


การประยุกต์สารประกอบเชิงซ้อนของ
นิกเกิลเฮกซาเดนเตทรีฟเวสในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่มีนิกเกิลเป็นส่วนประกอบ



นางสาวช่อประยูร จุฬามณี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-3161-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**APPLICATION OF HEXADENTATE SCHIFF BASE NICKEL COMPLEX
IN THE SYNTHESIS OF NICKEL-CONTAINING POLYURETHANES**

Miss Choprayoon Chulamane

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

Program of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

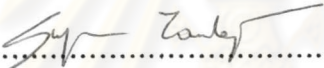
ISBN 974-17-3161-2


Thesis Title Application of hexadentate Schiff base nickel complex in the synthesis of nickel-containing polyurethanes
By Miss Choprayoon Chulamane
Field of Study Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.

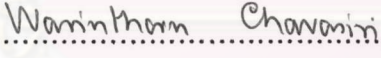
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


..... Dean of Faculty of Science
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

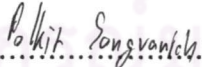
THESIS COMMITTEE


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


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


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


..... Member
(Assistant Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)


..... Member
(Polkit Sangvanich, Ph.D.)

ชื่อประยูร จุฬามณี : การประยุกต์สารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลเฮกซาเดนเตตชิฟเบส
ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่มีนิกเกิลเป็นส่วนประกอบ. (APPLICATION OF
HEXADENTATE SCHIFF BASE NICKEL COMPLEX IN THE SYNTHESIS OF
NICKEL-CONTAINING POLYURETHANES) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. นवलพรรณ
จันทร์ศิริ, 58 หน้า. ISBN 974-17-3161-2.

สารประกอบเชิงซ้อนประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบสของโลหะนิกเกิล (NiL_1) เตรียมจาก
ปฏิกิริยาระหว่าง ซาลิไซลัลดีไฮด์, นิกเกิลแอสซิเตตเททระไฮเดรต และ ไตรเอทิลีนเททระเอมีน ส่วน
อนุพันธ์ของ NiL_1 (NiL_2) เตรียมจาก ปฏิกิริยาระหว่าง NiL_1 และเฮกซาเมทิลีนไอโซไซยานาต เพื่อ
ศึกษาข้อมูลในการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ NH ใน NiL_1 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่มีโลหะนิกเกิลเป็น
ส่วนประกอบ (PU_1NiL_1) ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง NiL_1 และ เฮกซาเมทิลีน
ไดไอโซไซยานาต การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่มีโลหะนิกเกิลเป็นส่วนประกอบ (PU_2NiL_1) เตรียม
จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง NiL_1 , เฮกซาเมทิลีน ไดไอโซไซยานาตและเฮกเซนไดออกด การ
พิสูจน์เอกลักษณ์ของ NiL_1 , NiL_2 , PU_1NiL_1 และ PU_2NiL_1 ทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโท
รสโกปีและการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอไรใช้เทคนิค
ดีพีเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรีและเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส การทดสอบความ
เป็นผลึกเหลวของ NiL_1 ใช้กล้องโพลาไรซิงออฟทิกส์ไมโครสโคปพบว่า NiL_1 ไม่แสดงสมบัติผลึก
เหลว จากการศึกษาสมบัติการทนความร้อนที่อุณหภูมิสูง พบว่า PU_1NiL_1 มีความเสถียรต่อความ
ร้อนสูงกว่า PU_2NiL_1 เนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจนใน PU_1NiL_1 และจากดีพีเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง
แคลอริเมตรีเทอร์โมแกรม พบว่า PU_1NiL_1 เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $228^\circ C$ ซึ่งอาจเนื่องมาจากการเกิด
ปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ดังนั้น จึงให้ความร้อนกับ PU_1NiL_1 ที่อุณหภูมิ $228^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้ว
นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและดีพีเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี ผล
ที่ได้คือ PU_1NiL_1 อาจเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ทั้งนี้ในกรณีของ PU_2NiL_1 ซึ่งมีหมู่ $NHCO$ น้อยกว่าจึง
ไม่พบปรากฏการณ์ดังกล่าว

หลักสูตร ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
ปีการศึกษา 2545.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ชื่อประยูร จุฬามณี.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....นางพวงษา จันทร์ศิริ.....

##43722463 : MAJOR : PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: METAL-CONTAINING POLYURETHANE

CHOPRAYOON CHULAMANEE : APPLICATION OF HEXADENTATE SCHIFF BASE NICKEL COMPLEX IN THE SYNTHESIS OF NICKEL-CONTAINING POLYURETHANES. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph.D., 58 pp. ISBN 974-17-3161-2.

Hexadentate Schiff base nickel complex (NiL_1) have been synthesized from the reaction between salicylaldehyde, nickel (II) acetate tetrahydrate and triethylenetetramine. The reaction between NiL_1 and hexamethylene isocyanate to yield NiL_1 derivative (NiL_2) was studied in the order to obtain the information on the reactivity of the NH group in NiL_1 . NiL_1 underwent polymerization reaction with hexamethylene diisocyanate to give nickel-containing polyurea (PU_1NiL_1). Where as, Nickel-containing polyurethane (PU_2NiL_1) was obtained from the polymerization reaction between NiL_1 , hexamethylene diisocyanate and hexanediol. Characterization of NiL_1 , NiL_2 , PU_1NiL_1 and PU_2NiL_1 were carried out using FTIR spectroscopy and elemental analysis. Their thermal properties were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis. The liquid crystalline property of NiL_1 was characterized. It using polarizing optical microscope, was found that NiL_1 did not show liquid crystalline property. From the study of heat resistant property, the result showed that, PU_1NiL_1 had lower weight loss percentages than PU_2NiL_1 . This might be due to the stabilization by hydrogen bonding in PU_1NiL_2 . DSC thermogram of PU_1NiL_1 , showed an exothermic reaction peak at $228^\circ C$ that might be due to crosslinked reaction. IR and DSC experiments, of heated PU_1NiL_1 ; $228^\circ C$ for 1 hour, Suggested that PU_1NiL_1 underwent crosslinking reaction. In addition, DSC thermogram of PU_2NiL_1 did not show the exothermic crosslinking, which may be explained that PU_2NiL_1 contained less NHCO groups than PU_1NiL_1 .

Program Petrochemistry and Polymer Science Student's signature... *C. Chulamane*...
 Field of study Petrochemistry and Polymer Science Advisor's signature... *N. Uantarasiri*...
 Academic year 2002.....

ACKNOWLEDGEMENT

The author wishes to express her deepest gratitude to her advisor, Assistant professor Dr. Nuanphun Chantarasiri, for her advice, kindness, assistance and generous encouragement throughout the course of the thesis. In addition, she is sincerely grateful to Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon, Assistant professor Dr. Warinthorn Chavasiri, Assistant Professor Dr. Thawatchai Tuntulani and Dr. Polkit Sangwanit for their valuable suggestion as committee members and thesis examiners.

The author would like to thank Department of Chemistry and STREC, Chulalongkorn University for their help. Special thanks are due to the Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University for the access the polarized optical microscope facility. She would like to thank Thailand Research Fund and Chulalongkorn University for financial supports for this research.

This thesis could not have been completed without generous help of the member of Supramolecular Chemistry Research Laboratory, her friends and whose suggestions and support are throughout this work. Finally, she owes deep gratitude for the love, support and encouragement of her family.

Choprayoon Chulamanee

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
Abstract in Thai.....	iv
Abstract in English.....	v
Acknowledgement.....	vi
Contents.....	vii
List of Figures.....	x
List of Tables.....	xii
List of Schemes.....	xiii
List of Symbols and Abbreviations.....	xv
CHAPTER I INTRODUCTION.....	1
1.1 Polyurethanes.....	1
1.2 Metal-containing polyurethanes.....	3
1.3 Literature review.....	3
1.4 Objective and scope of the research.....	14
CHAPTER II EXPERIMENT.....	17
2.1 Materials.....	17
2.2 Analytical procedures.....	17
2.3 Synthetic procedures.....	17
2.3.1 Preparation of hexadentate Schiff base nickel complex (NiL ₁).....	17
2.3.2 Preparation of NiL ₁ derivative (NiL ₂) from the reaction between NiL ₁ and hexyl isocyanate.....	18

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
2.3.3 Preparation of nickel-containing polyurea (PU_1NiL_1) from the reaction between NiL_1 and hexamethylene diisocyanate.....	18
2.3.4 Preparation of nickel-containing polyurethane (PU_2NiL_1) from the reaction between NiL_1 , hexamethylene diisocyanate and 1,6-hexanediol.....	19
CHAPTER III RESULTS AND DISCUSSION.....	20
3.1 Synthesis of hexadentate Schiff base nickel complex.....	20
3.1.1 Characterization of NiL_1	21
3.1.2 Thermal behavior of NiL_1	22
3.2 Synthesis of NiL_1 urea (NiL_2) from the reaction between NiL_1 and hexyl isocyanate.....	24
3.2.1 Characterization of NiL_2	29
3.2.1.1 IR spectroscopy.....	29
3.2.1.2 Elemental analysis.....	30
3.2.2 Thermal analysis.....	31
3.2.2.1 Differential scanning calorimetry (DSC).....	31
3.2.2.2 Thermogravimetric analysis (TGA).....	32
3.3 Synthesis of nickel-containing polyurea (PU_1NiL_1) from the reaction between NiL_1 and hexamethylene diisocyanate.....	33
3.3.1 Characterization of PU_1NiL_1	36
3.3.1.1 IR spectroscopy.....	36
3.3.1.2 Elemental analysis.....	37
3.3.2 Thermal analysis.....	38
3.3.2.1 Differential scanning calorimetry (DSC).....	38
3.3.2.1 Thermogravimetric analysis	41

CONTENTS (CONTINUED)

	Page
3.4 Synthesis of nickel-containing polyurethane (PU ₂ NiL ₁) from the reaction between NiL ₁ , hexamethylene diisocyanate and 1,6-hexanediol.....	44
3.4.1 Characterization of PU ₂ NiL ₁	47
3.4.1.1 IR spectroscopy.....	47
3.4.1.2 Elemental analysis.....	48
3.4.2 Thermal analysis.....	48
3.4.2.1 Differential scanning calorimetry (DSC).....	48
3.4.2.2 Thermogravimetric analysis.....	49
 CHAPTER IV CONCLUSION AND SUGGESTION FOR FUTURE WORK.....	 52
4.1 Conclusion.....	52
Part I Synthesize of NiL ₁ , NiL ₂ , PU ₁ NiL ₁ and PU ₂ NiL ₁	52
Part II Thermal behavior of NiL ₁ , NiL ₂ , PU ₁ NiL ₁ and PU ₂ NiL ₁ ...	52
4.2 Suggestion for future work.....	53
 REFERENCES.....	 54
 APPENDIX.....	 56
A-1 Titration procedure.....	57
A-2 Calculation.....	57
 VITAE.....	 58

LIST OF FIGURES

		Page
Figure 3.1	FTIR spectrum of hexadentate Schiff base nickel complex (NiL ₁).....	21
Figure 3.2	X-ray crystal structure of NiL ₁	21
Figure 3.3	DSC thermogram of NiL ₁ at a heating rate of 10 °C/min.....	22
Figure 3.4	TGA thermogram of NiL ₁	23
Figure 3.5	IR spectra of a reaction mixture of NiL ₁ : hexyl isocyanate at mole ratio of 1 : 2 when the reaction was done at room temperature; (A) after 1 h (B) after 3 h (C) after 6h and (D) after 12 h.....	26
Figure 3.6	IR spectra of a reaction mixture of NiL ₁ : hexyl isocyanate at mole ratio of 1 : 2 when the reaction was done at 40°C; (A) after 1 h (B) after 3 h (C) after 6h and (D) after 12 h.....	27
Figure 3.7	IR spectra of a reaction mixture of NiL ₁ : hexyl isocyanate at mole ratio of 1 : 2 when the reaction was done at refluxing CH ₂ Cl ₂ ; (A) after 1 h (B) after 3 h (C) after 6h and (D) after 12 h.....	28
Figure 3.8	FTIR spectrum of NiL ₂	29
Figure 3.9	DSC thermogram of NiL ₂ at a heating rate of 10 °C/min.....	31
Figure 3.10	TGA thermogram of NiL ₂	32
Figure 3.11	IR spectra of a reaction mixture of NiL ₁ : hexamethylene diisocyanate at a mole ratio of 1.1 : 1 when the reaction mixture was done at refluxing CH ₂ Cl ₂ ; (A) after 1 h (B) after 3 h (C) after 6 h and (D) after 12 h.....	35
Figure 3.12	IR spectrum of nickel-containing polyurea (PU ₁ NiL ₁).....	36
Figure 3.13	DSC thermogram of NiL ₂ at a heating rate of 10 °C/min.....	38
Figure 3.14	Comparison IR spectrum between PU ₁ NiL ₁ and crosslinked PU ₁ NiL ₁ After heat at 228°C for 1 hour.....	39
Figure 3.15	DSC thermogram of crosslinked PU ₁ NiL ₁ after heat at 228°C For 1 hour.....	40
Figure 3.16	TGA thermogram of PU ₁ NiL ₁	41

LIST OF FIGURES (CONTINUED)

	Page
Figure 3.17	TGA thermogram of crosslinked PU ₁ NiL ₁ 42
Figure 3.18	IR spectra of a reaction mixture of NiL ₁ and prepolymer obtained from hexamethylene diisocyanate and 1,6-hexanediol when the reaction was done in refluxing CH ₂ Cl ₂ ; (A) after 3 h (B) after 6 h (C) after 12 h and (D) after 18 h..... 46
Figure 3.19	IR spectrum of nickel-containing polyurethane (PU ₂ NiL ₁) 47
Figure 3.20	DSC thermogram of PU ₂ NiL ₁ at a heating rate of 10 °C/min..... 48
Figure 3.21	TGA thermogram of PU ₂ NiL ₁ 49


 ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

		Page
Table 3.1	TGA data of NiL ₁	23
Table 3.2	Yield of NiL ₂ from different reaction temperature.....	29
Table 3.3	Analytical data of NiL ₂	30
Table 3.4	TGA data of NiL ₂	32
Table 3.5	Analytical data of PU ₁ NiL ₁	37
Table 3.6	TGA data of PU ₁ NiL ₁	41
Table 3.7	TGA data of crosslinked PU ₁ NiL ₁	42
Table 3.8	Analytical data of PU ₂ NiL ₁	48
Table 3.9	TGA data of PU ₂ NiL ₁	49



 ศูนย์วิจัยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

	Page
Scheme 1.1	Principal method of forming polyurethane 1
Scheme 1.2	Synthesis of elastomeric polyurethane..... 2
Scheme 1.3	Synthesis of metal-containing polyurethane from M(HBP) ₂ , 1,4 butanediol and diisocyanate 4
Scheme 1.4	Synthesis of metal-containing polyurethanes from M(HBP) ₂ , 2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethanol and diisocyanate..... 5
Scheme 1.5	Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas from M(HBP) ₂ , hexamethylene bis (ω , <i>N</i> -hydroxyethyl-urea) or toluene bis (ω , <i>N</i> -hydroxyethyl-urea) and diisocyanate..... 6
Scheme 1.6	Structure of mono(hydroxybutyl)hexolate [M(HBH) ₂] M = Ca ²⁺ , Mn ²⁺ or Pb ²⁺ 7
Scheme 1.7	Synthesis of metal-containing polyurethane from M(HBH) ₂ and hexamethylene diisocyanate 7
Scheme 1.8	Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas from HBHMPU or TBHMPU, M(HBH) ₂ and hexamethylene diisocyanate (HMDI) 8
Scheme 1.9	Synthesis of metal-containing polyurethanes based on oligotetramethylene glycol and aza-macrocylic metal complexes 9
Scheme 1.10	Synthesis of metal-containing polyurethanes from M(HPP) ₂ and hexamethylene diisocyanate or toluene 2,4-diisocyanate 10
Scheme 1.11	Structure of polyurethane metal complex 11
Scheme 1.12	Synthesis of metal-containing polyureas from 2,4-tolulene diisocyanate, p-aminobenzoic acid and 4,4'-diaminodiphenymethane 12
Scheme 1.13	Synthesis of Mg-containing polyurea 13
Scheme 1.14	Synthesis of NiL ₁ 14
Scheme 1.15	Synthesis of NiL ₁ urea (NiL ₂)..... 15

LIST OF SCHEMES (CONTINUED)

	Page
Scheme 1.16 Synthesis of Nickel-containing polyurea (PU_1NiL_1).....	15
Scheme 1.17 Synthesis of Nickel-containing polyurethane (PU_2NiL_1).....	16
Scheme 3.1 Synthesis of hexadentate Schiff base nickel complex (NiL_1).....	20
Scheme 3.2 Reaction between NiL_1 and hexyl isocyanate to give NiL_2	24
Scheme 3.3 Synthesis of PU_1NiL_1	33
Scheme 3.4 Synthesis of copper-containing liquid crystalline.....	34
Scheme 3.5 Possible route to the formation of crosslinked PU_1NiL_1	43
Scheme 3.6 Synthesis of PU_2NiL_1	44
Scheme 3.7 Initial thermal degradation of PU_2NiL_1	50
Scheme 3.8 Initial thermal degradation of PU_1NiL_1	51
Scheme A-1 The reaction between isocyanate compound and primary amine ..	56



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATION

DSC	differential scanning calorimetry
EA	elemental analysis
HDI	hexamethylene diisocyanate
NiL ₁	hexadentate Schiff base nickel complex
NiL ₂	hexamethylene derivative of NiL ₁
POM	polarized optical microscopy
PU ₁ NiL ₁	polyurea based on NiL ₁ and HDI
PU ₂ NiL ₂	polyurethane based on NiL ₁ , HDI and 1,6-hexanediol
TGA	thermogravimetric analysis



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย