การเตรียมอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทนโดยใช้ บิส-(3-แอลลิลออกซิ-2-โพรพานอล) ไดฟีนีลอลโพรเพนเป็นสารเชื่อมขวาง

นางสาวกานติมา แก้วเนรมิตร

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-828-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17956638

PREPARATION OF POLYURETHANE ELASTOMER BY USING BIS-(3-ALLYLOXY-2-PROPANOL) DIPHENYLOLPROPANE AS A CROSSLINKING AGENT

Miss Kantima Kawnaramit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 974-637-828-7

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Thesis Title	**PREPARATION OF POLYURETHANE ELASTOMER BY USING BIS-(3-ALLYLOXY-2-PROPANOL) DIPHENYLOLPROPANE AS A CROSSLINKING AGENT**
By	**MISS KANTIMA KAWNARAMIT**
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 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 Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....**Member**
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

.....**Member**
(Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

กานติมา แก้วเนรมิตร : การเตรียมอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทนโดยใช้ บิส-(3-แอลลิลออกซิ-2-โพรพานอล)-ไดฟีนีลอลโพรเพนเป็นสารเชื่อมขวาง (PREPARATION OF POLYURETHANE ELASTOMER BY USING BIS-(3-ALLYLOXY-2-PROPANOL) DIPHENYLOLPROPANE AS A CROSSLINKING AGENT)
อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ, 74 หน้า. ISBN 974-637-828-7

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ เพื่อเตรียมอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทนและพอลิเมอร์ผสมของอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทนและพอลิสไตรีนโดยใช้ บิส-(3-แอลลิลออกซิ-2-โพรพานอล)-ไดฟีนีลอลโพรเพน(BAPD) เป็นสารเชื่อมขวาง ซึ่ง BAPD มีพันธะคู่อยู่ที่ปลายทั้งสองข้าง และมีหมู่ไฮดรอกซี 2 หมู่ในโมเลกุล อีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทนและพอลิเมอร์ผสมของอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทนและพอลิสไตรีนที่ได้มีโครงสร้างแบบร่างแห ความเข้ากันได้ของวัฏภาคในอีลาสโตเมอร์สามารถสังเกตได้จากความใสของชิ้นงาน และสามารถดูได้จากเครื่องสแกนนิงอิเล็คตรอนไมโครสโคป (Scanning Electron Microscope)

ได้ทำการวัดสมบัติเชิงกลของอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทน และพอลิเมอร์ผสมของอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทนและพอลิสไตรีน ได้แก่ ความทนแรงดึงและเปอร์เซนต์การยืดตัว ณ จุดขาด โดยมีค่าทนต่อแรงดึงอยู่ในช่วง 9.59 ถึง 77.01 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตรและเปอร์เซนต์การยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าอยู่ในช่วง 57.55 ถึง 294.57 เปอร์เซนต์ ซึ่งขึ้นอยู่กับสัดส่วนโดยมวล ตัวเริ่มต้นและปริมาณของสไตรีนที่ใช้

สมบัติทางกายภาพที่ทำการศึกษา คืออุณหภูมิคล้ายแก้วสามารถดูได้จากเทคนิค การวิเคราะห์ไดนามิกส์ แมคคานิคอล (Dynamic Mechanical Analysis) และความเสถียรต่ออุณหภูมิ ซึ่งสามารถศึกษาได้โดยใช้การวิเคราะห์เทอร์โมกาวิเมทริกส์ (thermogravimetric analysis)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา ปิโตรเคมี เคมีเทคนิคศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C827633 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: CROSSLINKING AGENT/ POLYURETHANE ELASTOMER/ INTERPENETRATING POLYMER NETWORK
KANTIMA KAWNARAMIT : PREPARATION OF POLYURETHANE ELASTOMER BY USING BIS-(3- ALLYLOXY-2-PROPANOL)DIPHENYLOLPROPANE AS A CROSSLINKING AGENT. THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph.D. 74 pp.
ISBN 974-637-828-7

The objective of this research is to prepare polyurethane and polyurethane/ polystyrene elastomers by using Bis-(3-allyloxy-2-propanol)diphenylolpropane (BAPD) as a crosslinking agent. BAPD contains unsaturated double bonds at both terminals and two hydroxy groups in the molecule. The structures of the obtained polyurethane and polyurethane/polystyrene elastomers are crosslinked network. The compatibility of different phases in the elastomers could be observed from the transparency of the materials and by SEM technique.

The mechanical properties including tensile strength and elongation at break of PU and PU/PS elastomers were measured. The values of tensile strength and elongation at break of polymers were in the ranges of 9.59-77.01 kg/cm^2 and 57.55-294.57 %, respectively depending upon the equivalent weight ratio, initiator and amount of styrene monomer used.

The glass transition temperature and thermal stability were determined by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา โปลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude to my advisor, Assistant Professor Nuanphan Chantarasiri, Ph.D., for her invaluable guidance, advice and encouragement throughout this research. I am also grateful to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D., Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D., and Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D., for serving as chairman and members of thesis committee, respectively whose comments have been especially valuable.

I also thank Chulalongkorn University for financial support of this research and the Scientific and Technological Research Equipment Center (STREC), the Department of Chemistry, Mahidol University and the National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for the polymer testing. The raw materials for this research were supplied by Thai Polyurethane Co., Ltd. and Siam Polystyrene Co., Ltd. This support is gratefully acknowledged.

Furthermore, many thanks are going to my friends and all those who helped and encouraged me over the years of this study.

Finally, I owe deep gratitude for love, support, and encouragement of my family.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Page

ABSTRACT (in Thai)..... iv
ABSTRACT (in English)..... v
ACKNOWLEDGEMENT..... vi
CONTENTS..... vii
LIST OF TABLES..... x
LIST OF FIGURES..... xii
LIST OF SCHEME..... xiv
ABBREVIATIONS..... xv

CHAPTER I INTRODUCTION

1.1 Raw Materials for Polyurethane..... 2
1.1.1 Isocyanate..... 2
1.1.2 Polyols..... 4
1.1.3 Crosslinking Agents..... 4
1.1.4 Catalysts..... 5
1.1.5 Additives..... 6

1.2 Castable Polyurethane Elastomers..... 6
1.3.1 Prepolymer Process..... 6
1.3.2 One-shot Process..... 6
1.3 Basic Structure of a Polyurethane Elastomer..... 8
1.4 Interpenetrating Polymer Networks (IPNs)..... 10
1.5 Literature Review..... 13
Objectives and Scope of Research..... 15

CHAPTER II EXPERIMENTAL

2.1 Material..... 18

Page

2.2 Equipments..... 19
2.3 Preparation of Bis-(3-allyloxy-2-propanol) diphenylolpropane (BAPD)..... 19
2.4 Preparation Polyurethane Elastomers..... 20
2.4.1 MDI:Polyol:1,4-BD Formulation..... 20
2.4.2 MDI:Polyol:BAPD:MEKP-Co Formulation..... 21
2.4.3 MDI:Polyol:BAPD:BP Formulation..... 24
2.5 Preparation Polyurethane/Polystyrene Elastomers..... 25
2.5.1 MDI:Polyol:BAPD:styrene: MEKP-Co Formulation..... 25
2.6 Mechanical Testing..... 26

CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION
3.1 Synthesis of BAPD..... 27
3.2 Preparation of PU Elastomers..... 31
3.3 Preparation of PU/PS Elastomer..... 36
3.4 Mechanical Properties of PU and PU/PS Elastomers..... 38
3.5 Morphology of PU/PS Elastomer..... 48
3.6 Thermal Analysis of PU/PS Elastomer..... 48

CHAPTER IV CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FUTURE WORK
4.1 Conclusion..... 49
4.2 Suggestion for Future Work..... 49

Page

REFERENCES..... 50
APPENDIX..... 54
VITA..... 74

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Table Page

1.1 Polyether used in polyurethane elastomer synthesis..... 4
1.2 Polyester used in polyurethane elastomer synthesis..... 5
1.3 Properties of a urethane polymer as polyol content (flexible segments) is decreased, and diisocyanate (rigid segments) increased..... 9
1.4 Classification of IPNs..... 13
2.1 Composition of starting materials in MDI:Polyol:1,4-BD formation..... 20
2.2 Composition of starting materials in MDI:Polyol:BAPD: MEKP-Co formation..... 23
2.3 Composition of starting materials in MDI:Polyol:BAPD:BP formation..... 24
2.4 Composition of starting materials in MDI:Polyol:BAPD: Styrene:MEKP-Co formation..... 25
3.1 Mechanical properties of the PU elastomers at different equivalent weight ratios of MDI:Polyol:BAPD and MDI:Polyol:1,4-BD 39
3.2 Mechanical properties of the PU elastomers obtained from MDI:Polyol:BAPD at different wt% of MEKP-Co..... 40
3.3 Mechanical properties of the PU elastomers obtained from MDI:Polyol:BAPD at different wt% of BP..... 41
3.4 Mechanical properties of the PU/PS elastomers obtained from MDI:Polyol:BAPD:MEKP-Co[a] at different wt% of styrene monomer..... 43

Table Page

3.5 Mechanical properties of the PU/PS elastomers obtained from MDI:Polyol:BAPD:BP[a] at different wt% of styrene monomer..... 44
A1 Specification of polymeric MDI (Raypol C900)..... 55
A2 Specification of polyester polyol (F113)..... 56
A3 Specification of 1,4-BD..... 56
A4 Specification of styrene monomer..... 57

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure Page

1.1 Structure-property relationships in polyurethanes..... 2
1.2 Structure of TDI , MDI isomers and Polymeric MDI..... 3
1.3 The basic unit in a urethane block copolymer..... 8
1.4 Flexible and rigid segments in a polyurethane elastomer..... 9
1.5 Mixed polymer structure..... 10
1.6 Ideal interpenetrating polymer network..... 11
1.7 Synthesis of IPNs 12
4.1 SEM micrograph of PU/PS elastomer at the equivalent weight ratio of MDI:Polyol:BAPD=2:1.8:0.2, 0 wt% of styrene monomer,and 2 wt% of MEKP-Co..... 45
4.2 SEM micrograph of PU/PS elastomer at the equivalent weight ratio of MDI:Polyol:BAPD=2:1.8:0.2, 10 wt% of styrene monomer,and 2 wt% of MEKP-Co..... 46
4.3 SEM micrograph of PU/PS elastomer at the equivalent weight ratio of MDI:Polyol:BAPD=2:1.8:0.2, 15 wt% of styrene monomer,and 2 wt% of MEKP-Co..... 47
A1 ^{1}H-NMR spectrum ($CDCl_3$) of Bis-(3-allyloxy-2-propanol) diphenylolpropane..... 67
A2 DMA thermogram of PU/PS elastomer at the equivalent weight ratio of MDI:Polyol:BAPD=2:1.8:0.2, 10 wt% of styrene monomer, and 2 wt% of MEKP-Co..... 68
A3 DMA thermogram of PU/PS elastomer at the equivalent weight ratio of MDI:Polyol:BAPD=2:1.8:0.2, 10 wt% of styrene monomer, and 2 wt% of MEKP-Co..... 69

Figure Page

A4 DMA thermogram of PU/PS elastomer at the equivalent weight ratio of MDI:Polyol:BAPD=2:1.8:0.2, 15 wt% of styrene monomer, and 2 wt% of MEKP-Co..... 70

A5 DMA thermogram of PU/PS elastomer at the equivalent weight ratio of MDI:Polyol:BAPD=2:1.8:0.2, 15 wt% of styrene monomer, and 2 wt% of MEKP-Co..... 71

A6 TGA thermogram of PU/PS elastomer at the equivalent weight ratio of MDI:Polyol:BAPD=2:1.8:0.2, 10 wt% of styrene monomer, and 2 wt% of MEKP-Co..... 72

A7 TGA thermogram of PU/PS elastomer at the equivalent weight ratio of MDI:Polyol:BAPD=2:1.8:0.2, 15 wt% of styrene monomer, and 2 wt% of MEKP-Co..... 73

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEME

Scheme Page

1.1 Preparation of polyurethane elastomers.by prepolymer process and one-shot process..... 7
1.2 Preparation of BAPD..... 16
1.3 Reaction sequence for the preparation of polyurethane elastomer..... 17
2.1 Procedure for the preparation of polyurethane elastomer from MDI:Polyol:1,4-BD formulation..... 21
2.2 Procedure for the preparation of polyurethane elastomer from MDI:Polyol:BAPD:MEKP-Co formulation 22
2.3 Procedure for the preparation of polyurethane/ polystyrene elastomers..... 26
3.1 Synthesis of Bis-(3-allyloxy-2-propanol) diphenylolpropane (BAPD)..... 27
3.2 Reaction between BAPD and phenyl isocyanate..... 29
3.3 Reaction between BAPD and MDI..... 30
3.4 Reaction between polymeric MDI and polyol..... 31
3.5 Reaction between BAPD and polymeric MDI..... 32
3.6 Free radical reaction at the double bonds..... 33
3.7 Free radical reaction at the allylic carbon..... 34
3.8 Reactions occurred during the formation of PU elastomers..... 35
3.9 Possible route to the formation of PU/PS elastomers..... 37

LIST OF ABBREVIATIONS

BAPD	:	Bis-(3-allyloxy-2-propanol) diphenylolpropane
1,4-BD	:	1,4-Butanediol
BP	:	Benzoyl peroxide
Co	:	Cobalt naphthenate
DBDL	:	Dibutyltin dilaurate
DMA	:	Dynamic mechanical analysis
IPN	:	Interpenetrating polymer network
MDI	:	Diphenylmethane diisocyanate
MEKP	:	Methyl ethyl ketone peroxide
MPa	:	MegaPascal
NMR	:	Nuclear magnatic resonance spectroscopy
PS	:	Polystyrene
PU	:	Polyurethane
SEM	:	Scanning electron microscopy
TDI	:	Toluene diisocyanate
T_g	:	Glass transition temperature
TGA	:	Thermogravimetric analysis
wt%	:	Percentage by weight

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย