอกซีพอลิเมอร์ที่ศึกษา คือ การหา thermal stability ของอีพอกซีพอลิเมอร์ วิธีที่ใช้ในเอกสารอ้างอิง คือ ชั่งน้ำหนักที่สูญหายไปหลังจากนำชิ้นงานพอลิเมอร์มาให้ความร้อน ขนาดชิ้นงานที่ใช้ คือ 10 mm x 50 mm x 2 mm ในงานวิจัยนี้เลือกอุณหภูมิที่ 250°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ผลการทดลองที่ได้ คือ พอลิเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยใช้อัตราส่วนระหว่าง DGEBA : maleic anhydride : NiL = 1 : 0.15 : 0.15 มี thermal stability ดีที่สุด

#### สมบัติเชิงกลของอีพอกซีพอลิเมอร์

สมบัติเชิงกลของอีพอกซีพอลิเมอร์ที่ศึกษาคือ tensile strength โดยทดสอบตามวิธี ASTM D 638 พอลิเมอร์ที่ให้ค่า tensile strength สูงที่สุดคือ nickel-containing polymer ที่ได้จากอัตราส่วนระหว่าง DGEBA : maleic anhydride : NiL = 1 : 0.1 : 0.1



แผนภาพที่ 4 ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยของผสมระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเมื่อมี Bu<sub>4</sub>NOH อยู่ด้วย

เมื่อพิจารณาสมบัติโดยรวมของอีพอกซีพอลิเมอร์ที่เตรียมจากสารตั้งต้นในอัตราส่วนที่ต่างกัน พบว่า nickel-containing polymer ที่ได้จากอัตราส่วนระหว่าง DGEBA : maleic anhydride : NiL = 1 : 0.15 : 0.15 มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด เมื่อเพิ่มอัตราส่วนสารตั้งต้นเป็น 1 : 0.2 : 0.2 พบว่า ค่า  $T_g$ , tensile strength และ thermal stability ลดลง ซึ่งสาเหตุอาจเกิดจากของผสมระหว่าง DGEBA : maleic anhydride : NiL มีความหนืดสูง จึงไม่เป็น homogeneous mixture และเมื่อลดอัตราส่วนสารตั้งต้นเป็น 1 : 0.05 : 0.05 พบว่า ค่า  $T_g$ , tensile strength และ thermal stability ลดลง ซึ่งอาจเกิดจากมีปริมาณสารเชื่อมขวางน้อยเกินไป จึงเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์

เมื่อเปรียบเทียบพอลิเมอร์ดังกล่าวกับอีพอกซีพอลิเมอร์ที่ใช้โดยทั่วไป คือ พอลิเมอร์ที่เตรียมจาก DGEBA-diethylenetriamine พบว่า nickel-containing polymer มี thermal stability ที่สูงกว่า

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของอีพอกซีพอลิเมอร์

Metal complex	Mole ratio of DGEBA : MA : metal complex	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	% Weight loss	Tensile strength ( $\text{N/mm}^2$ )
NiL	1 : 0.05 : 0.05	91	19.6	38
	1 : 0.1 : 0.1	119	11.9	61
	1 : 0.15 : 0.15	139	7.7	48
	1 : 0.2 : 0.2	133	9.5	43
ZnL	1 : 0.05 : 0.05	106	19.8	53
	1 : 0.1 : 0.1	132	19.6	59
	1 : 0.15 : 0.15	131	10.5	51
	1 : 0.2 : 0.2	129	14.6	48
Diethylene-triamine		125	26.6	57

## ข้อสรุป

ผลการทดลองที่ได้ คือ ทราบว่า DGEBA สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโดยใช้ของผสมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิอิกแอนไฮไดรด์เป็นสารเชื่อมขวาง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  ภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปอีพอกซีพอลิเมอร์ คือ ที่อุณหภูมิ  $110^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8 ชม. nickel-containing polymer แสดงสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด และมีสมบัติที่ดีกว่าอีพอกซีพอลิเมอร์ที่ใช้โดยทั่วไป คือ พอลิเมอร์ที่เตรียมจาก DGEBA-diethylenetriamine

## ข้อเสนอแนะ

ในการขึ้นรูปอีพอกซีพอลิเมอร์จากส่วนผสมระหว่าง DGEBA : มาลิอิกแอนไฮไดรด์ : สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะนั้น จึงทำให้ต้องใช้เวลาในการผสมส่วนผสมดังกล่าว เนื่องจากมาลิอิกแอนไฮไดรด์เป็นของแข็ง ซึ่งหากใช้สารประกอบแอนไฮไดรด์ที่เป็นของเหลวแทนการใช้มาลิอิกแอนไฮไดรด์ เช่น hexahydrophthalic anhydride อาจทำให้การผสมสารตั้งต้นทำได้ง่ายขึ้นและได้ของผสมที่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานพอลิเมอร์แสดงสมบัติที่ดี

## เอกสารอ้างอิง

1. H. Lee , K. Naville "Handbook of epoxy resins". New York: McGraw-Hill, 1967.
2. C. A. May "Epoxy resins: Chemistry and technology" New York: Marcel Dekker, Inc., 1988.
3. S. Takechi and H. Matsuda "Crosslinking by etherification of bisepoxide with adducts of divalent metal salts of *p*-aminobenzoic acid and anhydride" *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **61**, 1187-1195.
4. S. Takechi and H. Matsuda "Crosslinking by etherification of bisepoxide with divalent metal salts of *p*-aminobenzoic acid" *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **54**, 1977-1988.
5. S. Takechi and H. Matsuda "Crosslinking of bisepoxide with divalent metal salts of *p*-aminobenzoic acid and anhydride" *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **51**, 537-545.
6. S. Takechi and H. Matsuda "Crosslinking of bisepoxide with divalent metal salts of *p*-aminobenzoic acid and diamine" *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **48**, 1105-1114.
7. P. V. Reddy and N. M. Gowda "Acetylacetonates of nickel (II) and copper (II) as accelerators for the epoxy resin systems" *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **53**, 1307-1314



ตารางแสดงรายละเอียดการใช้เงิน  
รายงานฉบับสมบูรณ์  
ระหว่าง 1 กุมภาพันธ์ 2543 – 30 มกราคม 2544

หมวดค่าตอบแทน

ลำดับ ที่	เลขที่ใบเสร็จ ใบสำคัญรับเงิน	ว.ด.ป.	รายการ	จำนวนเงิน (บาท)	หมายเหตุ
1	-	20/6/43	ค่าตอบแทนหัวหน้า- โครงการ (6 เดือน)	18,000.00	-
2	-	15/6/44	ค่าตอบแทนหัวหน้า- โครงการ (6 เดือน)	18,000.00	
			รวม	<b>36,000.00</b>	

หมวดค่าจ้าง

ลำดับ ที่	เลขที่ใบเสร็จ ใบสำคัญรับเงิน	ว.ด.ป.	รายการ	จำนวนเงิน (บาท)	หมายเหตุ
1	-	20/6/43	ค่าจ้างนิสิตปริญญาโท (6 เดือน)	12,000.00	-
2		15/6/44	ค่าจ้างนิสิตปริญญาโท (6 เดือน)	12,000.00	
			รวม	<b>24,000.00</b>	

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## หมวดค่าใช้สอย

ลำดับ ที่	เลขที่ใบเสร็จ ใบสำคัญรับเงิน	ว.ด.ป.	รายการ	จำนวนเงิน (บาท)	หมายเหตุ
1	21/3/0000108	14/6/43	ค่าซ่อมตู้อบ	1,070	-
2	144/39	7/3/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	640	จุพายุ
3	146/9	14/3/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	640	จุพายุ
4	151/14	4/4/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	960	จุพายุ
5	160/15	8/4/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	960	จุพายุ
6	133/28	19/4/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	640	จุพายุ
7	130/38	21/4/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	480	จุพายุ
8	131/41	24/4/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	1,280	จุพายุ
9	140/24	27/4/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	640	จุพายุ
10	154/43	3/5/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	1,600	จุพายุ
11	155/4	4/5/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	960	จุพายุ
12	157/9	19/5/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	640	จุพายุ
13	163/34	27/6/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	640	จุพายุ
14	164/17	29/6/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	1,920	จุพายุ
15	164/35	3/7/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	480	จุพายุ
16	165/5	5/7/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	640	จุพายุ
17	166/12	13/7/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	320	จุพายุ
18	1636/018	14/10/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	400	มหิดล
19	182/45	27/10/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	480	จุพายุ
20	183/7	30/10/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	1,600	จุพายุ
21	184/38	8/11/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	640	จุพายุ
22	192/19	27/12/43	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	1,920	จุพายุ
23	194/50	17/1/44	ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง	960	จุพายุ
24	117/026	18/1/44	ค่าถ่ายเอกสาร	492	วิชัยยุทธ
25	136/079	22/1/44	ค่าถ่ายเอกสาร	302	วิชัยยุทธ
			รวม	21,304.00	

## หมวดค่าวัสดุ

ลำดับ ที่	เลขที่ใบเสร็จ ใบสำคัญรับเงิน	ว.ด.ป.	รายการ	จำนวนเงิน (บาท)	หมายเหตุ
1	951/47505	10/2/43	สารเคมี	12,305.00	ACS
2	968/48375	17/2/43	สารเคมี	1,284.00	ACS
3	981/49005	17/2/43	สารเคมี	6,687.50	ACS
4	990/49470	17/2/43	สารเคมี	2,140.00	ACS
5	992/49600	9/3/43	สารเคมี	7,169.00	ACS
6	997/49849	9/3/43	สารเคมี	1,765.50	ACS
7	1008/50360	9/3/43	สารเคมี	7,704.00	ACS
8	1020/50990	21/3/43	สารเคมี	20,447.70	ACS
9	51760	24/4/43	สารเคมี	2,033.00	ACS
10	IV0004154	26/4/43	สารเคมี	10,272.00	SM
11	019/0909	27/4/43	เครื่องแก้ว	2,450.30	Cesco
12	019/0910	10/5/43	เครื่องแก้ว	470.80	NK
13	43/0934	10/5/43	เครื่องแก้ว+วัสดุ	2,272.68	NK
14	4301777	19/6/43	น้ำมันปื้มสุญญากาศ	2,400.00	Arsom
15	RE-00003510	25/5/43	สารเคมี	8,506.50	Nagase
16	677/33815	22/6/43	สารเคมี	3,852.00	ACS
17	686/34275	26/6/43	สารเคมี	1,070.00	ACS
18	53338	6/7/43	สารเคมี	1,177.00	ACS
19	53700	14/7/43	สารเคมี	1,583.60	ACS
20	1/15	11/10/43	เครื่องแก้ว	2,974.60	ACS
21	83/4150	15/10/43	เครื่องแก้ว	693.36	Italmar
22	04/18920	22/10/43	แผ่นใสถ่ายเอกสาร	410.00	จุฬาฯ
23	3/53524	22/02/43	กระดาษถ่ายเอกสาร	112.00	จุฬาฯ
24	08814	26/10/43	Toner cartridge	3,100.00	Genius
25	44114	30/10/43	เครื่องแก้ว	597.06	Kanit
26	7/43/0454	3/11/43	สารเคมี	1,979.00	Sac Sci.
27	8/43/0312	8/11/43	สารเคมี	4,387.00	Sac Sci.
(ยังมีต่อ)					



## หมวดค่าวัสดุ (ต่อ)

ลำดับ ที่	เลขที่ใบเสร็จ ใบสำคัญรับเงิน	ว.ด.ป.	รายการ	จำนวนเงิน (บาท)	หมายเหตุ
28	11/43/0484	17/11/43	สารเคมี	9,133.52	Sac Sci.
29	RE00005266	20/12/43	สารเคมี	19,848.50	Nagase
			รวม	138,824.92	

รวมค่าใช้จ่ายทั้งหมด

220,128.92 บาท

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## manuscript ของผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

ผลงานนี้ได้รับการตอบรับเพื่อตีพิมพ์ในวารสาร European Polymer Journal และทางสำนักพิมพ์ได้ส่งฉบับร่างของ manuscript ในรูปแบบที่จะตีพิมพ์มาให้ตรวจสอบแล้ว

ผลงานใน manuscript นี้ ผู้วิจัยได้นำผลงานที่เกี่ยวข้องซึ่งได้ทุนจากแหล่งทุนอื่น มาเขียนรวมกัน เพื่อให้ผลงานมีคุณภาพดียิ่งขึ้น



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ELSEVIER

European Polymer Journal 000 (2001) 000-000

EUROPEAN  
POLYMER  
JOURNAL

www.elsevier.nl/locate/europolj

## Thermally stable metal-containing epoxy polymers from a epoxy resin-Schiff base metal complex-maleic anhydride system

Nuanphun Chantarasiri \*, Nongnuch Sutivisedsak, Chulaporn Pouyuan

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

Received 14 August 2000; received in revised form 22 February 2001; accepted 20 March 2001

### Abstract

Crosslinking of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with tetradentate and hexadentate Schiff base metal complexes of transition metals and maleic anhydride (MA) was investigated. The crosslinking reaction is proposed to proceed through a complex mechanism. Tetrabutylammonium hydroxide was found to be a suitable catalyst for such reaction. The properties of the resulting metal-containing epoxy polymers investigated were glass transition temperature, thermal stability and tensile strength. The copper-containing epoxy polymer obtained from tetradentate Schiff base metal complexes at the mole ratio of DGEBA:metal complex:MA = 1:0.2:0.2 showed  $T_g$  at 143°C and tensile strength of 62 N/mm<sup>2</sup>. The polymer showed good thermal stability comparing to the DGEBA-MA system. Upon heating at 250° C for 48 h, the weight loss of the polymer was 2.8%. © 2001 Published by Elsevier Science Ltd.

**Keywords:** Epoxy polymers; Metal-containing polymers; Schiff base metal complexes

### 1. Introduction

Use of metal-containing epoxy polymers allows the possibility of producing epoxy polymers with good mechanical properties and high thermal stability as well as achieving low processing temperatures [1]. A large number of such investigations have been reported [2-12]. Metal-containing epoxy polymers can be synthesized by various methods as follows: (1) use of metal-containing admixtures (2) crosslinking of metal-containing epoxy resins and (3) use of metal-containing crosslinking agents.

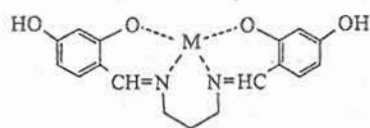
Previous work [13,14] from this laboratory involved the synthesis of metal-containing epoxy polymers by crosslinking of DGEBA with tetradentate and hexadentate Schiff base metal complexes of copper, cobalt,

nickel and zinc (Scheme 1) so that the metal is incorporated in the polymer structure. The obtained polymers showed good thermal stability.

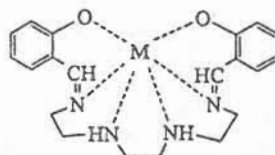
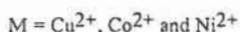
It is well known that epoxy resins can be crosslinked with various acid anhydrides in the presence of catalysts such as *N,N*-dimethylbenzylamine which produces crosslinked polymers with good physical and mechanical properties. Addition of metal salts is widely employed in the crosslinking of epoxy-anhydride systems with the purpose of reducing the crosslinking temperature and improving the polymer properties. One example is the use of calcium and magnesium salts of *p*-aminobenzoic acid in the crosslinking of DGEBA-hexahydrophthalic anhydride system [15,16]. The likely mechanism is that the amino groups of the metal salts first react with the anhydride group to generate carboxylate groups, which could then undergo further reaction with the epoxide groups in DGEBA to give the crosslinked polymers. Other examples of metal complexes employed for this purpose are acetylacetonate complexes [17,18].

\* Corresponding author. Tel.: +662-218-4986; fax: +662-254-1309.

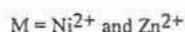
E-mail address: nuanphun.c@chula.ac.th (N. Chantarasiri).



Tetradentate Schiff base metal complexes



Hexadentate Schiff base metal complexes



Scheme 1. Structures of Schiff base metal complexes.

53 The metal-containing epoxy polymers in this present  
54 study were synthesized by the crosslinking reaction of  
55 DGEBA with mixtures of maleic anhydride (MA) and  
56 the previous mentioned tetradentate and hexadentate  
57 Schiff base metal complexes. The tetradentate Schiff base  
58 metal complexes contain two phenolic groups which  
59 should undergo the crosslinking reaction with MA and  
60 DGEBA to give the metal-containing epoxy polymers.  
61 The hexadentate Schiff base metal complexes contains  
62 two amine groups which should undergo similar cross-  
63 linking reaction to the tetradentate Schiff base metal  
64 complexes.

## 65 2. Experimental

### 66 2.1. Materials

67 The metal complexes used in this study were tetrad-  
68 entate Schiff base metal complexes ( $\text{CuL}_1$ ,  $\text{CoL}_1$  and  
69  $\text{NiL}_1$ ) and hexadentate Schiff base metal complexes  
70 ( $\text{NiL}_2$  and  $\text{ZnL}_2$ ) synthesized by employing the methods  
71 as reported previously [13,14]. MA and tetrabutylam-  
72 monium hydroxide ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ ) were obtained from  
73 Fluka and were used as received. The concentration of  
74  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  used was 0.8 M in methanol. As the DGEBA  
75 epoxy resin, D.E.R. 330 (Fluka) with the epoxy equiv-  
76 alent of 185 was used.

### 77 2.2. Analytical methods

78 The crosslinking reaction of DGEBA with the metal  
79 complexes and MA were investigated with a Nicolet  
80 Impact 410 FTIR spectrophotometer using KBr pellets.

81 Glass transition temperature of metal-containing  
82 epoxy polymers were obtained on a Netzch DMA 240  
83 dynamic mechanical analyzer. Thermal stability of the  
84 polymers were determined using isothermal TGA by  
85 heating the polymer samples (sample size  
86 50 mm × 10 mm × 3 mm) in a heated air oven at 250°C  
87 for 48 h and their weight losses were then measured.  
88 Tensile testing was performed on an Instron model 4301  
89 following ASTM D638.

### 2.3. Preparation of metal-containing epoxy polymers

A mixture of DGEBA, metal complex and MA was  
degassed at 70°C under vacuum until it was free of  
bubbles. The mixture was cooled down to room tem-  
perature.  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  was then added and the mixture was  
degassed again. The mixture was cast into a metal mould  
or a silicone mould and crosslinked in a heated air oven.  
The completeness of the crosslinking reaction was con-  
firmed by the disappearance of the characteristic band of  
the epoxide groups in DGEBA at 917  $\text{cm}^{-1}$  in the IR  
spectrum.

The crosslinking temperature for  $\text{CuL}_1$  and  $\text{CoL}_1$  was  
150°C. When  $\text{NiL}_1$  was employed, the crosslinking  
temperature was 180°C. The crosslinking time was 1 h at  
the mole ratios of DGEBA:metal complex:MA =  
1:0.2:0.2 and 1:0.3:0.3. At the mole ratio of 1:0.1:0.1,  
the crosslinking time was 3 h.

The crosslinking condition for both  $\text{NiL}_2$  and  $\text{ZnL}_2$   
was 110°C/8 h for every mole ratio.

A comparative polymer was prepared by crosslinking  
of DGEBA with diethylenetriamine and MA in the  
presence of benzyldimethylamine [19,20].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Reaction between metal complexes and maleic anhydride

#### 3.1.1. Tetradentate Schiff base metal complexes

Considering a curable mixture of DGEBA:metal  
complex:MA, the functional groups which undergo  
crosslinking reactions are the phenolic groups in the metal  
complexes, the anhydride group in MA and the epoxide  
groups in DGEBA. Thus, the three possible reactions  
are the phenolic group–anhydride group reaction, the  
phenolic group–epoxide group reaction and the epoxide  
group–anhydride group reaction. Since the reaction be-  
tween phenolic group and anhydride group proceeds  
more rapidly than do the other two reactions, the phenol  
groups in the metal complexes should react preferen-  
tially with the acid anhydride group in MA in the initial

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

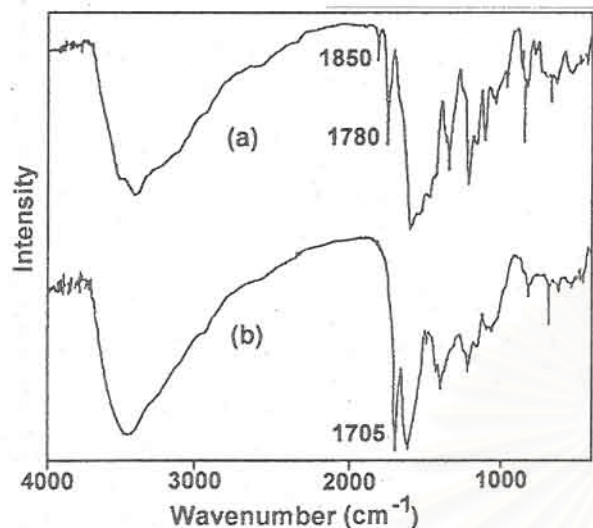


Fig. 1. Infrared spectra from the reaction between  $\text{CuL}_1$  and MA at the mole ratio of 1:1: (a) initial at  $150^\circ\text{C}$ , (b) 1 h at  $150^\circ\text{C}$ .

stage of crosslinking reaction to form the product containing ester groups and carboxylic groups.

The reaction between metal complexes and MA was studied using IR spectroscopy. When a mixture of  $\text{CuL}_1$ :MA at the mole ratio of 1:1 was heated at  $150^\circ\text{C}$  for 1 h, the band of the anhydride group at 1850 and  $1780\text{ cm}^{-1}$  disappeared and a band at  $1705\text{ cm}^{-1}$  assignable to a carboxylic group could be observed (Fig. 1). When  $\text{CoL}_1$  and  $\text{NiL}_1$  were used instead of  $\text{CuL}_1$ , the IR bands of the anhydride group disappeared after heating at  $150^\circ\text{C}$  for 1 h and 3 h, respectively.

### 3.1.2. Hexadentate Schiff base metal complexes

In this case, the metal complexes contain two amine groups instead of two phenolic groups in tetradentate Schiff base metal complexes. These amine groups could undergo reactions with MA to yield the product containing amide groups and carboxylic groups. Similar results were obtained when the mixtures of  $\text{NiL}_2$ :MA and  $\text{ZnL}_2$ :MA at the mole ratio of 1:1 were heated at  $130^\circ\text{C}$  for 1 h. The anhydride band in the IR spectrum at 1850 and  $1780\text{ cm}^{-1}$  also disappeared and the peak at  $1708\text{ cm}^{-1}$  due to the formed carboxylic acid was observed.

## 3.2. Crosslinking reaction of DGEBA with the mixture of metal complexes and maleic anhydride

### 3.2.1. Tetradentate Schiff base metal complexes

Having obtained the results that the reaction between metal complexes and MA occurred at  $150^\circ\text{C}$ , the next step was to study the reaction between DGEBA, metal

complexes and MA. IR spectroscopy was employed to determine the reactivity of the metal complexes towards the crosslinking reaction of DGEBA–MA system. A mixture of DGEBA:metal complex:MA at the mole ratio of 1:0.2:0.2 was heated and the completeness of the reaction was determined by the disappearance of the IR band at  $917\text{ cm}^{-1}$  due to the epoxide groups in DGEBA. Crosslinking of DGEBA: $\text{CuL}_1$ :MA and DGEBA: $\text{CoL}_1$ :MA mixtures at  $150^\circ\text{C}$  took 3 h to complete. Reaction using  $\text{NiL}_1$  required a higher crosslinking temperature at  $180^\circ\text{C}$  in order to finished in 3 h.

### 3.2.2. Hexadentate Schiff base metal complexes

The IR experiments performed in the same manner as in the case of tetradentate Schiff base metal complexes were carried out. The IR spectra suggested that the crosslinking reactions of both DGEBA: $\text{NiL}_2$ :MA and DGEBA: $\text{ZnL}_2$ :MA mixtures at the mole ratio of 1:0.2:0.2 were completed after heating at  $130^\circ\text{C}$  for 4 h.

## 3.3. Crosslinking mechanism

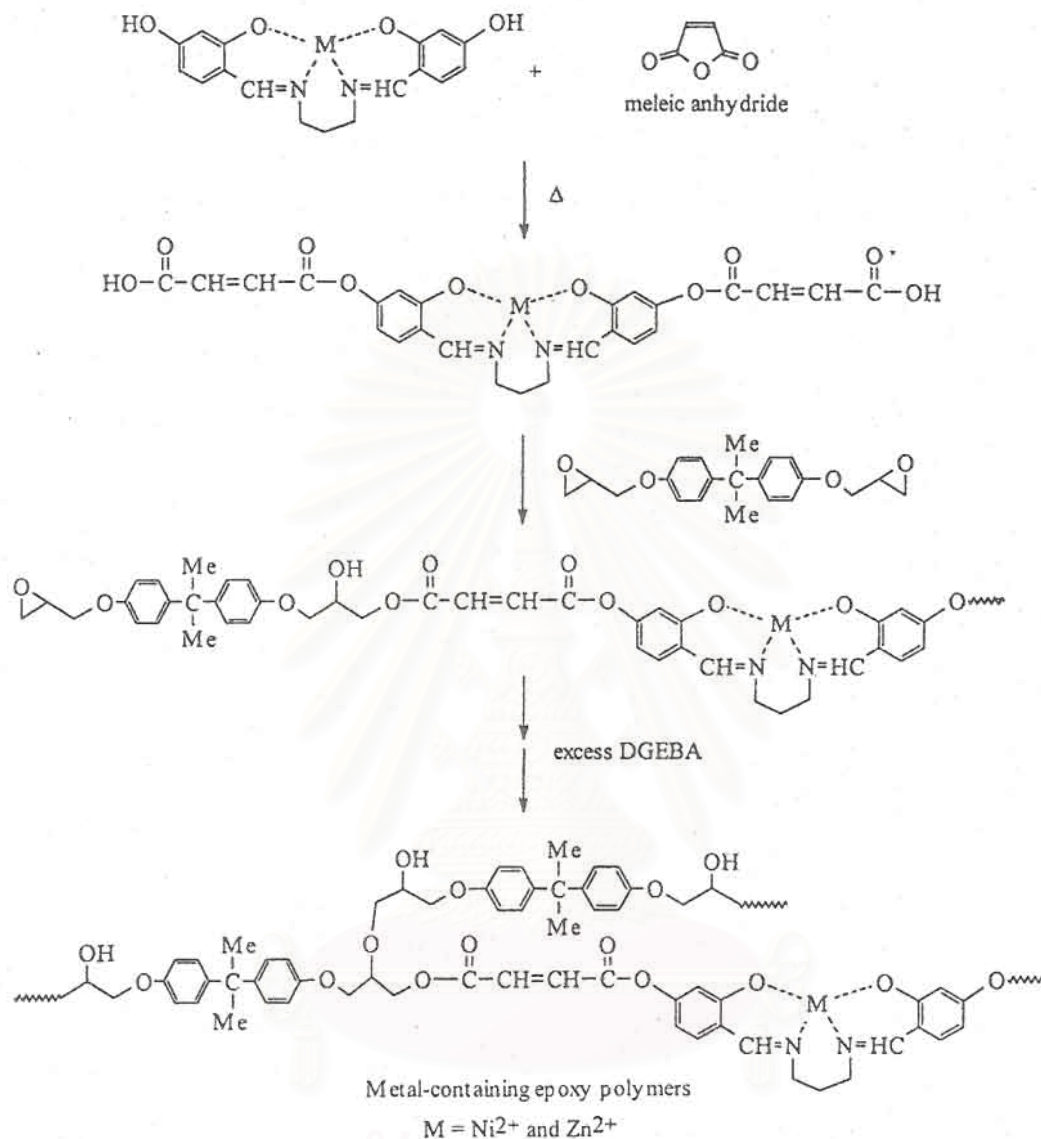
### 3.3.1. Tetradentate Schiff base metal complexes

As mentioned previously, the reaction occurred in the initial stage of the crosslinking reaction in the curable mixture of DGEBA:metal complex:MA was the reaction between the metal complex and MA to generate carboxylic groups. After all of the MA underwent reaction with the metal complexes, half of the metal complexes would not have reacted since equimolar amounts of MA and metal complexes were used.

In the second stage of the crosslinking process, there are two possible reactions, the carboxylic group–epoxide group and DGEBA hydroxyl group–epoxide group reactions. In this case, the carboxylic group–epoxide group reaction is faster than the hydroxyl group–epoxide group reaction. Therefore, all carboxylic groups should react with the epoxide groups to generate secondary alcohols which could then reacted with the other epoxide groups in DGEBA.

A likely crosslinking mechanism is proposed to involve a ring opening of MA by the phenolic groups in the metal complexes to give carboxylic groups. The carboxylic groups then react with DGEBA to give ester and secondary alcohol which can then react with another molecules of DGEBA. The reaction occurs repeatedly to produce the Cu-, Co- and Ni-containing epoxy polymers as shown in Scheme 2.

The unreacted metal complexes from the initial stage of the crosslinking reaction could also undergo the reaction with DGEBA to give the crosslinked polymers (Scheme 3). The mechanistic details were discussed



Scheme 2. Proposed crosslinking mechanism of DGEBA with the mixtures of tetradentate Schiff base metal complexes and MA.

previously [13]. Therefore, the total crosslinking reaction should involve the reactions shown in both Schemes 2 and 3.<sup>1</sup>

### 3.3.2. Hexadentate Schiff base metal complexes

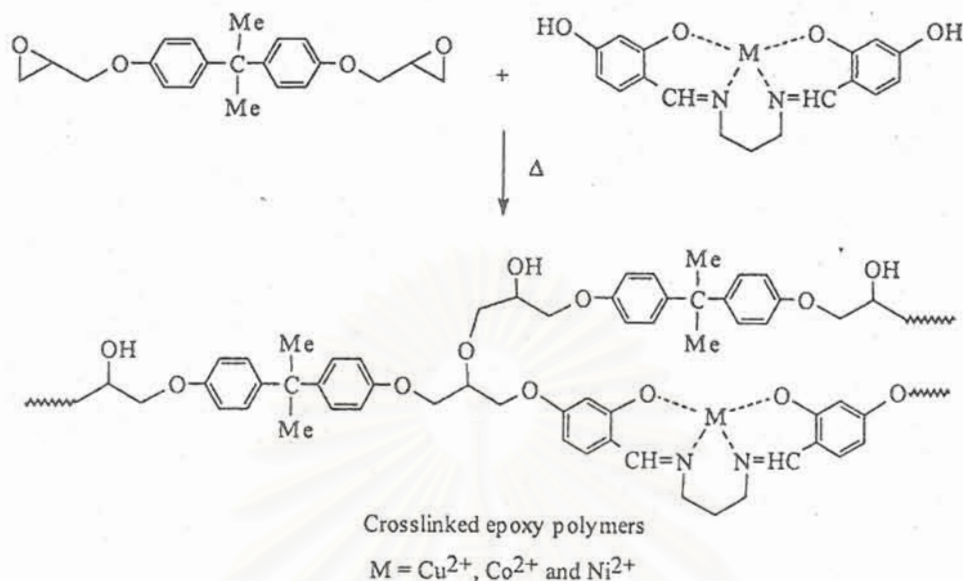
A possible crosslinking mechanism is proposed on the same basis as tetradentate Schiff base metal complexes. The metal complexes first dissociated from hexadentate into tetradentate coordination, then the amine groups

open MA ring to generate carboxylic groups. The carboxylic groups then undergo reaction with DGEBA to give secondary alcohol which react further with DGEBA to give Ni- and Zn-containing epoxy polymers (Scheme 4).

The unreacted metal complexes from the initial stage of the crosslinking reaction would also be present. Scheme 5 shows the reaction between the metal complexes and DGEBA to give the crosslinked polymers as described in our previous report [14]. Hence, the final polymers should contain the structures resulting from the reaction shown in both Schemes 4 and 5.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Another possible crosslinking mechanism is the reaction between the metal complexes and MA in the first step gives the adduct containing only one carboxylic group. This adduct then undergoes further reaction with DGEBA to yield the cross-linked polymers.

214  
215  
216  
217  
218  
219  
220  
221  
222  
223  
224  
225



Scheme 3. Reaction between tetradentate Schiff base metal complexes and DGEBA.

### 226 3.4. Effect of catalyst

227 Our previous work [13,14] showed that Bu<sub>4</sub>NOH was  
228 a suitable catalyst in the crosslinking reaction of DGE-  
229 BA with tetradentate and hexadentate Schiff base metal  
230 complexes. It was found that the crosslinking reaction in  
231 the presence of Bu<sub>4</sub>NOH proceeded more rapidly than  
232 the reaction without Bu<sub>4</sub>NOH and the optimum amount  
233 of Bu<sub>4</sub>NOH was 20 mol% of the metal complex.  
234 Therefore, Bu<sub>4</sub>NOH was also chosen as a catalyst in this  
235 study.

#### 236 3.4.1. Tetradentate Schiff base metal complexes

237 IR spectroscopy was again employed to study the  
238 crosslinking reaction of the DGEBA:metal complex:MA  
239 mixtures at the mole ratio of 1:0.2:0.2. In the case of  
240 tetradentate Schiff base metal complexes, the results  
241 from IR study showed that use of Bu<sub>4</sub>NOH at the  
242 amount of 20 mol% of the metal complex reduced the  
243 crosslinking time when the reaction was done at the  
244 same temperature as those without Bu<sub>4</sub>NOH. The  
245 crosslinking condition for both CuL<sub>1</sub> and CoL<sub>1</sub> was  
246 150°C/1 h. Use of NiL<sub>1</sub> required 180°C/1 h.

247 Bu<sub>4</sub>NOH might accelerate the crosslinking reaction  
248 by removing protons from the phenol groups of the  
249 metal complexes to generate phenolate groups which  
250 open MA ring to give carboxylate groups. Further re-  
251 action of the carboxylate groups with DGEBA gives  
252 crosslinked polymers.

#### 253 3.4.2. Hexadentate Schiff base metal complexes

254 In the case of hexadentate Schiff base metal com-  
255 plexes, the presence of Bu<sub>4</sub>NOH at the amount of 20

mol% of the metal complex also reduced the crosslinking  
time comparing to the reaction without Bu<sub>4</sub>NOH.  
Crosslinking reaction for both NiL<sub>2</sub> and ZnL<sub>2</sub> at 130°C  
finished in 1 h. When the reaction was done at a lower  
temperature of 110°C, crosslinking was completed in 4 h.

A possible crosslinking mechanism is that the metal  
complexes first dissociates. The amine groups open the  
MA ring to generate carboxylate groups and the amines  
become ammonium salts. Bu<sub>4</sub>NOH might accelerate the  
reaction by removing protons from the ammonium salts.  
The carboxylate groups then undergo reaction with  
DGEBA to give crosslinked polymers.

### 3.5. Properties of metal-containing epoxy polymers

Polymer samples were prepared from different mole  
ratios of DGEBA:metal complex:MA in the presence of  
20 mol% Bu<sub>4</sub>NOH for further investigation of their  
properties. The metal-containing epoxy polymers were  
characterized by IR spectroscopy. All epoxy polymers  
had similar IR spectra. The important absorption bands  
observed were alcoholic O-H at 3300-3500 cm<sup>-1</sup> and  
ester C=O stretching at 1730-1735 cm<sup>-1</sup>. The broad  
band at 1600-1660 was due to the C=N, aromatic and  
olefinic C=C stretching vibration.

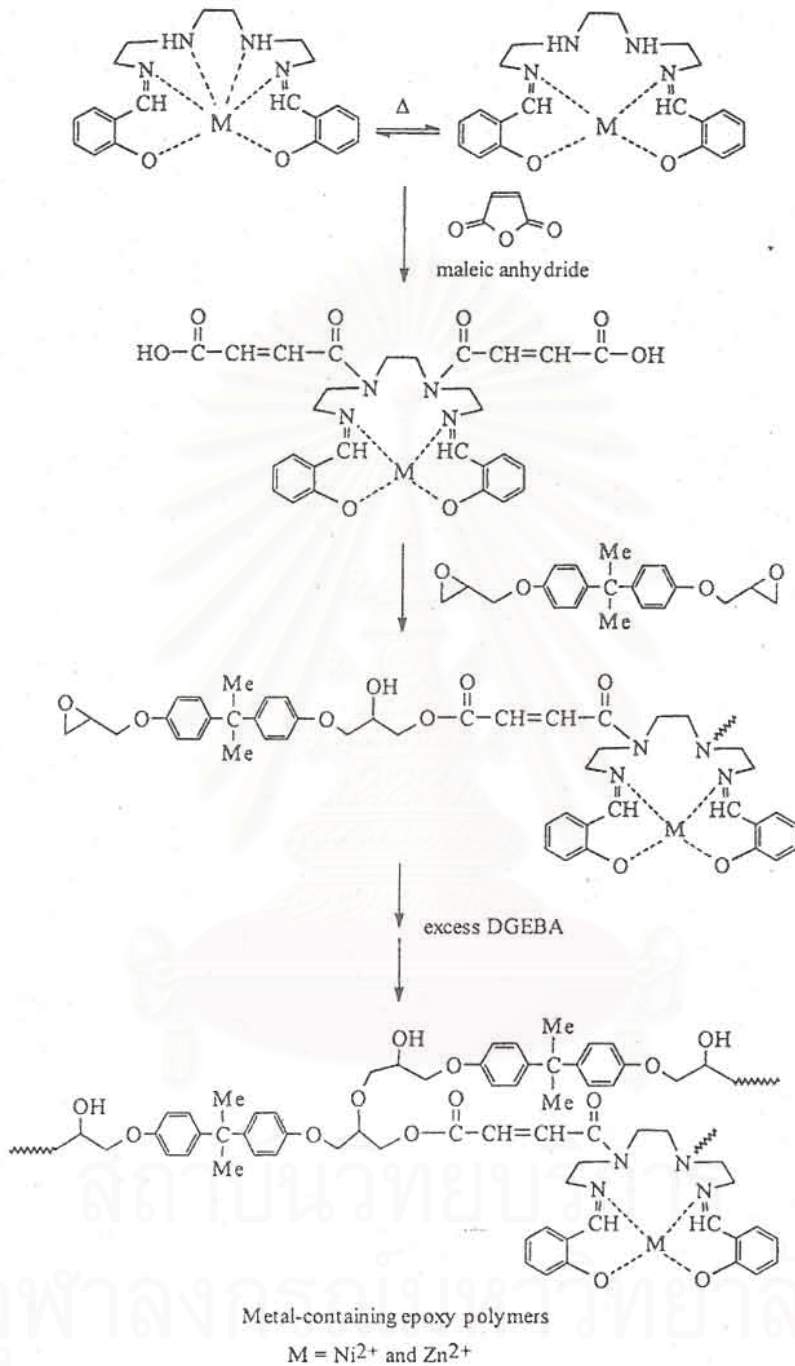
Other properties of the polymers investigated were  
thermal and mechanical properties. Glass transition  
temperature of the polymers was determined from a  
DMA thermogram by observing the maximum value of  
the loss modulus. Thermal stability was determined and  
measuring the % weight loss from isothermal TGA  
technique. Table 1 shows T<sub>g</sub>, % weight loss and tensile

256  
257  
258  
259  
260  
261  
262  
263  
264  
265  
266  
267

268

269  
270  
271  
272  
273  
274  
275  
276  
277  
278

279  
280  
281  
282  
283  
284  
285



Scheme 4. Proposed crosslinking mechanism of DGEBA with the mixtures of hexadentate Schiff base metal complexes and MA.

286 strength of the epoxy polymers obtained from variation  
287 of the mole ratios of DGEBA:metal complex:MA.

288 It was found that copper-containing polymer obtained  
289 at the mole ratio of DGEBA:CuL<sub>1</sub>:MA =  
290 1:0.2:0.2 possessed high *T<sub>g</sub>*, high tensile strength and  
291 good thermal stability which is comparable to the  
292 DGEBA-MA system.

#### 4. Conclusions

294 Metal-containing epoxy polymers have been prepared  
295 from crosslinking reaction of DGEBA with a mixture of  
296 Schiff base metal complexes and MA. The crosslinking  
297 time and temperature can be decreased by use of  
298 Bu<sub>4</sub>NOH. The metal-containing epoxy polymers show

293

294

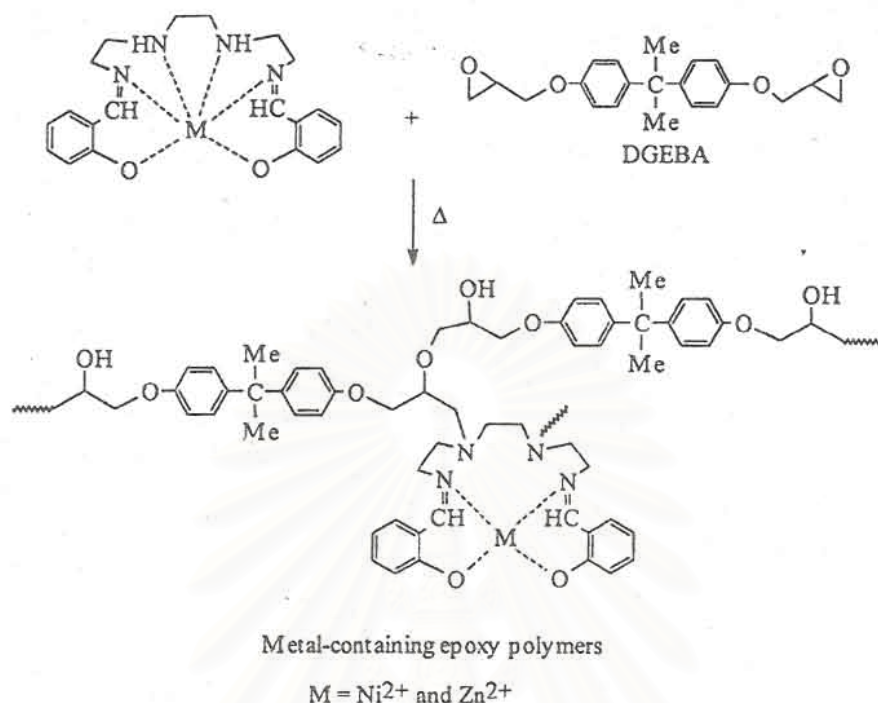
295

296

297

298





Scheme 5. Reaction between hexadentate Schiff base metal complexes and DGEBA.

Table 1  
T<sub>g</sub>, tensile strength and thermal stability of the metal-containing epoxy polymers

Metal complex	Mole ratio of DGEBA:metal complex:MA	T <sub>g</sub> (°C)	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )	% Weight loss
CuL <sub>1</sub>	1:0.1:0.1	114	56	2.7
	1:0.2:0.2	143	62	2.8
	1:0.3:0.3	105	45	3.2
CoL	1:0.1:0.1	125	42	2.4
	1:0.2:0.2	128	51	2.7
	1:0.3:0.3	103	41	3.1
NiL <sub>1</sub>	1:0.1:0.1	124	43	8.4
	1:0.2:0.2	125	53	9.0
	1:0.3:0.3	122	42	9.3
NiL <sub>2</sub>	1:0.1:0.1	119	61	11.9
	1:0.15:0.15	139	48	7.7
	1:0.2:0.2	133	43	9.5
	1:0.1:0.1	132	59	19.6
ZnL <sub>2</sub>	1:0.1:0.1	131	51	10.5
	1:0.15:0.15	129	48	14.6
	1:0.2:0.2	125	57	26.6
Diethylene-triamine		143	56	4.0
MA				

299 good thermal and mechanical properties compared to  
300 the known DGEBA–MA system.

#### Acknowledgements

The authors thanks Thailand Research Fund (BRG/13/2540) and Chulalongkorn University Ratchadaphisek Somphot Endowment (4/2542), for financial support of this work. General discussion with Dr. Roderick W. Bates is acknowledged.

301

302  
303  
304  
305  
306

## References

- 307  
308  
309  
310  
311  
312  
313  
314  
315  
316  
317  
318  
319  
320  
321  
322  
323  
324  
325  
326  
327  
328  
329  
330  
331  
332  
333  
334  
335  
336  
337  
338  
339
- [1] Kurnoskin AV. Metal-containing epoxy polymers. In: Cheremisinoff NP, Cheremisinoff PN, editors: Handbook of applied polymer processing technology. New York: Marcel Dekker; 1996. p. 726–42.
- [2] Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy-chelate polymers: analytical review. *JMS Rev Macromol Chem Phys* 1996;C36(3):457–599.
- [3] Kurnoskin AV. Thermal oxidative destruction of epoxy polymers. *JMS Rev Macromol Chem Phys* 1995;C35(3):419–94.
- [4] Kurnoskin AV. Epoxy polymer modification with metals. *Polym Compos* 1993;14(6):481–90.
- [5] Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing arsenic acrylate. *Polym Engng Sci* 1997;37(1):183–7.
- [6] Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing chromium acrylate. *Angew Makromol Chemie* 1994;219:1–10.
- [7] Lin KF, Yeh RJ. Low moisture absorptive epoxy formulations for Gr Ep laminates. *Polym Compos* 1999;20(3):472–81.
- [8] Lin KF, Wang WH. Imidazole and chromium acetylacetonate as additives for the cure and fracture-toughness of epoxy resins and their composites. *Polym Compos* 1995;16(4):269–75.
- [9] Lin KF, Shu WY, Wey TL. Organotransition-metal complexes as additives for epoxy resins: 1. Their effects on toughness and morphology of epoxy resins. *Polymer* 1993;34(2):277–88.
- [10] Lin KF, Shu WY, Wey TL. Organotransition-metal complexes as additives for epoxy resins: 2. Interaction with epoxy resins. *Polymer* 1993;34(10):2162–8.
- [11] Takechi S, Matsuda H. Crosslinking by etherification of bisepoxide with divalent metal salts of *p*-aminobenzoic acid. *J Appl Polym Sci* 1994;54(12):1977–88.
- [12] Takechi S, Matsuda H. Crosslinking of bisepoxide with divalent metal salts of *p*-aminobenzoic acid and diamine. *J Appl Polym Sci* 1993;48(6):1105–14.
- [13] Chantarasiri N, Tuntulani T, Wannarong W, Tongraung P, Seangprasertkit-Magee. New metal-containing epoxy polymers from diglycidyl ether of bisphenol A and tetradentate Schiff's base metal complexes. *Eur Polym J* 2000;36(4):695–702.
- [14] Chantarasiri N, Tuntulani T, Chanma N. Application of hexadentate Schiff base metal complexes as crosslinking agents for diglycidyl ether of bisphenol A. *Eur Polym J* 2000;36(5):889–94.
- [15] Takechi S, Matsuda H. Crosslinking by etherification of bisepoxide with adducts of divalent metal salts of *p*-aminobenzoic acid and anhydride. *J Appl Polym Sci* 1996;61(7):1187–95.
- [16] Takechi S, Matsuda H. Crosslinking of bisepoxide with divalent metal salts of *p*-aminobenzoic acid and anhydride. *J Appl Polym Sci* 1994;51(3):537–45.
- [17] Reddy PV, Gowda NMN. Acetylacetonates of nickel (II) and copper (II) as accelerators for the epoxy resin systems. *J Appl Polym Sci* 1994;53(10):1307–14.
- [18] Smith JDB. Metal acetylacetonates as latent accelerators for anhydride-cured epoxy resins. *J Appl Polym Sci* 1981;26:979–86.
- [19] Lee H, Naville K. *Handbook of Epoxy Resins*. New York: McGraw-Hill; 1967. p. 5–16, 11–13, 12–8.
- [20] May CA. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. New York: Marcel Dekker; 1988. p. 481, 526.
- 340  
341  
342  
343  
344  
345  
346  
347  
348  
349  
350  
351  
352  
353  
354  
355  
356  
357  
358  
359  
360  
361  
362  
363  
364  
365  
366  
367  
368  
369  
370  
371

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

