การสังเคราะห์เอพอกซีพอลิเมอร์โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทซิฟเบสเป็นสารเชื่อมขวาง

นางสาวนันทยา จันมา

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-332-117-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 19319406

SYNTHESIS OF EPOXY POLYMER USING SCHIFF'S BASE METAL COMPLEXES AS CROSSLINKING AGENTS

Miss Nantaya Chanma

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 1998

ISBN 974-332-117-9

Thesis Title	Synthesis of epoxy polymer using Schiff's base metal complexes as crosslinking agents
By	Miss Nantaya Chanma
Department	Chemistry
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 Churivongse, M.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Udom Kokphol, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

.....Member

(Mongkol Sukwattanasinit, Ph.D.)

นันทยา จันมา : การสังเคราะห์เอพอกซีพอลิเมอร์โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทชิฟเบสเป็นสารเชื่อมขวาง (SYNTHESIS OF EPOXY POLYMER USING SCHIFF'S BASE METAL COMPLEXES AS CROSSLINKING AGENTS) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ; 65 หน้า . ISBN 974-332-117-9

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลและสังกะสี เพื่อใช้เป็นสารเชื่อมขวางสำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์เอพอกซีที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนได้ใช้ลิแกนด์ที่เตรียมจากไดรเอทิลีนเตตระมีนและซาลิไซลัลดีไฮด์ทำปฏิกิริยากับโลหะอะซีเตท การตรวจสอบสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเหล่านี้ทำได้โดยใช้การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ อินฟาเรดสเปกโตรสโคปี โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ คาร์บอนเอ็นเอ็มอาร์ แมสสเปกโตรเมตรี และ X-ray crytallography การทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของไดไกลซิดิลอีเทอร์ออฟบีสฟีนอลเอ(ดีจีอีบีเอ) โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเป็นสารเชื่อมขวางและใช้เตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้พอลิเมอร์เอพอกซีที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ การตรวจสอบสมบัติของพอลิเมอร์ทำได้โดยใช้ dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry analysi (TGA) และ tensile testing พอลิเมอร์เอพอกซีที่มีนิกเกิลเป็นส่วนประกอบที่อัตราส่วนระหว่าง NiL : DGEBA : Bu_4NOH เป็น 1:10:0.2 จะมีความเสถียรต่อความร้อนที่ดีโดยที่น้ำหนักของพอลิเมอร์สูญเสียไปน้อยกว่าร้อยละ 2.3 ภายใต้อุณหภูมิ 250 ^{0}C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และค่า Tensile strength สูงถึง 45 N/mm^2 เมื่อนำดีจีอีบีเอทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับไดเอทิลีนไตรเอมีน พบว่าพอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบมีสมบัติทางความร้อนที่ดีกว่าพอลิเมอร์ที่ทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับไดเอทิลีนไตรเอมีน เมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยมาลิอิกแอนไฮไดรด์ พบว่าปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วยสารประกอบเชิงซ้องของโลหะเกิดที่อุณภูมิต่ำกว่าในขณะที่พอลิเมอร์ที่ได้มีความเสถียรต่อความร้อนใกล้เคียงกัน

ภาควิชา...เคมี... ลายมือชื่อนิสิต...นันทยา จันมา...

สาขาวิชา...เคมี... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...นวลพรรณ จันทรศิริ...

ปีการศึกษา...2541... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

3970805023 : MAJOR CHEMISTRY

KEY WORD : EPOXY POLYMER / SCHIFF'S BASE METAL COMPLEX / METAL-CONTAINING POLYMER

NANTAYA CHANMA : SYNTHESIS OF EPOXY POLYMER USING SCHIFF'S BASE METAL COMPLEXES AS CROSSLINKING AGENTS

THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. NUANPHUN CHANTATASIRI, Ph.D. 65 pp.

ISBN 974-332-117-9

Nickel and zinc hexadentate Schiff's base metal complexes have been synthesized and used as crosslinking agents for the synthesis of metal-containing epoxy polymers. The metal complexes were obtained from metal acetates and ligand which was prepared from triethylenetetramine and salicylaldehyde. These metal complexes were characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, mass spectrometry and X-ray crystallography. Crosslinking of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) with the metal complexes and using tetrabutylammoniumhydroxide (Bu_4NOH) as a catalyst gave the metal-containing epoxy polymers. The properties of metal-containing epoxy polymers were studied by using dynamic mechanical analysis (DMA), differential scaning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and tensile testing. Ni-containing epoxy polymer obtained from the ratio of NiL : DGEBA : Bu_4NOH = 1:10:0.2 showed good thermal stability with the 2.3% weight loss of upon heating at 250 ^{0}C for 48 hours and tensile strength up to 45 N/mm^2. In comparison to DGEBA-diethylenetriamine system, the metal-containing epoxy polymers showed higher thermal stability. In comparison to the crosslinking with maleic anhydride, the crosslinking with the metal complexes could proceed at lower temperature while the resulting polymers had comparable thermal stability

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต นันทยา จันมา

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองพรรย์ อัชนาสิริ

ปีการศึกษา 2541 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deepest gratitude to my advisor, Assistant Professor Dr.Nuanphun Chantarasisri for her invaluable guidance, advice and encouragement throughout this research. I am also grateful to Associate Professor Dr. Udom Kokphol, Assistant Professor Dr. Thawatchai Tuntulani and Dr. Mongkol Sukwattanasinit for serving as chairman and members of thesis committee, respectively whose comments have been especially valuable.

I thank Thailand Research Fund and Chulalongkorn University for financial support of this research. I also thank the Scientific and Technological Research Equipment Center of Chulalongkorn University, Chulabhorn Research Institute and Department of Chemistry of Mahidol University for the analysis of samples. Associate professor Dr.Kenneth J. Haller from School of Chemistry, Suranaree University of Technology and Department of Physics, Thammasat University are acknowledged for X-ray crystallography.

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.

Nantaya Chanma

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

Page

Abstract in Thai.....iv

Abstract in English.....v

Acknowledgements.....vi

List of Figures.....ix

List of Tables.....xii

List of Schemes.....xiii

List of Abbreviation.....xiv

CHAPTER I INTRODUCTION.....1

1.1 Heat-resistant Polymers.....1

1.2 Epoxy Polymers.....1

1.2.1 Aliphatic Amines Crosslinking Agents.....2

1.3 Metal-Containing Epoxy Polymers.....3

1.4 Objective and Scope of the Research.....6

CHAPTER II EXPERIMENTAL.....7

2.1 Materials.....7

2.2 Analytical Procedures.....7

2.3 Synthetic Procedures.....7

2.3.1 Preparation of Schiff's Base Ligand (L).....7

2.3.1.1 Preparation of NiL complex.....8

2.3.1.2 Preparation of ZnL complex.....8

2.3.2 Preparation of NiL complex by a one-pot reaction.....8

2.3.3 Preparation of ZnL complex by a one-pot reaction.....9

2.3.4 Preparation of Nickel-containing epoxy polymer.....9

2.3.5 Preparation of Zinc-containing epoxy polymer.....10

CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....12

3.1 Synthesis of Schiff's Base Ligand (L).....13

3.2 Synthesis of Schiff'a Base Metal Complexes.....15

3.3 Crosslinking Reaction of DGEBA Epoxy Resin with Schiff's Base Metal Complexes.....17

3.4 Effect of Tetrabutyl Ammonium Hydroxide (Bu_4NOH).....23

3.5 Characterization of Metal-containing Epoxy Polymers.....28

3.5.1 Physical Properties.....28

3.5.2 Mechanical Properties.....32

CHAPTER IV CONCLUSIONS.....33

REFERENCES.....34

APPENDIXES.....36

CURRICULUM VITAE.....65

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Page

Figure 1.1 Structure of metal complexes of first transition metal..... 4

Figure 3.1 Structure of the metal complexes **NiL** and **ZnL** 13

Figure 3.2 X-ray crystal structure of **NiL** 16

Figure 3.3 DSC thermogram of NiL:DGEBA at the equivalent weight ratio of 1:6.....18

Figure 3.4 DSC thermogram of **ZnL**:DGEBA at the equivalent weight ratio of 1:6 18

Figure 3.5 Isothermal DSC thermogram at 180 ^{0}C of NiL:DGEBA at the equivalent weight ratio of 1:6.....19

Figure 3.6 Isothermal DSC thermogram at 180 ^{0}C of **ZnL**:DGEBA at the equivalent weight ratio of 1:6.....19

Figure 3.7 DSC thermogram of **NiL** 20

Figure 3.8 DSC thermogram of **ZnL** 21

Figure 3.9 DSC thermogram of the mixture of NiL:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:6:0.2.....24

Figure 3.10 DSC thermogram of the mixture of **ZnL**:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:6:0.2.....24

Figure 3.11 Isothermal DSC thermogram at 140 ^{0}C of NiL:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:6:0.2 25

Figure 3.12 Isothermal DSC thermogram at 140 ^{0}C of **ZnL**:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:6:0.2.....25

Figure A. 1 IR spectrum of Ligand (L).....39

Figure A. 2 ^{1}H NMR of Ligand (L).....40

Figure A. 3 ^{13}C NMR of Ligand (L).....41

Figure A. 4 IR spectrum of **NiL**.....42

Figure A. 5 IR spectrum of **ZnL**.....43

Figure A. 6 ^{1}H NMR of **ZnL**.....44

Figure A. 7 ^{13}C NMR of **ZnL** 45

Figure A. 8 IR spectrum of DGEBA.....46

Figure A. 9 IR spectrum of Ni-containing epoxy polymer of
NiL : DGEBA at the equivalent weight ratio of 1:6.....47

Figure A.10 IR spectrum of Zn-containing epoxy polymer of
ZnL : DGEBA at the equivalent weight ratio of 1:6.....48

Figure A.11 IR spectrum of Ni-containing epoxy polymer of
NiL:DGEBA:Bu4NOH at the equivalent weight ratio of 1:6:0.2.....49

Figure A.12 IR spectrum of Zn-containing epoxy polymer of
ZnL:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:6:0.2.....50

Figure A.13 DMA thermogram of Ni-containing epoxy polymer of
NiL:DGEBA at the equivalent weight ratio of 1:6.....51

Figure A.14 DMA thermogram of Ni-containing epoxy polymer of
NiL:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:6:0.2.....52

Figure A.15 DMA thermogram of Ni-containing epoxy polymer of
NiL:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:8:0.2.....53

Figure A.16 DMA thermogram of Ni-containing epoxy polymer of
NiL:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:10:0.2.....54

Figure A.17 DMA thermogram of Ni-containing epoxy polymer of
NiL:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:12:0.2.....55

Figure A.18 DMA thermogram of Ni-containing epoxy polymer of
NiL:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:14:0.2.....56

Figure A.19 DMA thermogram of Zn-containing epoxy polymer of
ZnL:DGEBA at the equivalent weight ratio of 1:6.....57

Figure A.20 DMA thermogram of **ZnL**-containing epoxy polymer of **ZnL**:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:6:0.2.....58

Figure A.21 DMA thermogram of **ZnL**-containing epoxy polymer of **ZnL**:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:8:0.2.....59

Figure A.22 DMA thermogram of **ZnL**-containing epoxy polymer of **ZnL**:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:10:0.2.....60

Figure A.23 DMA thermogram of **ZnL**-containing epoxy polymer of **ZnL**:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:12:0.2.....61

Figure A.24 DMA thermogram of **ZnL**-containing epoxy polymer of **ZnL**:DGEBA:Bu_4NOH at the equivalent weight ratio of 1:14:0.2.....62

Figure A.25 DMA thermogram of epoxy polymer obtained from DGEBA and maleic anhydride.....63

Figure A.26 DMA thermogram of epoxy polymer obtained from DGEBA and diethylenetriamine.....64

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

Page

Table 2.1 Composition of starting materials in Ni-containing epoxy polymers.....10

Table 2.2 Composition of starting materials in Zn-containing epoxy polymers.....11

Table 3.1 Glass transition temperature of crosslinked epoxy polymers obtained from different weight ratios of DGEBA and metal complexes.....29

Table 3.2 Heat resistance of Ni and Zn containing epoxy polymers.....30

Table 3.3 Thermal stability of Ni and Zn containing epoxy polymers at 250 ^{0}C.....31

Table 3.4 Mechanical properties of metal containing epoxy polymers.....32

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

Page

Scheme 1.1 Synthesis of epoxy resin.....2

Scheme 1.2 Crosslinking reaction of DGEBA with amine.....3

Scheme 1.3 Possible mechanism of the reaction of tetradentate Schiff's base metal complexes with DGEBA.....5

Scheme1.4 Synthesis of metal-containing epoxy polymers.....6

Scheme 3.1 Synthesis of Schiff's base metal complexes.....12

Scheme 3.2 Synthesis of ligand (L).....14

Scheme 3.3 Synthesis of complexes using one-pot reaction.....15

Scheme 3.4 Possible mechanism of the crosslinking reaction of DGEBA with metal complexes.....22

Scheme 3.5 Possible mechanism of the crosslinking reaction of DGEBA with metal complexes in the presence of Bu_4NOH.....27

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF ABBREVIATIONS

DGEBA	Diglycidyl ether of bisphenol A
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TGA	Thermogravimetric Analysis
T_g	Glass transition temperature
MS	Mass spectroscopy
L	Hexadentate Schiff's base ligand
NiL	Hexadentate Schiff's base Nickel complex
ZnL	Hexadentate Schiff's base Zinc complex
Bu_4NOH	Tetrabutylammonium hydroxide

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย