การสังเคราะห์สารเชื่อมโยงบางชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่สำหรับพอลิยูรีเทน

นายนาวี ฟ้ากระจ่าง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2540
ISBN 974-637-232-7

SYNTHESIS OF SOME MULTIFUNCTIONAL CROSSLINKING AGENTS FOR POLYURETHANE

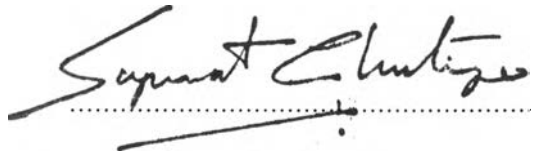
Mr. Nawee Farkrachang

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 1997

ISBN 974-637-232-7

Thesis Title	Synthesis of Some Multifunctional Crosslinking Agents for Polyurethane
By	Mr. Nawee Farkrachang
Department	Chemistry
Thesis Advisor	Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.

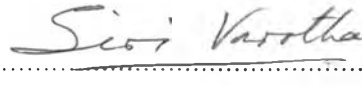
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree



..... Dean of Graduate School

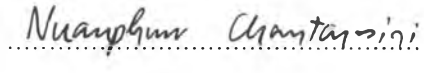
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Commitee



..... Chairman

(Associate Professor Siri Varothai, Ph.D.)

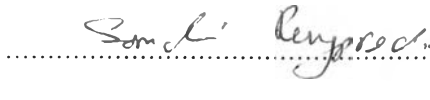


..... Thesis Advisor

(Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

..... Member

(Roderick W. Bates, Ph.D.)



..... Member

(Assistant Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

นาวี ฟ้ากระจ่าง : การสังเคราะห์สารเชื่อมโยงบางชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่สำหรับพอลิยูรีเทน
(SYNTHESIS OF SOME MULTIFUNCTIONAL CROSSLINKING AGENTS FOR POLYURETHANE)
อ. ที่ปรึกษา : อ. ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ, 134 หน้า. ISBN 974-637-232-7

สารประกอบ 5 ตัว คือ Bis-(3-allyloxy-2-hydroxy-1-propoxy)diphenoxypropane (3), Bis-[3-(4-allyloxy-2-methoxy)phenoxy-2-hydroxy-1-propoxy]diphenoxypropane (7), 2,7-Bis-(3-allyloxy-2-hydroxy-1-propoxy)naphthalene (9), Bis-(3-N,N-diallylamino-2-hydroxy-1-propoxy)diphenoxypropane (11) และ N,N,N′,N′-tetrakis-(3-allyloxy-2-hydroxy-1-propoxy)ethylenediamine (13) เตรียมได้จากการเปิดวงอีพอกไซด์ด้วยนิวคลีโอไฟล์ สารประกอบ (7) และ (11) เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง diglycidyl ether of bisphenol A (6) กับ eugenol (5) และ diallylamine (10) ตามลำดับ สารประกอบ (3), (9), และ (13) เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง allyl glycidyl ether (2) กับ bisphenol-A (1), 2,7-dihydroxynaphthalene (8) และ ethylenediamine (12) ตามลำดับ สารประกอบเหล่านี้ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซีและหมู่ไวนิลหลายหมู่ ซึ่งสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิค ^{1}H NMR และ ^{13}C NMR สเปกโตรสโกปี, อินฟาเรด สเปกโตรสโกปี, แมสสเปกโตรเมตรี และการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบ จากการศึกษาปฏิกิริยาของหมู่ไฮดรอกซีและหมู่ไวนิลของสารประกอบ (3), (9), (11) และ (13) พบว่าหมู่ไฮดรอกซีของสารประกอบ (3), (9), (11) และ (13) สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตของ MDI ได้เป็นพันธะยูรีเทนเชื่อมโยง และหมู่ไวนิลของสารประกอบ (3), (9), (11) และ (13) สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบฟรีแรดิคัล เมื่อมี benzoyl peroxide อยู่ด้วย จากผลดังกล่าวสรุปได้ว่า อาจนำสารประกอบ (3), (9), (11) และ (13) มาใช้เป็นสารเชื่อมโยงได้สำหรับการเตรียมพอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C825217 : MAJOR CHEMISTRY
KEY WORD: CROSSLINKING AGENT
POLYURETHANE

NAWEE FARKRACHANG : SYNTHESIS OF SOME MULTIFUNCTIONAL CROSSLINKING AGENTS FOR POLYURETHANE. THESIS ADVISOR : NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph. D. 134 pp. ISBN 974-637-232-7

Five compounds, Bis-(3-allyloxy-2-hydroxy-1-propoxy)diphenoxypropane (**3**), Bis-[3-(4-allyloxy-2-methoxy)phenoxy-2-hydroxy-1-propoxy]diphenoxypropane (**7**), 2,7-Bis-(3-allyloxy-2-hydroxy-1-propoxy)naphthalene (**9**), Bis-(3-N,N-diallylamino-2-hydroxy-1-propoxy)diphenoxypropane (**11**) and N,N,N′,N′-tetrakis-(3-allyloxy-2-hydroxy-1-propoxy)ethylenediamine (**13**) were synthesized by ring opening of epoxides with nucleophiles. Compounds (**7**) and (**10**) were synthesized by the reaction of diglycidyl ether of bisphenol A (**6**) with eugenol (**5**) and diallylamine (**10**), respectively. Compounds (**3**), (**9**), and (**13**) were obtained from the reaction of allyl glycidyl ether (**2**) with bisphenol-A (**1**), 2,7-dihydroxynaphthalene (**8**) and ethylenediamine (**12**), respectively. These compounds, which contain multiple hydroxyl and vinyl groups, were characterized by ^{1}H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy, mass spectrometry, infrared spectroscopy and elemental analysis. The reactivity of the hydroxyl and vinyl groups of compounds (**3**), (**9**), (**11**), and (**13**) were studied. It was found that the hydroxyl groups of compounds (**3**), (**9**), (**11**), and (**13**) could react with the isocyanate group of MDI to give a urethane linkage. It was also found that the vinyl groups of compounds (**3**), (**9**), (**11**), and (**13**) can undergo free radical reactions in the presence of benzoyl peroxide. These results suggest that compounds (**3**), (**9**), (**11**), and (**13**) may be used as crosslinking agents in the preparation of polyurethane elastomers.

ภาควิชา เคมี ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to thank sincerely and express my deepest gratitude to Dr. Nuanphun Chantarasiri and Dr.Roderick W. Bates for their kindness, guidance, suggestions and assistance throughout the course of this research. In addition, I am also grateful to Associate Professor Dr. Siri Varothai and Assistant Professor Dr. Somchai Pengprecha for their valuable suggestions as thesis examiners.

This thesis could not have been completed without the generous help of the Department of Chemistry, Chulalongkorn University for the use of equipment, glassware and chemicals. Special thanks are due to National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for financial support and MTEC for the use of instrument. Thanks go towards everyone who has contributed suggestions and support throughout this work. Finally, I owe deep gratitude to my family for their moral support and encouragement during my studies.

Nawee Farkrachang

CONTENTS

Page

Page

Page

LIST OF FIGURES

Page

Page

Page

Page

Page

LIST OF TABLES

Page

LIST OF SCHEMES

Page

Page

LIST OF ABBREVIATIONS

Analysis calc.	Analysis calculation
^{13}C NMR	Carbon-13 Nuclear Megnetic Resonance
cm^{-1}	unit of wavenumber
d	doublet
dd	double doublet
DGEBA	Diglycidyl ether of bisphenol A
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
^{1}H NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
IPNs	Interpenetrating Polymer Networks
IR	Infrared
J	coupling constant
m	multiplet
M^{+}	Molecular ion in mass spectrum
MDI	4,4′-diphenylmethane diisocyanate
MS	Mass spectrometry
ppm	parts per million
R_f	retention factor in chromatography
s	singlet
tdd	triple double doublet
TLC	Thin Layer Chromatrography
TGA	Thermogravimetric Analysis
δ	Chemical Shift