การสังเคราะห์โคพอลิยูเรียและพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีสารประกอบเชิงซ้อนไดเมทอกซีซาลไตรเอนของสังกะสีและนิกเกิล

นางสาวขวัญตา วานิชโช

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551

SYNTHESIS OF COPOLYUREAS AND POLYURETHANE-UREAS CONTAINING ZINC AND NICKEL DIMETHOXYSALTRIEN COMPLEXES

Miss Khwunta Vanitcho

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2008

Thesis Title	SYNTHESIS OF COPOLYUREAS AND POLYURETHANE-UREAS CONTAINING ZINC AND NICKEL DIMETHOXYSALTRIEN COMPLEXES
By	Miss Khwunta Vanitcho
Field of Study	Chemistry
Thesis Principal Advisor	Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.

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

S. Hannongbua ..... Dean of the Faculty of Science

(Professor Supot Hannongbua, Ph. D.)

THESIS COMMITTEE

Sirirat Kokpol ..... Chairman

(Associate Professor Sirirat Kokpol, Ph.D.)

Nuanphun Chantarasiri ..... Thesis Principal Advisor

(Associate Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

Pranee Phinyocheep ..... External Member

(Associate Professor Pranee Phinyocheep, Ph.D.)

T. Tuntulani ..... Member

(Associate Professor Thawatchai Tuntulani, Ph.D.)

ขวัญตา วานิชโช : การสังเคราะห์โคพอลิยูเรียและพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีสารประกอบเชิงซ้อนไดเมทอกซีซาลไตรเอนของสังกะสีและนิกเกิล. (SYNTHESIS OF COPOLYUREAS AND POLYURETHANE-UREAS CONTAINING ZINC AND NICKEL DIMETHOXYSALTRIEN COMPLEXES)
อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ, 131 หน้า.

โคพอลิยูเรียและพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีสารประกอบเชิงซ้อนไดเมทอกซีซาลไตรเอนของสังกะสีและนิกเกิล ($MSalOMe_2trien$; M = Zn และ Ni) อยู่ในโครงสร้าง สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนไดเมทอกซีซาลไตรเอนของสังกะสีและนิกเกิล ไดไอโซไซยาเนต และไดเอมีนหรือไดแอลกอฮอล์ตามลำดับ ไดไอโซไซยาเนตที่ใช้คือ เฮกซาเมทิลีน ไดไอโซไซยาเนต (HMDI) และ 4,4'-ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยาเนต (MDI) สำหรับไดเอมีนและไดแอลกอฮอล์นั้น ใช้สารประกอบที่มีหมู่อะลิฟาติกและแอโรมาติกที่ต่างกัน เพื่อศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี และเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน ศึกษาสมบัติการทนต่อความร้อนของพอลิเมอร์ด้วยเทอร์โมกราวิเมตริกอนาลิซิส พอลิเมอร์ละลายได้ดีในไดเมทิลฟอร์มาไมด์และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก MDI ละลายในตัวทำละลายได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก HMDI พอลิยูเรียและพอลิยูรีเทน-ยูเรียมีค่าความหนืดในช่วง 0.0791-0.0947 และ 0.0797-0.1095 dL/g ตามลำดับ อุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักของพอลิเมอร์หายไป 5% จากน้ำหนักเริ่มต้น (T_5) และน้ำหนักที่เหลือจากการเผาไหม้ที่ 600°C มีค่า 253-293°C และ 36-64% ตามลำดับ พอลิยูรีเทน-ยูเรียแสดงสมบัติการทนความร้อนได้ดีกว่าโคพอลิยูเรีย และพอลิเมอร์ที่มีซิงค์อยู่ในโครงสร้างทนความร้อนได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีนิกเกิลอยู่ในโครงสร้าง พอลิเมอร์ที่ทนความร้อนได้ดีที่สุด คือ พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก $ZnSalOMe_2trien$ MDI และพอลิเอทิลีนไกลคอล โดยมีค่า T_5 เท่ากับ 293°C และน้ำหนักที่เหลือจากการเผาไหม้ที่ 600°C คือ 64%

ภาควิชา.....เคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....เคมี.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
ปีการศึกษา.....2551.....

#4972236623 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD: METAL-CONTAINING COPOLYUREAS/ METAL-CONTAINING POLYURETHANE-UREAS/ THERMALLY STABLE POLYMER/ HEXADENTATE SCHIFF BASE METAL COMPLEXES

KHWUNTA VANITCHO : SYNTHESIS OF COPOLYUREAS AND POLYURETHANE-UREAS CONTAINING ZINC AND NICKEL DIMETHOXYSALTRIEN COMPLEXES. THESIS PRINCIPAL ADVISOR : ASSOC. PROF. NUANPHUN CHANTARASIRI, 131 pp.

Copolyureas and polyurethane-ureas containing zinc and nickel dimethoxysaltrien complexes ($MSalOMe_2trien$; M = Zn and Ni) in the main chain were synthesized by the reaction between $MSalOMe_2trien$, diisocyanates and diamines or dialcohols, respectively. Diisocyanates employed were hexamethylene diisocyanate (HMDI) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI). Different aliphatic and aromatic diamines or dialcohols were employed to study the effect of the structure on the polymer properties. The polymers were characterized by IR, ^{1}H-NMR and XRD. Thermal stability was examined by thermogravimetric analysis. The polymers were soluble in dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide. MDI-based polymers showed higher solubility than HMDI-based polymers. Inherent viscosity of metal-containing copolyureas and polyurethane-ureas were found to be in the range 0.0791-0.0947 and 0.0797-0.1095 dL/g, respectively. The temperature at 5% weight loss (T_5) and char yields at 600°C of the polymers were found to be in the range 253-293°C and 36-64%, respectively. Polyurethane-ureas showed higher thermal stability than copolyureas and zinc-containing polymers had higher thermal stability than nickel-containing polymers. The most thermally stable polymer, which was obtained from $ZnSalOMe_2trien$, MDI and poly(ethylene glycol) showed T_5 equal to initial decomposition temperature at 293°C and char yields at 600°C of 64%.

Department.....Chemistry.....Student's signature.....
Field of study.....Chemistry.....Principal Advisor's signature.....Nuanphun Chantarasiri
Academic year.....2008.....

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my sincerest appreciation and deepest gratitude to my advisor, Assoc. Prof. Dr. Nuanphun Chantarasiri for her great kindness, helpful suggestions, positive encouragement and careful guidance throughout this research. To Assoc. Prof. Dr. Sirirat Kokpol, Assoc. Prof. Dr. Thawatchai Tuntulani and Assoc. Prof. Dr. Pranee Phinyocheep, the author is highly grateful for their constructive comments and advice as thesis examiners.

I sincerely thank Chulalongkorn University, The Thailand Research Fund (TRF) and National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials (NCE-PPAM) for financial support of this research. I acknowledge with thanks the Scientific and Technological Research Equipment Center of Chulalongkorn University and Department of Chemical Technology, Faculty of Science, Chulalongkorn University for providing the viscosity measurement equipment.

Further, special thanks are due to all members of the Supramolecular Chemistry Research Group for their encouragement and kindness. The moral support and cheerful sincerity of all my intimate friends are greatly appreciated during this tough research period.

Finally, I own deep gratitude to my family, especially my father and mother for their love, care, financial support, and other assistance throughout my life.

CONTENTS

Page

Page

LIST OF FIGURES

Page

Page

Page

LIST OF TABLES

Page

LIST OF SCHEMES

LIST OF SYMBOLS AND ABBREVIATIONS

BPA	Bis(4-Hydroxyphenyl)propane
DAP	4,4'-diaminodiphenylmethane
DBTDL	Dibutyltin dilaurate
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethyl sulphoxide
HMDA	Hexamethylenediamine
HMDI	Hexamethylene diisocyanate
HMDO	1,6-Hexanediol
HMDI-BPA	Polymer synthesized from HMDI and BPA
HMDI-DAP	Polymer synthesized from HMDI and DAP
HMDI-HMDA	Polymer synthesized from HMDI and HMDA
HMDI-HMDO	Polymer synthesized from HMDI and HMDO
HMDI-TDA	Polymer synthesized from HMDI and TDA
HMDI-TEG	Polymer synthesized from HMDI and TEG
HMDI-PEG	Polymer synthesized from HMDI and PEG
HMDI-XDA	Polymer synthesized from HMDI and XDA
LOI	Limiting oxygen index
MDI	4,4′-diphenylmethane diisocyanate
MDI-BPA	Polymer synthesized from MDI and BPA
MDI-DAP	Polymer synthesized from MDI and DAP
MDI-HMDA	Polymer synthesized from MDI and HMDA
MDI-HMDO	Polymer synthesized from MDI and HMDO
MDI-PEG	Polymer synthesized from MDI and PEG
MDI-TDA	Polymer synthesized from MDI and TDA
MDI-TEG	Polymer synthesized from MDI and TEG
MDI-XDA	Polymer synthesized from MDI and XDA
MSalOMe$_2$trien	Dimethoxysaltrien metal complexes
MSalOMe$_2$trien-coPUs	Metal-containing copolyureas
MSalOMe$_2$trien-PUUs	Metal-containing polyurethane-ureas
NiSalOMe$_2$trien	Dimethoxysaltrien nickel complexes

NiSalOMe$_2$trien-HMDI	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien and HMDI
NiSalOMe$_2$trien-HMDI-BPA	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, HMDI and BPA
NiSalOMe$_2$trien-HMDI-DAP	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, HMDI and DAP
NiSalOMe$_2$trien-HMDI-HMDA	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, HMDI and HMDA
NiSalOMe$_2$trien-HMDI-HMDO	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, HMDI and HMDO
NiSalOMe$_2$trien-HMDI-TDA	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, HMDI and TDA
NiSalOMe$_2$trien-HMDI-TEG	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, HMDI and TEG
NiSalOMe$_2$trien-HMDI-PEG	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, HMDI and PEG
NiSalOMe$_2$trien-HMDI-XDA	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, HMDI and XDA
NiSalOMe$_2$trien-MDI	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien and MDI
NiSalOMe$_2$trien-MDI-BPA	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, MDI and BPA
NiSalOMe$_2$trien -MDI-DAP	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, MDI and DAP
NiSalOMe$_2$trien-MDI-HMDA	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, MDI and HMDA
NiSalOMe$_2$trien-MDI-HMDO	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, MDI and HMDO
NiSalOMe$_2$trien-MDI-TDA	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, MDI and TDA
NiSalOMe$_2$trien-MDI-TEG	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, MDI and TEG
NiSalOMe$_2$trien-MDI-PEG	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, MDI and PEG

NiSalOMe$_2$trien-MDI-XDA	Polymer synthesized from NiSalOMe$_2$trien, MDI and XDA
PEG300	Polyethylene glycol, MW = 300
T_5	The temperature at 5% weight loss from starting weight
TDA	4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanediamine
TDI	Toluene diisocyanate
TEG	Triethylene glycol
TGA	Thermogravimetric analysis
XDA	*m*-Xylylenediamine
XRD	X-ray diffraction
ZnSalOMe$_2$trien	Dimethoxysaltrien zinc complexes
ZnSalOMe$_2$trien-HMDI	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien and HMDI
ZnSalOMe$_2$trien-HMDI-BPA	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, HMDI and BPA
ZnSalOMe$_2$trien-HMDI-DAP	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, HMDI and DAP
ZnSalOMe$_2$trien-HMDI-HMDA	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, HMDI and HMDA
ZnSalOMe$_2$trien-HMDI-HMDO	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, HMDI and HMDO
ZnSalOMe$_2$trien-HMDI-TDA	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, HMDI and TDA
ZnSalOMe$_2$trien-HMDI-TEG	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, HMDI and TEG
ZnSalOMe$_2$trien-HMDI-PEG	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, HMDI and PEG
ZnSalOMe$_2$trien-HMDI-XDA	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, HMDI and XDA
ZnSalOMe$_2$trien-MDI	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien and MDI
ZnSalOMe$_2$trien-MDI-BPA	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, MDI and BPA

ZnSalOMe$_2$trien-MDI-DAP	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, MDI and DAP
ZnSalOMe$_2$trien-MDI-HMDA	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, MDI and HMDA
ZnSalOMe$_2$trien-MDI-HMDO	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, MDI and HMDO
ZnSalOMe$_2$trien-MDI-TDA	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, MDI and TDA
ZnSalOMe$_2$trien-MDI-TEG	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, MDI and TEG
ZnSalOMe$_2$trien-MDI-PEG	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, MDI and PEG
ZnSalOMe$_2$trien-MDI-XDA	Polymer synthesized from ZnSalOMe$_2$trien, MDI and XDA