

รายงานฉบับสมบูรณ์

สัญญาเลขที่ BRG13/2540

(1 กรกฎาคม 2540- 30 มิถุนายน 2542)

การสังเคราะห์อีพอกซีโพลีเมอร์ชนิดใหม่ที่มี
สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเตตระเดนเตตชิฟเบส
เป็นส่วนประกอบ

(Synthesis of New Epoxy Polymers Containing Tetradentate
Schiff's Base Metal Complexes)

ผลงานวิจัย
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จพ
วท 15
011040

ผศ.ดร. นวลพรรณ จันทร์ศิริ*

ผศ.ดร. ธวัชชัย ดันทุลานี และ รศ.ดร. รัตนา มากี

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



1. กิติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากฝ่ายสนับสนุนการวิจัยเชิงวิชาการ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สัญญาเลขที่ BRG13/2540 ซึ่งคณะผู้วิจัยขอขอบคุณสกว. มา ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานที่ให้การสนับสนุนและความช่วยเหลือในการทำวิจัย ดังมีรายนามต่อไปนี้

- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล
- สถาบันวิจัยจุฬาภรณ์
- ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
- บริษัท Dow Corning (Thailand) Ltd.

สุดท้ายนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ Dr. Roderick W. Bates ที่ให้ความช่วยเหลือในงานวิจัยและในการแก้ไข manuscript สำหรับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

เลขหม่ เลขที่ 15
เลขทะเบียน 011040
วัน.เดือน.ปี 29 เม.ย. 45

2. บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเตตระเดนเตต-ชิฟเบสและเฮกซะเดนเตตชิฟเบสและพิกัดด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี แมสสเปกโตรเมตรี และการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุ เมื่อทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของไดโกลซิไดลอีเทอร์ออบิสมอลเอ (ดีจีอีบีเอ) ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะดังกล่าวจะให้อีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีทองแดง โคบอลต์ นิกเกิล และสังกะสีเป็นองค์ประกอบ การใช้เตตระบิวทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Bu_4NOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีผลทำให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางลดลง สมบัติของอีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีโลหะเป็นองค์ประกอบที่ศึกษา คือ อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน ความเสถียรต่ออุณหภูมิสูง และค่าความต้านทานแรงดึง อีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีทองแดงเป็นองค์ประกอบซึ่งได้จากอัตราส่วนโมลระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทองแดง : DGEBA : Bu_4NOH = 1 : 12 : 0.2 มีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูงที่ดี คือ สูญเสียน้ำหนักไป 2.1% เมื่อให้ความร้อนที่ 250°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โพลีเมอร์ดังกล่าวแสดงอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่ 130°C และมีค่าความต้านทานแรงดึงที่ดี คือ 69 นิวตัน/มิลลิเมตร²

Abstract

Tetradentate and hexadentate Schiff base metal complexes have been synthesized and characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. Crosslinking of the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with these metal complexes gives copper-, cobalt-, nickel- and zinc-containing epoxy polymers. The crosslinking temperature could be lowered by using tetrabutylammonium hydroxide (Bu_4NOH) as a basic catalyst. The properties of the metal-containing epoxy polymers investigated were glass transition temperature, thermal stability and tensile strength. The copper-containing epoxy polymer obtained at a mole ratio of the copper complex : DGEBA : Bu_4NOH = 1 : 12 : 0.2 has good thermal stability with a 2.1% weight loss after heating at 250°C for 48 hours. This polymer showed a glass transition temperature at 130°C and has a good tensile strength of 69 N/mm^2 .

คำหลัก: metal-containing epoxy polymers, Schiff base metal complexes

3. สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อ	ii
สารบัญ	iii
บทนำ	1
วิธีการทดลอง	4
ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	7
บทวิจารณ์	31
หนังสืออ้างอิง	32
output ที่ได้	34
ภาคผนวก	35
รายงานการเงินและสำเนาสมุดบัญชีเงินฝาก	81





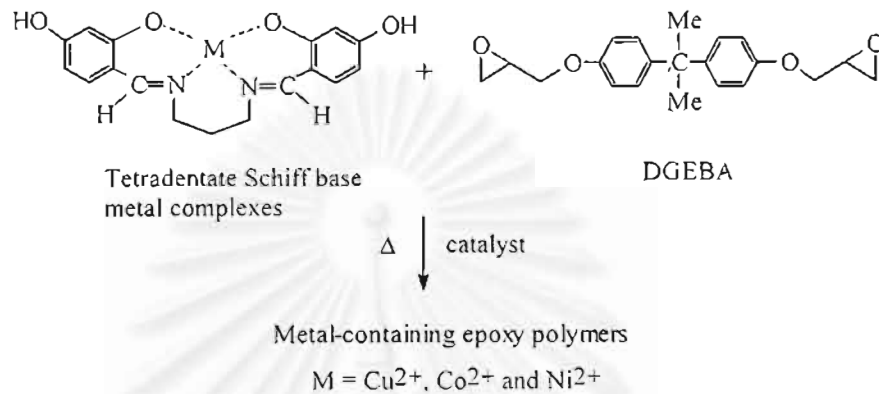
4. บทนำ

งานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์โพลีเมอร์ที่มีความทนทานต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง (heat-resistant polymer หรือ thermally stable polymer) นั้นเป็นสิ่งที่มีความสนใจอย่างมาก เนื่องจากความต้องการในการใช้โพลีเมอร์เหล่านี้ในอุตสาหกรรม ได้แก่ ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น¹ ข้อดีของ thermally stable polymer คือ มีน้ำหนักเบากว่าโลหะและสามารถขึ้นรูปเป็นชิ้นงานได้ง่ายกว่าการขึ้นรูปโลหะ โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักเบาและมีความทนทานต่ออุณหภูมิสูงกว่า 250°C จึงมีประโยชน์ในการใช้งานอย่างมาก organometallic polymer ซึ่งมีโครงสร้างประกอบด้วยส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ (organic) และส่วนที่เป็นสารอนินทรีย์ (inorganic) เป็นโพลีเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีผู้ศึกษาอย่างมาก² โดยต้องการพัฒนาให้ได้เป็น thermally stable polymer และยังสามารถทำการขึ้นรูปได้โดยวิธีที่ใช้ทั่วไปสำหรับการขึ้นรูปโพลีเมอร์ธรรมดา นอกจากนี้ ยังมีผู้พบว่า การใส่โลหะลงในโครงสร้างของโพลีเมอร์ยังทำให้โพลีเมอร์มีสมบัติอื่นที่เป็นประโยชน์ ได้แก่ สมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic property) เป็นต้น

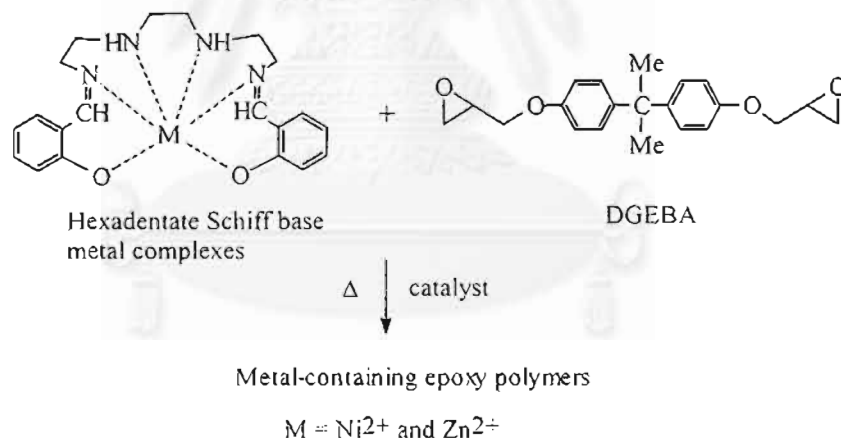
อีพอกซีโพลีเมอร์เป็นเทอร์โมเซตโพลีเมอร์ที่มีความสำคัญที่สุดตัวหนึ่งในทางอุตสาหกรรมและมีการนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลาย³⁻⁴ ตัวอย่างเช่น ใช้เป็นกาวติดวัตถุต่างๆ วัสดุเคลือบผิว แม่พิมพ์ขึ้นงานทดลอง ชิ้นส่วนของยานยนต์ และผลิตภัณฑ์พลาสติกเสริมแรงที่มีคุณภาพสูงสำหรับผลิตชิ้นส่วนของเครื่องบิน เป็นต้น ปัจจุบันจึงมีผู้สนใจปรับปรุงสมบัติของอีพอกซีโพลีเมอร์ในด้านความแข็งแรง และให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ด้วยวิธีการต่างๆ เพื่อให้ได้อีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีสมบัติพิเศษซึ่งสามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวางยิ่งขึ้น การใส่โลหะลงในโครงสร้างของอีพอกซีโพลีเมอร์เป็นวิธีหนึ่งที่ทำให้โพลีเมอร์มีความแข็งแรงมากขึ้น มีความเสถียรต่อความร้อน (thermally stable) และทนต่อการเกิดออกซิเดชันที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับอีพอกซีโพลีเมอร์ที่ไม่มีโลหะอยู่ด้วย วิธีการใส่โลหะลงในโครงสร้างของอีพอกซีโพลีเมอร์นี้สามารถทำได้โดยการสังเคราะห์โพลีเมอร์ที่มีสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์และโลหะต่างๆ ซึ่งทำได้ 3 วิธีคือ (1) ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเป็นสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent)⁵⁻¹³ (2) ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเป็นสารเติมแต่ง (additive)¹⁴⁻¹⁶ และ (3) สังเคราะห์อีพอกซีเรซินที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ (metal-containing epoxy resin) แล้วทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางเพื่อให้ได้อีพอกซีโพลีเมอร์¹⁷⁻²¹

งานวิจัยนี้เป็นการปรับปรุงความแข็งแรงและ thermal stability ของอีพอกซีโพลีเมอร์ด้วยการเตรียมอีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีโลหะทรานซิชันอยู่ในโครงสร้างของโพลีเมอร์ซึ่งมีโครงสร้างของโพลีเมอร์ชนิดใหม่ โดยใช้วิธีการขึ้นรูป (processing) ที่ใช้โดยทั่วไปสำหรับอีพอกซีโพลีเมอร์ เนื่องจากการใส่โลหะทรานซิชันลงในอีพอกซีโพลีเมอร์จะทำให้สมบัติดังกล่าวดีขึ้นเมื่อเทียบกับโพลีเมอร์ที่ไม่มีโลหะอยู่ด้วย การใส่โลหะลงในโครงสร้างของโพลีเมอร์นั้นสามารถทำได้โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนประเภทเตตระเดนเตดชิฟเบสและ

เฮกซาเดนเตตชิฟเบส (tetradentate Schiff base metal complex และ hexadentate Schiff base metal complex) ที่มีหมู่ไฮดรอกซีและหมู่เอมีนเป็นหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ตามลำดับ ในขั้นตอนการเตรียมโพลิเมอร์ หมู่ฟังก์ชันดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับ diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) ได้เป็นอีพอกซีโพลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ (metal-containing epoxy polymer) ดังแสดงในแผนภาพที่ 4.1 และ 4.2



แผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์ metal-containing epoxy polymer จาก DGEBA และ tetradentate Schiff base metal complex (CuL, CoL และ NiL)



แผนภาพที่ 4.2 การสังเคราะห์ metal-containing epoxy polymer จาก DGEBA และ hexadentate Schiff base metal complex (NiX และ ZnX)

สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทชิฟเบส (Schiff base metal complex) เป็นสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ง่ายและมีความเสถียร จึงมีการนำสารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวไปใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา enantioselective oxidation ของสารประกอบโอเลฟิน²² เป็นต้น แต่ยังไม่มีการศึกษาเกี่ยวกับการใช้สารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้เพื่อเตรียมอีพอกซีโพลิเมอร์มาก่อน เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนที่มีผู้เคยใช้ในการเตรียมอีพอกซีโพลิเมอร์นั้นไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่เกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการเตรียมโพลิเมอร์ ข้อดีของการใช้

สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวคือ มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง อะตอมของโลหะทรานซิชันจึงไม่หลุดออกจากโมเลกุลของโพลีเมอร์ และหมู่ฟังก์ชันในสารประกอบเชิงซ้อนสามารถเกิดพันธะกับสายโซ่ของอีพอกซีโพลีเมอร์ ทำให้ได้โพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างชนิดใหม่ อะตอมของโลหะจึงถูกยึดไว้ในโครงสร้างของโพลีเมอร์ได้ดีขึ้น การคงอยู่ของโลหะในโครงสร้างของโพลีเมอร์จะช่วยส่งผลให้สมบัติของอีพอกซีโพลีเมอร์ดีขึ้น กล่าวคือ มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น และมีความเสถียรต่อความร้อนมากขึ้น การนำไปประยุกต์ใช้งานจึงทำได้กว้างขวางขึ้น



5. วิธีการทดลอง

สารเคมี

epoxy oligomer ที่ใช้ คือ diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), D.E.R. 330 มีค่า epoxy equivalent = 185 จากบริษัท Fluka สารเคมีอื่นที่ใช้ของบริษัท Baker, Fluka และ Merck

วิธีการวิเคราะห์

เครื่อง IR และ NMR ที่ใช้คือ Nicolet Impact 410 FTIR spectrophotometer และ ACF 200 Bruker instrument ตามลำดับ เครื่องมือ elemental analysis ที่ใช้คือ Perkin Elmer 2400 CHN Analyzer เครื่อง FAB MS ที่ใช้คือ Finnigan MAT 90 mass spectrometer โดยใช้ glycerol เป็น matrix เครื่อง MALDI-TOF MS ที่ใช้คือ Bruker Biflex mass spectrometer โดยใช้ α -cyanocinnamic acid เป็น matrix การหาปริมาณโลหะในสารประกอบเชิงซ้อนใช้วิธีของ Service Central d'Analyse ประเทศฝรั่งเศส

การศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมขวางและ thermal properties ของอีพอกซีโพลีเมอร์ทำได้โดยใช้เครื่อง Perkin Elmer DSC 7 differential scanning calorimeter และ Netzch DMA 7 dynamic mechanical analyzer ตามลำดับ การวัดค่า tensile strength ใช้วิธีตาม ASTM D638 และวัดด้วยเครื่อง Instron model 4301

5.1 การสังเคราะห์อีพอกซีโพลีเมอร์โดยใช้ Tetradentate Schiff Base Metal Complex เป็นสารเชื่อมขวาง

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนทองแดง (CuL)

ละลาย 1,3-diaminopropane (0.5 ml, 10.64 mmol) ในเมทานอล (10 ml) เดิมสารละลายดังกล่าวลงในสารละลายของ 2,4-dihydroxybenzaldehyde (2.94 g, 21.28 mmol) ในเมทานอล (100 ml) ที่ 0°C และกวนเป็นเวลา 20 นาที สีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลืองซึ่งเป็นสีของเตตระเดนเทตชิฟเบสลิแกนด์ เดิมสารละลาย copper acetate ($\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (2.13 g, 10.64 mmol) ในน้ำ (40 ml) ที่ 0°C และกวนเป็นเวลา 20 นาที เดิมสารละลาย 2N NaOH (10.64 ml, 21.28 mmol) สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนทองแดงจะตกตะกอนออกมา กรองตะกอนที่ได้และทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ สารประกอบเชิงซ้อนที่ได้มีสีเขียวเข้ม ปริมาณ 3.87 g (87%); IR (KBr, cm^{-1}) 3494, 3050, 2900, 1611, 1600, 1500, 1450, 1227, 990, 884; m/z 375 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$); Anal calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 49.57; H 4.89; N 6.80; Cu 15.53, found C 48.74; H 4.63; N 6.34; Cu 15.84

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนโคบอลต์ (CoL)

สังเคราะห์โดยใช้วิธีการเดียวกันกับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนทองแดง โดยใช้ $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ แทน $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ สารประกอบเชิงซ้อนของ

ไอออนโคบอลต์ที่ได้มีสีน้ำตาลเข้ม ปริมาณ 3.73 g (85%); IR (KBr, cm^{-1}) 3494, 3100, 2900, 1617, 1600, 1500, 1450, 1233, 985, 845; m/z 371 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}_2\text{O}$); Anal calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 46.06; H 5.25, N 6.55; Co 13.29, found C 46.75; H 5.46; N 6.32; Co 12.09

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนนิกเกิล (NiL)

สังเคราะห์โดยใช้วิธีการเดียวกันกับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนทองแดง โดยใช้ $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ แทน $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนนิกเกิลที่ได้มีสีเขียวเข้ม ปริมาณ 3.95 g (90%); IR (KBr, cm^{-1}) 3467, 3100, 2900, 1615, 1600, 1500, 1450, 1234, 990, 844; m/z 371 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2\text{O}$); Anal calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 50.16; H 4.95, N 6.88; Ni 14.42, found C 50.19; H 4.80; N 6.65; Ni 13.45

วิธีการขึ้นรูปอีพอกซีโพลีเมอร์

ผสม DGEBA (D.E.R. 330 จากบริษัท Fluka ซึ่งมีค่า epoxy equivalent weight = 185) สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ (คือ CuL, CoL หรือ NiL) และทำการ degas ของผสมที่ 60°C เพื่อจัดฟองอากาศออกจากของผสม ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เต็ม tetrabutylammonium hydroxide และ degas อีกครั้ง จากนั้นเทของผสมลงในแม่พิมพ์โลหะ และทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางโดยอบในตู้อบ ติดตามการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วย IR ทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางจนพีกของ DGEBA ที่ 917 cm^{-1} หายไป

5.2 การสังเคราะห์อีพอกซีโพลีเมอร์โดยใช้ Hexadentate Schiff

Base Metal Complex เป็นสารเชื่อมขวาง

การสังเคราะห์ลิแกนด์ X

ละลาย 2-hydroxybenzaldehyde (1.38 g, 11.28 mmol) ในเมทานอล (15 ml) ที่ 0°C เติมสารละลายนี้ลงในสารละลายของ triethylenetetramine (0.84 g, 5.65 mmol) ในเมทานอล (10 ml) ที่ 0°C และกวนเป็นเวลา 1 h ตะกอนสีเหลืองจะเกิดขึ้น กรองตะกอนและทำให้แห้ง จะได้ลิแกนด์ X เป็นของแข็งสีเหลือง ปริมาณ 1.71 g (85% based on 2-hydroxybenzaldehyde); IR (KBr, cm^{-1}) 3462, 3200, 3000, 2800, 1639, 1608, 1400, 1285, 990, 860; $^1\text{H NMR } \delta$ (CDCl_3 , ppm) 8.33 (2H, s, CH=N), 7.20-7.32 (4H, m, Ar-H), 6.94 (2H, d, $J = 7.4\text{ Hz}$, Ar-H), 6.86 (2H, t, $J = 7.4\text{ Hz}$, Ar-H), 3.72 (4H, t, $J = 6.8\text{ Hz}$, CH_2), 2.70 (4H, t, $J = 6.8\text{ Hz}$, CH_2), 2.41-2.65 (4H, m, CH_2); $^{13}\text{C NMR } \delta$ (CDCl_3 , ppm) 168, 162, 132, 131, 118.5, 118, 117, 59, 58, 53

เมื่อนำลิแกนด์ X มาทำปฏิกิริยากับ metal acetate เพื่อให้ได้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่บริสุทธิ์และ % yield ต่ำ จึงไม่ใช้วิธีนี้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนนิกเกิล (NiX)

ละลาย triethylenetetramine (1.0 ml, 6.70 mmol) ในเมทานอล (10 ml) และเติมสารละลายนี้ลงในสารละลายของ 2-hydroxybenzaldehyde (1.18 g, 9.66 mmol) และ nickel (II) acetate tetrahydrate (1.03 g, 4.84 mmol) ในเมทานอล (15 ml) ที่ 0°C โดยใช้เวลาดำเนินการ 20 นาที เติมสารละลาย 2N sodium hydroxide (5 ml) และกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งสารละลายทั้งหมดไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 7 ชั่วโมง NiX จะตกตะกอนออกมาจากสารละลาย กรองตะกอนที่ได้และทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ สารประกอบเชิงซ้อน NiX ที่ได้มีสีน้ำตาล ปริมาณ 1.77 g (89% based on 2-hydroxybenzaldehyde; IR (KBr, cm^{-1}) 3640, 3300, 3000, 2960, 2800, 1638, 1601, 1448, 1250, 950, 850; FAB MS (m/z) 411.3 ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}\cdot 3\text{H}_2\text{O} - 3\text{H}_2\text{O}$); Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 51.65; H 6.46; N 12.05; found C 52.05; H 6.21; N 12.19

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนสังกะสี (ZnX)

สังเคราะห์โดยใช้วิธีการเดียวกันกับการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนนิกเกิล โดยใช้ zinc (II) acetate dihydrate สารประกอบเชิงซ้อนของไอออนสังกะสีที่ได้มีสีเหลือง ปริมาณ 1.99 g (99% based on 2-hydroxybenzaldehyde); IR (KBr, cm^{-1}) 3646, 3300, 3000, 2800, 1645, 1600, 1448, 1200, 930, 870; ^1H NMR δ (CDCl_3 , ppm) 8.13 (2H, s, CH=N), 6.99-7.14 (4H, m, Ar-H), 6.67-6.71 (2H, m, Ar-H), 6.37-6.44 (2H, m, Ar-H), 4.05-4.29 (2H, m, CH_2), 3.21-3.48 (4H, m, CH_2), 2.73-2.92 (2H, m, CH_2), 2.35-2.61 (4H, m, CH_2); ^{13}C NMR δ (CDCl_3 , ppm) 172, 168, 135, 133, 124, 119, 112, 56, 47, 43; FAB MS (m/z) 417.3 ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}\cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$); Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}\cdot \text{H}_2\text{O}$: C 55.12; H 6.01, N 12.79, found C 54.65; H 6.59; N 12.79

วิธีการขึ้นรูปอีพอกซีโพลีเมอร์

ใช้วิธีเหมือนกับการสังเคราะห์อีพอกซีโพลีเมอร์โดยใช้ Tetradentate Schiff Base Metal Complex เป็นสารเชื่อมขวาง

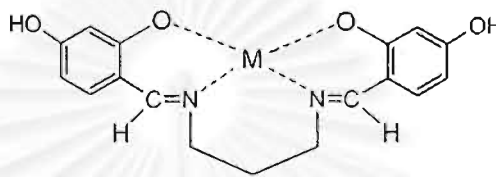
6. ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

6.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้ *Tetradentate Schiff*

Base Metal Complex เป็นสารเชื่อมขวาง

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเตตระเดนเตต Schiff เบส

สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเตตระเดนเตต Schiff เบสที่จะทำการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้มีสูตรโครงสร้างทั่วไปดังแสดงในรูปที่ 1 เมื่อ M = Cu, Co และ Ni

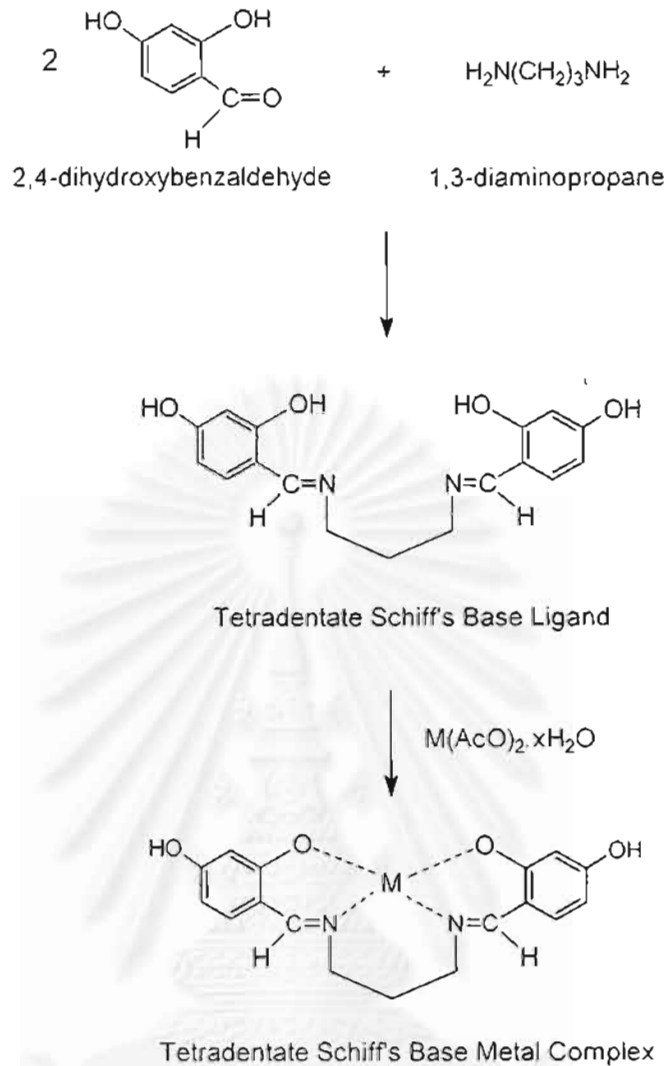


รูปที่ 6.1 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเตตระเดนเตต Schiff เบส (CuL, CoL และ NiL)

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน CuL, CoL และ NiL ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ (1) การสังเคราะห์ลิแกนด์ประเภทเตตระเดนเตต Schiff เบส ด้วยปฏิกิริยา condensation ระหว่าง 1,3-diaminopropane และ 2,4-dihydroxybenzaldehyde และ (2) การ form complex ระหว่างลิแกนด์และโลหะทรานซิชัน โดยใช้เกลืออะซีเตตของโลหะทรานซิชัน โลหะที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน คือ Cu, Co และ Ni เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้มีความเสถียรและมีความบริสุทธิ์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 6.1

จากการทดลองพบว่า ลิแกนด์ประเภทเตตระเดนเตต Schiff เบสจะสลายตัว (decompose) เมื่อทิ้งไว้ในอากาศ จึงไม่สามารถแยกลิแกนด์และพิสจูนเอกลักษณ์ (characterize) ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี ดังนั้น เมื่อสังเคราะห์ลิแกนด์ได้แล้ว จะไม่แยกลิแกนด์ออกมา แต่จะนำลิแกนด์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาต่อกับเกลืออะซีเตตของโลหะเพื่อให้ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ซึ่งการ form complex เกิดได้ง่ายและสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่ได้มีความเสถียร

จากข้อมูล IR ที่ได้จากสารประกอบเชิงซ้อนของไอออนทองแดงสามารถวิเคราะห์ peak ของการดูดกลืนที่สำคัญได้ดังนี้ การดูดกลืนที่ 3494 cm^{-1} คือ OH stretching การดูดกลืนที่ 1611 cm^{-1} คือ C=N stretching การดูดกลืนที่ 990 และ 844 cm^{-1} คือ aromatic bending of 1,2,4-trisubstituted benzene สารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์และนิกเกิลให้ peak ของการดูดกลืนที่คล้ายกับของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง



แผนภาพที่ 6.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเตตระเดนเตต Schiff เบส
เมื่อ M คือ Cu, Co และ Ni

การหาน้ำหนักโมเลกุลด้วย matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS) ให้พิกสำคัญที่สังเกตได้ คือ พิกของสารประกอบเชิงซ้อนที่สูญเสียโมเลกุลของน้ำไปแล้ว ซึ่งตรงกับค่าที่คำนวณได้ทางทฤษฎี

การศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง DGEBA และสารประกอบเชิงซ้อน

เป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่าง diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) และสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ ข้อมูลที่ได้ คือ สภาพที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อจะได้นำข้อมูลไปใช้ในการเตรียมอีพอกซีโพลีเมอร์

ปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่าง DGEBA และสารประกอบเชิงซ้อนเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่าง DGEBA และสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ คือ differential scanning calorimetry (DSC) การทดลองนี้ทำได้โดยให้ความร้อนกับ uncured mixture ของ DGEBA และสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ นิกเกิล และทองแดง ใน DSC cell ในช่วง 25 - 350°C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20°C/นาที อัตราส่วนโมลระหว่าง DGEBA : สารประกอบเชิงซ้อนที่ใช้ คือ 1:6

ผลการทดลองที่ได้ คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทุกตัวทำปฏิกิริยากับ DGEBA ได้ exothermic curing peak ตารางที่ 6.1 แสดง curing parameter ของ DGEBA และสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง โคบอลต์ และนิกเกิล การหา T_c (curing time to achieve 100% conversion) ทำได้ 2 วิธี คือ ใช้ kinetic DSC program และ isothermal DSC experiment ซึ่งวิธีหลังให้ค่าถูกต้องกว่า เนื่องจากในวิธี kinetic DSC ต้องกำหนดจุดเริ่มต้นและจุดสิ้นสุดของพีค จึงจะได้ค่าถูกต้อง แต่จากการทดลอง จะกำหนดจุดสิ้นสุดของพีคได้ยาก ดังนั้น จึงรายงานแต่ค่าที่ได้จาก isothermal DSC เพียงวิธีเดียว

ตารางที่ 6.1 Curing parameters of curing of DGEBA with different curing agents

Curing agent	Curing parameters of DGEBA with curing agent at a mole ratio of curing agent : DGEBA = 1:6		
	T_b (°C) ¹	T_{max} (°C) ²	T_c (min) ³
CuL	170	200	13 ⁴
CoL	160	185	12 ⁴
NiL	200	255	7 ⁵

¹ T_b = Temperature at the beginning of the reaction of DGEBA with curing agent

² T_{max} = Maximal temperature of the reaction of DGEBA with curing agent

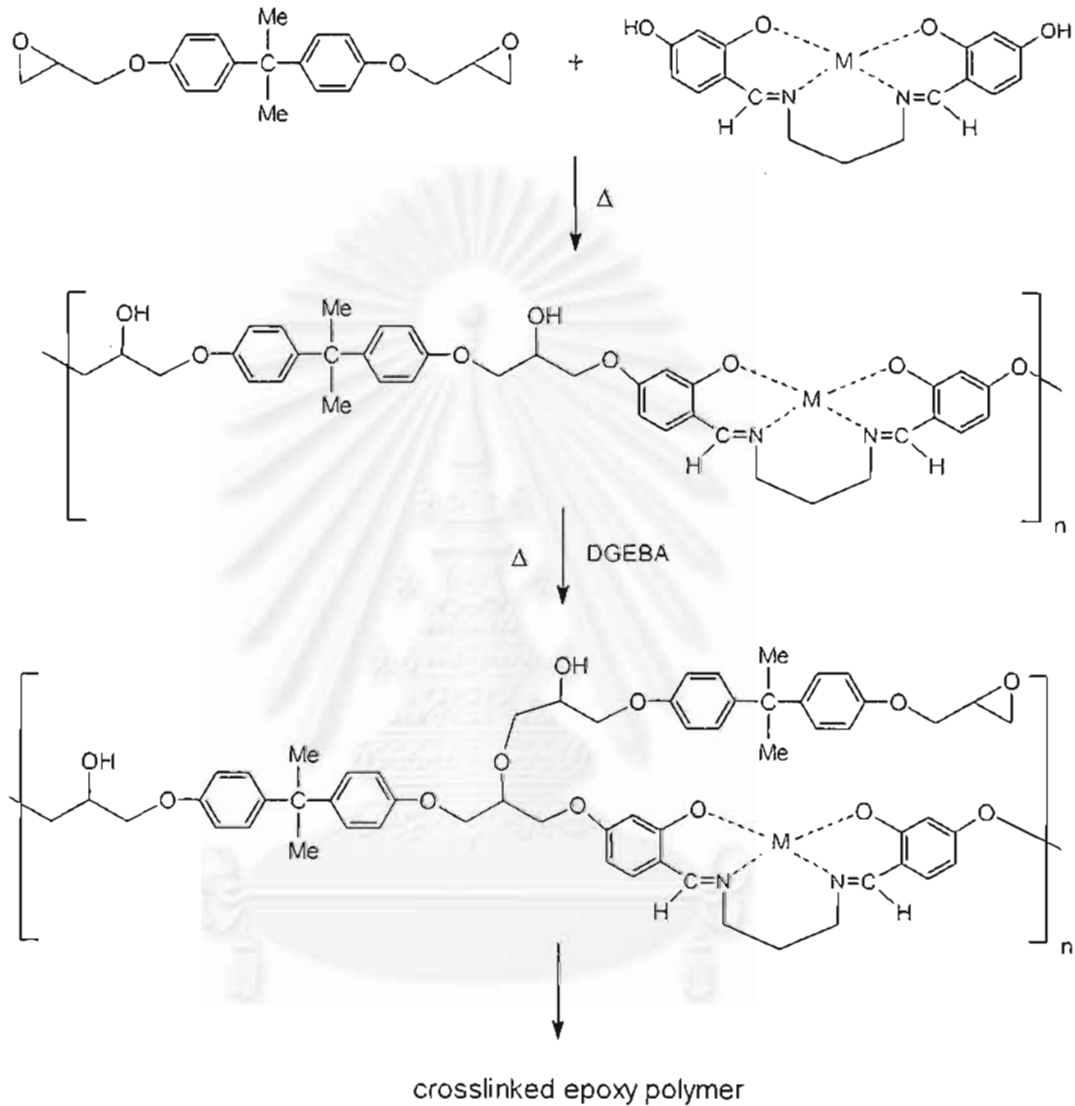
³ T_c = Curing time to achieve 100% conversion (obtained from isothermal DSC)

⁴ T_c obtained at 200°C

⁵ T_c obtained at 250°C

กลไกของปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเป็นไปได้เป็นปฏิกิริยาคล้ายกับปฏิกิริยาระหว่าง DGEBA และฟีนอล คือ หมู่ไฮดรอกซีในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทำหน้าที่เป็น

nucleophile เข้า attack ที่และเปิด epoxide ring ของ DGEBA ได้เป็น secondary alcohol ซึ่งหมู่ secondary alcohol ที่ได้สามารถทำปฏิกิริยาเปิด epoxide ring กับ DGEBA โมเลกุลอื่น (แผนภาพที่ 6.2) ผลลัพธ์ที่ได้ คือ อีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห



แผนภาพที่ 6.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเป็นไปได้ระหว่าง DGEBA และ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ

ดังนั้น เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา curing temperature ของ DGEBA เมื่อใช้สารประกอบเชิงซ้อนของทองแดงและโคบอลต์ที่เลือกใช้ คือ $200^{\circ}C$ และ curing temperature ของ DGEBA เมื่อใช้สารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิลที่เลือกใช้ คือ $240^{\circ}C$

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ curing temperature ของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ

วัตถุประสงค์ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เพื่อลด curing temperature เนื่องจากการ cure ที่อุณหภูมิสูงอาจทำให้อีพอกซีโพลีเมอร์ decompose ในการเตรียมอีพอกซีโพลีเมอร์ โดยการ cure DGEBA ด้วยสารประกอบ phenol โดยทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์, dimethylaniline, benzyltrimethylammonium hydroxide และ tetrabutylammonium hydroxide ($\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$)

เมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาด้วย DSC ในการ cure DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ คือ curing temperature ลดลงเล็กน้อย เมื่อใช้ dimethylaniline และ benzyltrimethylammonium hydroxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้ คือ exothermic curing peak ที่ปรากฏใน DSC thermogram มีหลาย peak ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ tetrabutylammonium hydroxide เนื่องจากได้ curing temperature ต่ำกว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และให้ curing peak ใน DSC ที่ดี คือ มี 1 peak ตารางที่ 6.2 แสดง curing parameter ของ DGEBA และสารประกอบเชิงซ้อนของโคบอลต์ นิกเกิล และทองแดง เมื่อใช้ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่างกัน

ผลที่ได้ คือ การใช้ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ในปริมาณสูงจะทำให้ค่า T_b , T_{max} และ T_c ลดลง เช่น ถ้าเปรียบเทียบค่า T_c ในกรณีที่ใช้ CuL ถ้าไม่ใช้ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 200°C ปฏิกิริยาจึงเกิดได้สมบูรณ์ในเวลา 13 นาที ถ้าใช้ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ในปริมาณ 20 mole% เมื่อเทียบกับจำนวนโมลของสารประกอบเชิงซ้อนของทองแดง จะใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า คือ 130°C เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์ในเวลาใกล้เคียงกัน คือ 12 นาที

การขึ้นรูปชิ้นงานอีพอกซีโพลีเมอร์

จากข้อมูลการศึกษาสภาวะในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะที่สังเคราะห์ได้ 3 ตัว คือ $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CuL), $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CoL) และ $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NiL) เป็นสารเชื่อมขวาง (curing agent) โดยการให้ความร้อน (แผนภาพที่ 6.3) พบว่า การใช้ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนต่อไป คือ การขึ้นรูปชิ้นงานอีพอกซีโพลีเมอร์ เพื่อนำชิ้นงานที่ได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อน (thermal properties) และสมบัติเชิงกล (mechanical properties) ต่อไป ในการขึ้นรูปอีพอกซีโพลีเมอร์สำหรับการทดลองขั้นต่อไป จะเลือกใช้อุณหภูมิที่ค่า T_{max} (ตารางที่ 6.2 และ 6.3) ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปริมาณที่เหมาะสมในการขึ้นรูปชิ้นงานอีพอกซีโพลีเมอร์คือใช้ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ที่ปริมาณ 20 mole% เมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ซึ่งการใช้ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ ในปริมาณดังกล่าวทำให้อีพอกซีโพลีเมอร์ไม่แข็งตัวเร็วเกินไป วิธีติดตามการเกิด

ปฏิกิริยาเชื่อมขวางทำได้โดยนำชิ้นงานไปตรวจสอบด้วย IR เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์แล้ว พีคของ DGEBA ที่ 917 cm^{-1} จะหายไป

ตารางที่ 6.2 Parameters of curing of DGEBA with curing agent at a mole ratio of curing agent : DGEBA = 1:6 and using tetrabutylammonium hydroxide as a catalyst

Curing agent	Curing parameters of DGEBA with curing agent			
	Amount of Bu_4NOH^1	T_o ($^{\circ}\text{C}$) ²	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) ³	T_c (min) ⁴
CuL	0	170	200	13 ⁵
	10	136	157	15
	20	121	148	12
	40	112	138	3
CoL	0	160	185	12 ⁵
	10	107	179	28
	20	100	163	23
	40	91	149	12
NiL	0	200	255	7 ⁶
	10	140	167	16
	20	123	156	14
	40	107	139	6

¹ = Amount in mole% of curing agent

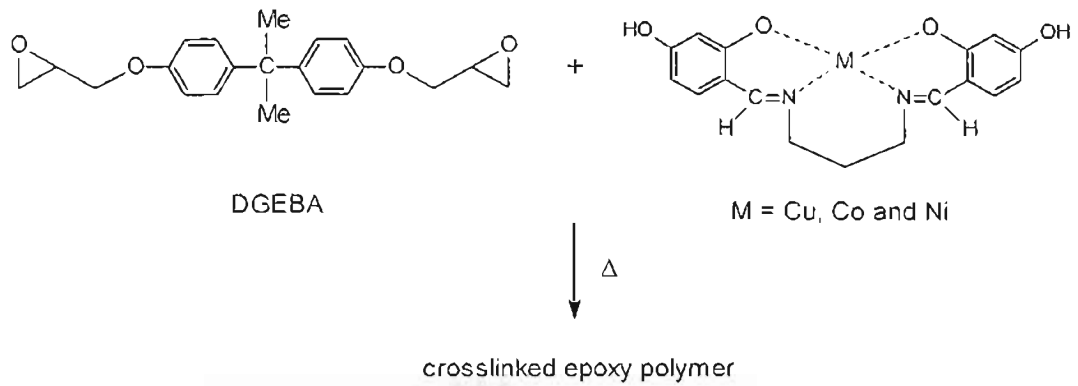
² = Temperature at the beginning of the reaction of DGEBA with curing agent

³ = Maximal temperature of the reaction of DGEBA with curing agent

⁴ = Curing time to achieve 100% conversion (obtained from isothermal DSC experiment at 130°C)

⁵ = T_c obtained at 200°C

⁶ = T_c obtained at 250°C



แผนภาพที่ 6.3 ปฏิกริยาการขึ้นรูปชิ้นงานอีพอกซีโพลีเมอร์

ตารางที่ 6.3 Curing time and temperature at the mole ratio of DGEBA : curing agent = 1:6

Curing agent	Curing conditions	
	without $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$	with 20 mole% of $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$
CuL	200°C/3 h	150°C/4 h
CoL	200°C/5 h	160°C/4 h
NiL	240°C/3 h	155°C/4 h

สมบัติทางความร้อนของอีพอกซีโพลีเมอร์

ในการเตรียมชิ้นงานอีพอกซีโพลีเมอร์ ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ

- อัตราส่วนโมลระหว่าง สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะต่อ DGEBA
- ผลจากตัวเร่งปฏิกิริยา

Glass transition temperature

สมบัติทางความร้อนของอีพอกซีโพลีเมอร์ที่ศึกษา คือ glass transition temperature (T_g) ซึ่งหาได้จากวิธี dynamic mechanical analysis (DMA) โดยดูจากค่าสูงสุดของ loss modulus เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการขึ้นรูปอีพอกซีโพลีเมอร์ ตารางที่ 6.4 แสดง ค่า T_g ของอีพอกซี-

โพลีเมอร์ที่ได้จากการใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะต่อ DGEBA ในอัตราส่วนต่างกันเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแนวโน้มนำของค่า T_g ที่ได้ คือ เมื่อปริมาณ CuL, CoL

ตารางที่ 6.4 T_g of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of curing agent : DGEBA

Curing agent	Mole ratio of curing agent : DGEBA	T_g^1 (°C)	
		Without $Bu_4N^+OH^-$	With 20 mole% of $Bu_4N^+OH^-$
CuL	1:12	-	130
	1:10	-	138
	1:8	-	133
	1:6	78	153
	1:4	133	146
	1:2	150	-
CoL	1:12	-	82
	1:10	-	92
	1:8	-	113
	1:6	102	130
	1:4	108	112
	1:2	118	-
NiL	1:12	-	103
	1:10	-	121
	1:8	-	117
	1:6	95	115
	1:4	120	140
	1:2	143	-

¹ obtained from DMA thermogram by observing the maximum value of the loss modulus

และ T_g เพิ่มขึ้น ค่า T_g จะสูงขึ้น เนื่องจากสายโซ่โพลีเมอร์มีความ rigid มากขึ้นเพราะโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะมีความ rigid เมื่อใช้ $Bu_4N^+OH^-$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเปรียบเทียบที่อัตราส่วนระหว่าง curing agent : DGEBA = 1:6 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่า T_g สูงกว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดได้สมบูรณ์กว่า นอกจากนี้ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการขึ้นรูปโพลีเมอร์ทำให้สามารถลด อัตราส่วนระหว่าง curing agent : DGEBA ลงไปได้ถึง 1:12 ซึ่งไม่สามารถทำได้ถ้าไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยที่ค่า T_g เปลี่ยนแปลงไม่มากนัก

Thermal stability

สมบัติทางความร้อนอีกอย่างหนึ่งของอีพอกซีโพลีเมอร์ที่ศึกษา คือ การดู thermal stability ของอีพอกซีโพลีเมอร์ วิธีที่ใช้ในเอกสารอ้างอิง คือ ชั่งน้ำหนักที่สูญหายไปหลังจากนำชิ้นงานโพลีเมอร์มาให้ความร้อน ในงานวิจัยนี้เลือกอุณหภูมิที่ $250^\circ C$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ผลการทดลองที่ได้ คือ โพลีเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยใช้ 20 mole% ของ $Bu_4N^+OH^-$ ที่อัตราส่วนระหว่าง curing agent : DGEBA = 1:8, 1:10 และ 1:12 จะมี thermal stability ที่ดีเมื่อเทียบกับโพลีเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยไม่ใช้ $Bu_4N^+OH^-$ (ตารางที่ 6.5)

สมบัติเชิงกลของอีพอกซีโพลีเมอร์

สมบัติเชิงกลของอีพอกซีโพลีเมอร์ที่ศึกษาคือ tensile strength โดยทดสอบตามวิธี ASTM D 638 ดังแสดงในตารางที่ 6.6 ผลการทดลองที่ได้ คือ โพลีเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยใช้ 20 mole% ของ $Bu_4N^+OH^-$ ให้ค่า tensile strength สูงกว่าเมื่อไม่ใช้ $Bu_4N^+OH^-$ โพลีเมอร์ที่ให้ค่า tensile strength สูงที่สุดคือ copper-containing polymer ที่ได้จากอัตราส่วนระหว่าง CuL : DGEBA = 1:12 เมื่อพิจารณาสมบัติทางกายภาพด้วย จะพบว่า โพลีเมอร์ที่ได้ยังมี thermal stability ดีที่สุด คือ เมื่อให้ความร้อนที่ $250^\circ C$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะสูญเสียน้ำหนัก 2.1%

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 6.5 Thermal stability of metal-containing polymers determined by weight loss measurement in air at 250°C for 48 h

Curing agent	Mole ratio of curing agent : DGEBA	% Weight loss after heating at 250°C for 48 hours	
		Without $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$	With 20 mole% of $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$
CuL	1:12	-	2.1
	1:10	-	1.9
	1:8	-	2.1
	1:6	3.2	3.0
	1:4	2.7	4.9
	1:2	5.5	-
CoL	1:12	-	5.3
	1:10	-	3.3
	1:8	-	4.0
	1:6	2.8	5.1
	1:4	3.4	5.9
	1:2	3.2	-
NiL	1:12	-	4.6
	1:10	-	3.0
	1:8	-	2.0
	1:6	2.7	3.3
	1:4	2.1	5.5
	1:2	1.9	-

ตารางที่ 6.6 Tensile strength of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of curing agent : DGEBA and 20 mole% of $Bu_4N^+OH^-$ was used as a catalyst

Curing agent	Mole ratio of curing agent : DGEBA	Tensile strength (N/mm ²)
CuL	1:12	69
	1:10	60
	1:8	53
	1:6	41
CoL	1:12	44
	1:10	55
	1:8	43
	1:6	37
NiL	1:12	45
	1:10	59
	1:8	51
	1:6	40

การทดลองที่ทำต่อไป คือ เปลี่ยน formulation ในการขึ้นรูปอีพอกซีโพลีเมอร์ คือ ผสม DGEBA กับ CuL, CoL หรือ NiL แล้วทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางโดยใช้ diethylene triamine เป็นสารเชื่อมขวาง โดยตั้งสมมุติฐานว่า สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะน่าจะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับอะตอมของออกซิเจนบนสายโซ่โพลีเมอร์ ผลการทดลองที่ได้ คือ โพลีเมอร์ที่ได้มี thermal stability ต่ำ จึงไม่ศึกษาวิธีนี้ต่อ

6.2 การสังเคราะห์อีพอกซีโพลีเมอร์โดยใช้ *Tetradentate Schiff*

Base Metal Complex และ Maleic Anhydride เป็นสารเชื่อมขวาง

ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิก แอนไฮไดรด์

อีพอกซีโพลีเมอร์ที่ได้จากการใช้สารประกอบประเภทแอซิดแอนไฮไดรด์เป็นโพลีเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีและมี thermal stability สูง แต่การขึ้นรูปต้องใช้อุณหภูมิสูงและใช้เวลานาน จึงศึกษาวิธีการสังเคราะห์อีพอกซีโพลีเมอร์ที่ศึกษาอีกวิธีหนึ่ง คือ ทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิก แอนไฮไดรด์ เพื่อให้ได้โพลีเมอร์ที่มีสมบัติที่ดี

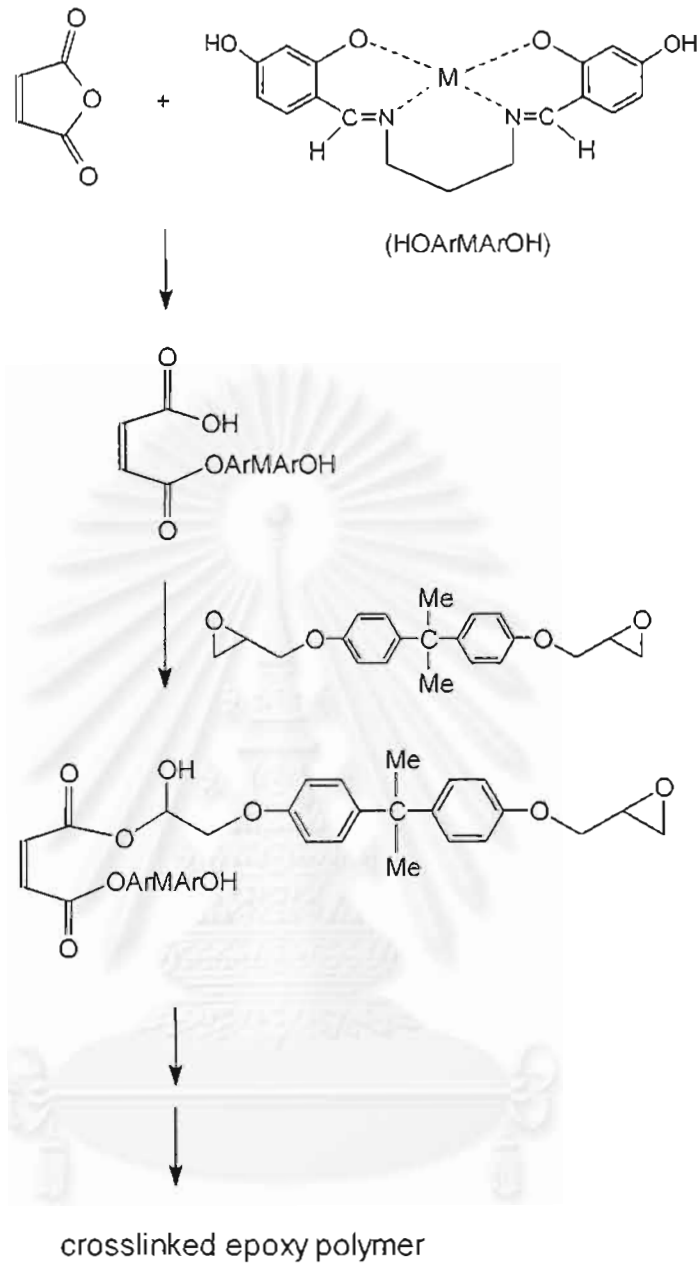
แผนภาพที่ 6.4 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่เป็นไปได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนแรก คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจะทำปฏิกิริยากับมาลิก แอนไฮไดรด์ก่อน เนื่องจากมาลิก แอนไฮไดรด์มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา nucleophilic substitution มากกว่า DGEBA สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจะทำปฏิกิริยาเปิดวงมาลิก แอนไฮไดรด์ให้หมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อกับ DGEBA หมู่แอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อกับ DGEBA ให้อีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห

ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิก แอนไฮไดรด์

วัตถุประสงค์ของการทดลองนี้ คือ เพื่อศึกษาปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิก แอนไฮไดรด์ด้วย IR spectroscopy ผลการทดลองที่ได้ คือ เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทำปฏิกิริยาเปิดวงมาลิก แอนไฮไดรด์ จะแสดงพีคของ carboxylic acid ที่ 1705 cm^{-1} สารประกอบ CuL และ CoL ทำปฏิกิริยากับมาลิก แอนไฮไดรด์ที่อุณหภูมิ 150°C และสารประกอบ NiL ทำปฏิกิริยาที่ 180°C

ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิก แอนไฮไดรด์

วิธีที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมขวาง คือ ให้ความร้อนกับ ของผสมระหว่าง DGEBA สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิก แอนไฮไดรด์ ด้วยวิธี isothermal DSC โดยเลือกอุณหภูมิจากการทดลองจาก IR spectroscopy ในกรณีนี้ไม่สามารถทำการทดลอง DSC โดยเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น เช่น จาก $25 - 250^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนกับของผสมระหว่าง DGEBA สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิก แอนไฮไดรด์จะทำให้ DSC cell แตก



แผนภาพที่ 6.4 ปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและมาลิอิก แอนไฮไดรด์ (M = Cu, Co และ Ni)

ตารางที่ 6.7 แสดงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ซึ่ง CuL ทำปฏิกิริยาได้เร็วที่สุด และเมื่อใช้ $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 20 mole% ของสารประกอบเชิงซ้อนพบว่า ปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดได้เร็วขึ้น

ตารางที่ 6.7 Curing time to achieve 100% conversion from various mole ratios of metal complex : maleic anhydride : DGEBA

Metal complex	Mole ratio of metal complex : maleic anhydride : DGEBA	Curing time (min)	
		Without Bu ₄ N ⁺ OH ⁻	With 20 mole% ¹ of Bu ₄ N ⁺ OH ⁻
CuL ²	0.2 : 0.2 : 1	27	7
	0.3 : 0.3 : 1	16	-
CoL ²	0.2 : 0.2 : 1	28	12
	0.3 : 0.3 : 1	14	-
NiL ³	0.2 : 0.2 : 1	26	6
	0.3 : 0.3 : 1	21	-
maleic anhydride ⁴		13	

¹Amount in mole% of metal complex

²Curing temperature = 150°C

³Curing temperature = 180°C

⁴0.1 phr of benzyldimethylamine was used as a catalyst

การขึ้นรูปอีพอกซีโพลีเมอร์

ตารางที่ 6.8 แสดงอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานอีพอกซีโพลีเมอร์วิธีติดตามการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางทำได้โดยนำชิ้นงานไปตรวจสอบด้วย IR เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์แล้ว พีคของ DGEBA ที่ 917 cm⁻¹ จะหายไป

สมบัติทางความร้อนของอีพอกซีโพลีเมอร์

ตัวแปรที่ทำการศึกษา คือ อัตราส่วนโมลระหว่าง สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ : มาลิอิก แอนไฮไดรด์ : DGEBA และผลจากตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 6.8 Curing time and temperature of DGEBA with curing agents at a ratio of metal complex : maleic anhydride : DGEBA = 0.2 : 0.2 : 1

Curing agent	Curing conditions	
	without $Bu_4N^+OH^-$	with $Bu_4N^+OH^-$
CuL : maleic anhydride	150°C/3 h	150°C/1 h
CoL : maleic anhydride	150°C/3 h	150°C/1 h
NiL : maleic anhydride	180°C/3 h	180°C/1 h
maleic anhydride	100°C/1 h + 160°C/4 h	

Glass transition temperature

การหาค่า T_g ได้จากค่าสูงสุดของ loss modulus ซึ่งหาได้จากวิธี DMA โดยเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการขึ้นรูปอีพอกซีโพลีเมอร์ แนวโน้มของค่า T_g ที่ได้ คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่า T_g สูงกว่าเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดได้สมบูรณ์กว่า โพลีเมอร์ที่ให้ค่า T_g สูงสุด คือ copper-containing polymer ที่ได้จากอัตราส่วนระหว่าง CuL : maleic anhydride : DGEBA = 0.2 : 0.2 : 1 ตารางที่ 6.9 แสดง ค่า T_g ของอีพอกซีโพลีเมอร์ที่ได้จากการใช้ curing agent : DGEBA ในอัตราส่วนต่างกันเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

Thermal stability

สมบัติทางความร้อนอีกอย่างหนึ่งของอีพอกซีโพลีเมอร์ที่ศึกษา คือ การดู thermal stability ของอีพอกซีโพลีเมอร์ โดยชั่งน้ำหนักที่สูญเสียไปหลังจากนำชิ้นงานโพลีเมอร์มาให้ความร้อนที่ 250°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ผลการทดลองที่ได้ (ตารางที่ 6.10) คือ โพลีเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยใช้ 20 mole% ของ $Bu_4N^+OH^-$ จะมี thermal stability ดีกว่าโพลีเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยไม่ใช้ $Bu_4N^+OH^-$ และ copper-containing polymer ที่ได้จากอัตราส่วนระหว่าง CuL : maleic anhydride : DGEBA = 0.1 : 0.1 : 1 และ 0.2 : 0.2 : 1 มี thermal stability ดีที่สุด

ตารางที่ 6.9 T_g of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of
metal complex : maleic anhydride : DGEBA

Metal complex	Mole ratio of metal complex : maleic anhydride : DGEBA	T_g ($^{\circ}\text{C}$) ¹	
		Without $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$	With 20 mole% ² of $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$
CuL	0.1 : 0.1 : 1	108	114
	0.2 : 0.2 : 1	141	143
	0.3 : 0.3 : 1	140	105
	0.4 : 0.4 : 1	138	-
CoL	0.1 : 0.1 : 1	90	125
	0.2 : 0.2 : 1	114	128
	0.3 : 0.3 : 1	113	103
	0.4 : 0.4 : 1	112	-
NiL	0.1 : 0.1 : 1	117	124
	0.2 : 0.2 : 1	119	125
	0.3 : 0.3 : 1	123	122
	0.4 : 0.4 : 1	128	-
maleic anhydride		143	

¹ obtained from DMA thermogram by observing the maximum value of the loss modulus

²Amount in mole% of metal complex

ตารางที่ 6.10 Thermal stability of metal-containing polymers determined by weight loss measurement in air at 250°C for 48 h

metal complex	Mole ratio of metal complex : maleic anhydride : DGEBA	% Weight loss after heating at 250°C for 48 hours	
		Without Bu ₄ N ⁺ OH ⁻	With Bu ₄ N ⁺ OH ⁻
CuL	0.1 : 0.1 : 1	3.2	2.7
	0.2 : 0.2 : 1	3.3	2.8
	0.3 : 0.3 : 1	4.8	3.2
	0.4 : 0.4 : 1	8.0	-
CoL	0.1 : 0.1 : 1	3.2	2.4
	0.2 : 0.2 : 1	3.3	2.7
	0.3 : 0.3 : 1	5.7	3.1
	0.4 : 0.4 : 1	7.7	-
NiL	0.1 : 0.1 : 1	11.0	8.4
	0.2 : 0.2 : 1	11.4	9.0
	0.3 : 0.3 : 1	12.0	9.3
	0.4 : 0.4 : 1	12.2	-
maleic anhydride		4.0	

สมบัติเชิงกลของอีพอกซีโพลีเมอร์

สมบัติที่ศึกษาคือ tensile strength โดยทดสอบตามวิธี ASTM D 638 ดังแสดงในตารางที่ 6.11 ผลการทดลองที่ได้ คือ โพลีเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยใช้ 20 mole% ของ Bu₄N⁺OH⁻ ให้ค่า tensile strength สูงกว่าเมื่อไม่ใช้ Bu₄N⁺OH⁻ โพลีเมอร์ที่ให้ค่า tensile strength สูงที่สุดคือ copper-containing polymer ที่ได้จากอัตราส่วนระหว่าง CuL : maleic anhydride : DGEBA = 0.2 : 0.2 : 1

ตารางที่ 6.11 Tensile strength of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of curing agent : DGEBA

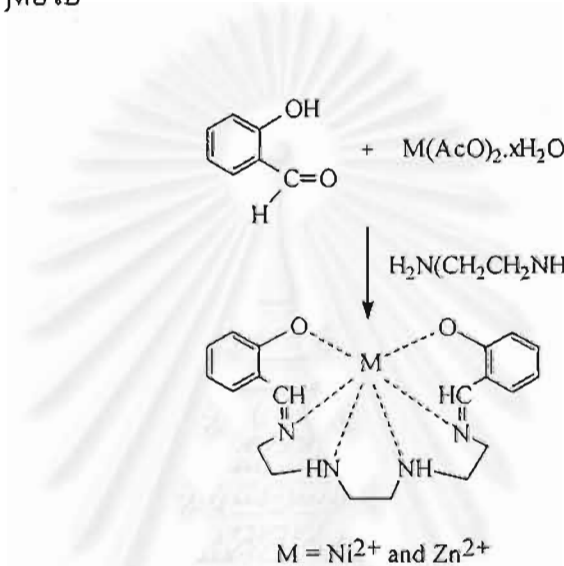
Curing agent	Mole ratio of metal complex : maleic anhydride : DGEBA	Tensile strength (N/mm ²)	
		Without Bu ₄ N ⁺ OH ⁻	With Bu ₄ N ⁺ OH ⁻
CuL	0.1 : 0.1 : 1	41	56
	0.2 : 0.2 : 1	46	62
	0.3 : 0.3 : 1	43	45
	0.4 : 0.4 : 1	30	-
CoL	0.1 : 0.1 : 1	36	42
	0.2 : 0.2 : 1	42	51
	0.3 : 0.3 : 1	39	41
NiL	0.1 : 0.1 : 1	38	43
	0.2 : 0.2 : 1	42	53
	0.3 : 0.3 : 1	40	43
maleic anhydride		56	

เมื่อพิจารณาสสมบัติโดยรวมของโพลีเมอร์ที่ได้จากการใช้ tetradentate metal complex และมาลิอิก แอนไฮไดรด์เป็นสารเชื่อมขวาง จะเห็นว่าโพลีเมอร์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีและมี thermal stability ที่ดี

6.3 การสังเคราะห์อีพอกซีโพลิเมอร์โดยใช้ Hexadentate Schiff

Base Metal Complex เป็นสารเชื่อมขวาง

งานวิจัยที่ทำในขั้นต่อไป คือ เปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะให้สามารถเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกับ DGEBA ได้มากขึ้น โดยสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบส (hexadentate Schiff base metal complex) ของโลหะนิกเกิลและสังกะสี (NiX และ ZnX) ดังแสดงในแผนภาพที่ 6.5 แล้วเตรียมอีพอกซีโพลิเมอร์เพื่อศึกษาสมบัติต่างๆต่อไป



แผนภาพที่ 6.5 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบส (NiX และ ZnX)

NiX และ ZnX ละลายได้ดีในตัวทำละลายหลายชนิด เช่น acetone dichloromethane และเมทานอล IR สเปกตรัมของ NiX แสดงพีกที่สำคัญ คือ CH=N stretching ที่ 1638 cm^{-1} aromatic bending ของ 1,2-disubstituted benzene ที่ $950 \text{ and } 850 \text{ cm}^{-1}$ MS แสดง $m/z = 411.3$ ซึ่งเป็น M^+ ของ $C_{20}H_{24}N_4O_2Ni$

IR สเปกตรัมของ ZnX แสดงพีกที่สำคัญคล้ายกับของ NiX ผลจาก MS แสดง $m/z = 417.3$ ซึ่งเป็น M^+ ของ $C_{20}H_{24}N_4O_2Zn$ 1H and ^{13}C NMR แสดงพีกที่สำคัญดังนี้ imine proton และ imine carbon แสดงพีกที่ δ 8.33 and 168 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง 1H NMR ของลิแกนด์ X และ ZnX จะเห็นว่า imine protons จะ shift จาก δ 8.33 ไปที่ 8.13 aromatic protons จะ shift จาก δ 6.82-7.32 เป็น 6.37-7.14 สัญญาณ CH_2 ของ X ปรากฏเป็น multiplet ที่ δ 2.41-2.65 (4H) และ triplets จำนวน 2 ชุด ที่ δ 3.72 (4H) และ 2.70 (4H) ซึ่งมีค่า $J = 6.8 \text{ Hz}$ ในขณะที่ ZnX แสดงสัญญาณ CH_2 เป็น multiplet จำนวน 4 ชุด ที่ δ 4.05-4.29 (2H), 3.21-3.48 (4H), 2.73-2.92 (2H) และ 2.35-2.61 (4H) ^{13}C NMR ของ ZnX ให้สัญญาณคล้ายกับลิแกนด์ X

ปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่าง DGEBA และสารประกอบเชิงซ้อนประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบสเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

วิธีที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่าง DGEBA และสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ คือ DSC การทดลองนี้ทำได้โดยให้ความร้อนกับ uncured mixture ของ DGEBA และสารประกอบเชิงซ้อนของนิกเกิล และสังกะสี ใน DSC cell ในช่วง 25 - 300°C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20°C/นาที อัตราส่วนโมลระหว่าง DGEBA : สารประกอบเชิงซ้อนที่ใช้ คือ 1:6

ผลการทดลองที่ได้ คือ uncured mixture ของ NiX : DGEBA และ ZnX : DGEBA ให้ exothermic crosslinking peak ในช่วงอุณหภูมิ $T_b - T_{max}$ เท่ากับ 112-253 และ 108-277°C ตามลำดับ และให้ peak maxima (T_c) ที่ 159 and 187°C ตามลำดับ

กลไกของปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่คาดว่าจะเป็นไปได้ในขั้นแรก คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเกิด dissociation เพื่อเปลี่ยนจาก hexadentate metal complex เป็น tetradentate metal complex ซึ่งมีหมู่ NH ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับ DGEBA หมู่ NH นี้จะทำหน้าที่เป็น nucleophile เข้า attack และเปิด epoxide ring ของ DGEBA ได้เป็น secondary alcohol ซึ่งหมู่ secondary alcohol ที่ได้สามารถทำปฏิกิริยาเปิด epoxide ring กับ DGEBA โมเลกุลอื่น (แผนภาพที่ 6.6) ได้เป็นอีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห

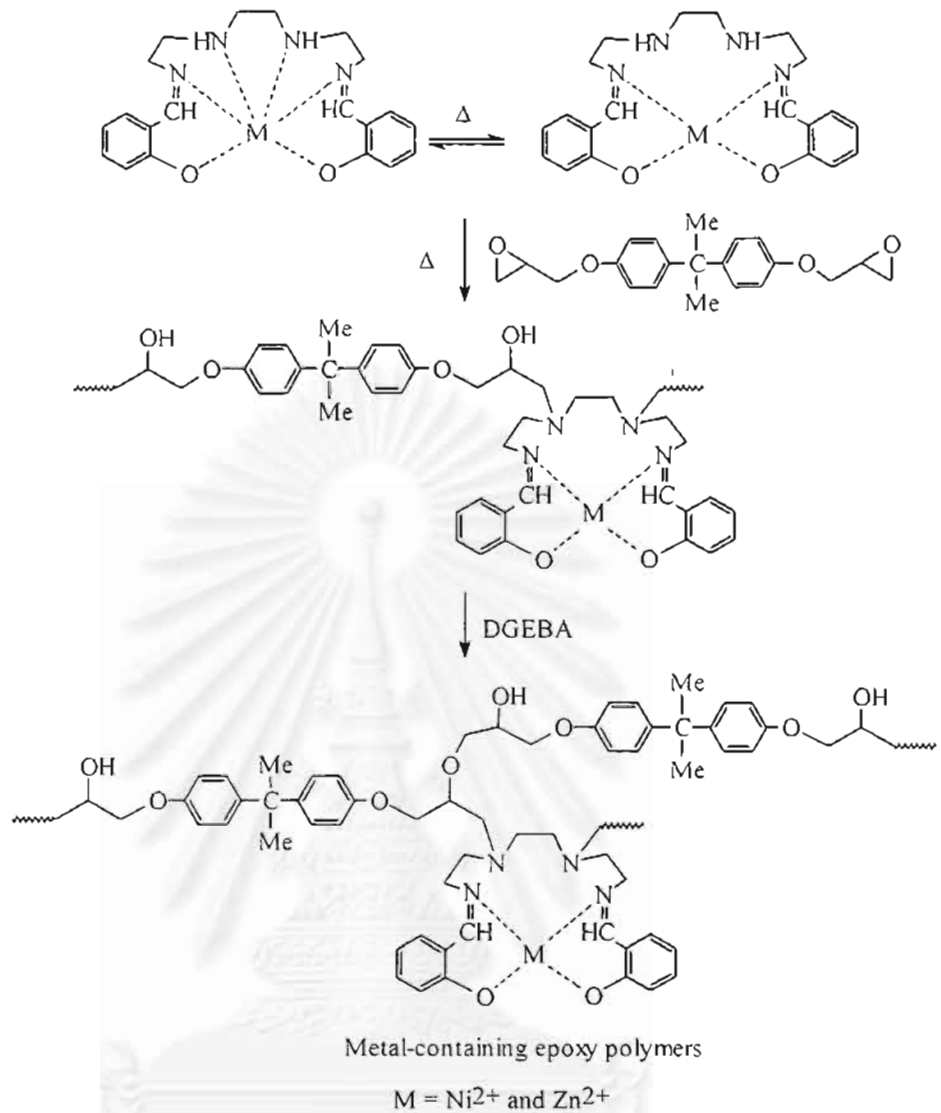
ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ curing temperature ของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบส

จากการทดลองที่พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเตตระเดนเตตชิฟเบส คือ $Bu_4N^+OH^-$ ดังนั้น จึงใช้ $Bu_4N^+OH^-$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเชื่อมขวางของ DGEBA ด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบส

ผลที่ได้จาก DSC thermogram ของ NiX : DGEBA : $Bu_4N^+OH^-$ และ ZnX : DGEBA : $Bu_4N^+OH^-$ ที่อัตราส่วนโมล 1:6:0.2 คือ ให้ exothermic crosslinking peak ในช่วงอุณหภูมิ 81-233 และ 91-231°C ตามลำดับ และให้ peak maxima (T_{max}) ที่ 151 และ 153°C ตามลำดับ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าในปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ $Bu_4N^+OH^-$

จากการทำ Isothermal DSC ของ NiX : DGEBA : $Bu_4N^+OH^-$ และ ZnX : DGEBA : $Bu_4N^+OH^-$ ที่อัตราส่วนโมล 1:6:0.2 ที่ 140°C พบว่า ปฏิกิริยาเชื่อมขวางด้วย NiX และ ZnX ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (T_c) 11 นาที และ 7 นาทีตามลำดับ

ดังนั้น เมื่อใช้ NiX และ ZnX เป็นสารเชื่อมขวางสำหรับ DGEBA และมี $Bu_4N^+OH^-$ อยู่ด้วย จะเลือก curing temperature ที่ 140°C



แผนภาพที่ 6.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเป็นไปได้ระหว่าง DGEBA และ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ

การขึ้นรูปชิ้นงานอีพอกซีโพลีเมอร์

ใช้วิธีเหมือนกับในกรณีที่ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทเตตระเดนต์-ชิฟเบสในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ในการศึกษานี้จะเน้นที่การขึ้นรูปโดยใช้ Bu₄N⁺OH⁻ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น เนื่องจากใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางต่ำกว่าเมื่อไม่ใช้ Bu₄N⁺OH⁻ โดยปริมาณของ Bu₄N⁺OH⁻ ที่ใช้ คือ 20 mole% ของจำนวนโมลของ NiX และ ZnX และขึ้นรูปที่ 140°C เป็นเวลา 4 h

สมบัติทางความร้อนของอีพอกซีโพลีเมอร์

Glass transition temperature

การหาค่า glass transition temperature (T_g) ใช้วิธี dynamic mechanical analysis (DMA) โดยดูจากค่าสูงสุดของ loss modulus จากการทดลองพบว่า ในกรณีของทั้ง NiX and ZnX อัตราส่วนที่ 1:10, 1:8 และ 1:6 ให้ค่า T_g ที่สูง เมื่อลดปริมาณ NiX และ ZnX ลงเป็นอัตราส่วน 1:14 และ 1:12 จะได้ค่า T_g ลดลง เนื่องจากมี NiX และ ZnX ที่จะทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับ DGEBA น้อยลง ดังแสดงในตารางที่ 6.12

ตารางที่ 6.12 T_g of the metal-containing epoxy polymers obtained from various mole ratios of crosslinking agent:DGEBA

Crosslinking agent	Mole ratio of crosslinking agent : DGEBA	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
NiX	1:14	69
	1:12	102
	1:10	110
	1:8	121
	1:6	127
ZnX	1:14	120
	1:12	135
	1:10	151
	1:8	145
	1:6	144
Maleic anhydride	143	
Diethylenetriamine	96	

Thermal stability

วิธีที่ใช้ศึกษา คือ ชั่งน้ำหนักที่สูญหายไปหลังจากนำชิ้นงานโพลีเมอร์มาให้ความร้อนที่ 250°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง (ตารางที่ 6.13) โพลีเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยใช้ NiX และ ZnX ที่อัตราส่วน 1:12, 1:10 และ 1:8 จะมี thermal stability ที่ดีเมื่อเทียบกับโพลีเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยใช้ maleic anhydride และ diethylenetriamine เป็นสารเชื่อมขวาง

ตารางที่ 6.13 Thermal stability of metal-containing polymers determined by weight loss measurement at 250°C for 48 h in air (sample size 50 mm x 3 mm x 10 mm)

Crosslinking agent	Mole ratio of crosslinking agent : DGEBA	% Weight loss after heating at 250°C for 48 hours
NiX	1:14	3.2
	1:12	2.7
	1:10	2.3
	1:8	2.7
	1:6	3.4
ZnX	1:14	4.0
	1:12	3.7
	1:10	3.7
	1:8	3.6
	1:6	4.1
Maleic anhydride		4.0
Diethylenetriamine		9.1% after 2 h

สมบัติเชิงกลของอีพอกซีโพลีเมอร์

สมบัติเชิงกลของอีพอกซีโพลีเมอร์ที่ศึกษาคือ tensile strength (ตารางที่ 6.14) และเลือกศึกษาโพลีเมอร์ที่ขึ้นรูปโดยใช้ NiX และ ZnX ที่อัตราส่วน 1:10 และ 1:8 เนื่องจากมีค่า T_g สูงและมี thermal stability ดี ผลที่ได้ คือ โพลีเมอร์มีค่า tensile strength อยู่ในช่วง 41-44 N/mm² ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับอีพอกซีโพลีเมอร์ที่ได้จาก DGEBA/diethylenetriamine

ตารางที่ 6.14 Tensile strength of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of crosslinking agent:DGEBA

Crosslinking agent	Mole ratio of crosslinking agent : DGEBA	Tensile strength (N/mm ²)
NiX	1:10	45
	1:8	44
ZnX	1:10	41
	1:8	42
Maleic anhydride		56
Diethylenetriamine		44

7. บทวิจารณ์

ผลการทดลองที่ได้ คือ สามารถสังเคราะห์ tetradentate และ hexadentate Schiff base metal complex ได้ %yield ที่ดี สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทั้ง 2 ชนิดสามารถทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับ DGEBA ได้ metal-containing epoxy polymer และปฏิกิริยาเชื่อมขวางสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำลงเมื่อใช้ Bu_4NOH ในการทำปฏิกิริยา

เมื่อใช้ tetradentate metal complex เป็นสารเชื่อมขวาง โพลีเมอร์ที่มีสมบัติดีที่สุด คือ copper-containing polymer ซึ่งได้จากอัตราส่วนโมลระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทองแดง : DGEBA : Bu_4NOH = 1 : 12 : 0.2 ซึ่งมีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูงที่ดี คือ เมื่อให้ความร้อนที่ 250°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะสูญเสียน้ำหนักไป 2.1% โพลีเมอร์ดังกล่าวแสดงอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่ 130°C และมีค่าความต้านทานแรงดึงที่ดี คือ 69 N/mm^2

เมื่อใช้ hexadentate metal complex เป็นสารเชื่อมขวาง โพลีเมอร์ที่มีสมบัติดีที่สุด คือ nickel- และ zinc-containing polymer ซึ่งได้จากอัตราส่วนโมลระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ : DGEBA : Bu_4NOH = 1 : 10 : 0.2 ซึ่งมีความเสถียรต่ออุณหภูมิสูงที่ดี คือ เมื่อให้ความร้อนที่ 250°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จะสูญเสียน้ำหนักไป 2.3% และ 3.7% ตามลำดับ โพลีเมอร์ดังกล่าวแสดงอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่ 110°C และ 151°C ตามลำดับ มีค่าความต้านทานแรงดึง 45 และ 41 N/mm^2 ตามลำดับ

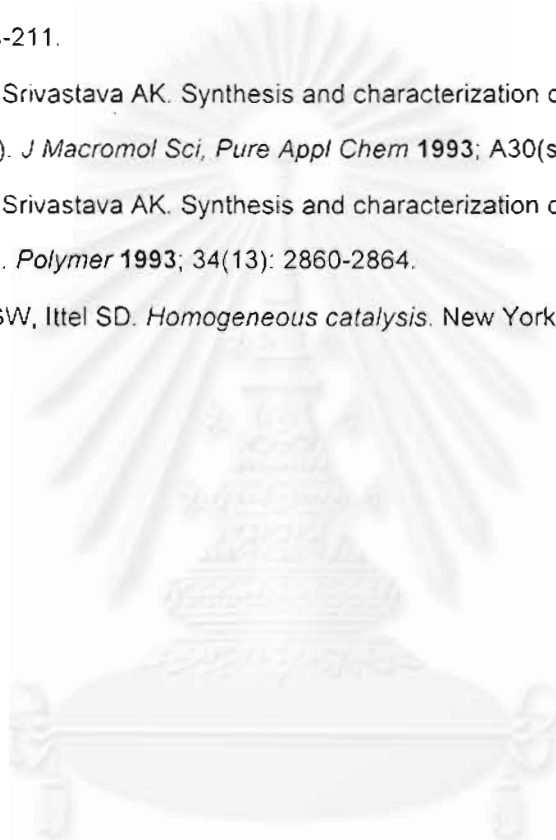
เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของ metal-containing epoxy polymer ที่ได้จากการใช้ tetradentate และ hexadentate metal complex เป็นสารเชื่อมขวาง พบว่าโพลีเมอร์ที่ได้จาก metal complex ทั้ง 2 ชนิดมี thermal stability ใกล้เคียงกัน และโพลีเมอร์ที่ได้จาก tetradentate metal complex จะมีค่า tensile strength สูงกว่า แต่การใช้ hexadentate metal complex มีข้อดีเนื่องจากสามารถขึ้นรูปชิ้นงานได้ง่ายกว่าเมื่อใช้ tetradentate metal complex เนื่องจากสามารถเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกับ DGEBA ได้ดี และใช้อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางที่ต่ำกว่า

เมื่อพิจารณาสมบัติของโพลีเมอร์โดยรวม จะเห็นว่าโพลีเมอร์มี thermal stability ที่ดี ในขณะที่ยังมีสมบัติเชิงกลที่ดี และการขึ้นรูปโพลีเมอร์ใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางไม่สูงมากนัก

8. เอกสารอ้างอิง

1. Odian, G *Principles of polymerization*. 3rd Ed. Singapore: John Wiley & Sons, 1991.
2. Manners I. Polymers and the periodic table: Recent development in inorganic polymer science. *Angew Chem Int Ed Engl* 1996; 35: 1602-1621.
3. Lee H, Naville K. *Handbook of epoxy resins*. New York: McGraw-Hill, 1967.
4. May CA. *Epoxy resins: Chemistry and technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988.
5. Kurnoskin AV. Metal-containing epoxy polymers. In: Cheremisinoff NP, Cheremisinoff PN, editor. *Handbook of applied polymer processing technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996.
6. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy-chelate polymers: Analytical review. *JMS Rev Macromol Chem Phys* 1996; C36(3): 457-599.
7. Kurnoskin AV. Thermal oxidative destruction of epoxy polymers. *JMS Rev Macromol Chem Phys* 1995; C35(3): 419-494.
8. Kurnoskin AV. Epoxy polymer modification with metals. *Polymer Composites* 1993; 14(6) : 481-490.
9. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy chelate polymers: 1. Synthesis and properties. *Polymer* 1993; 34(5):1060-1067.
10. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy chelate polymers: 2. Influence of structural fragments on properties. *Polymer* 1993; 34(5): 1068-1076.
11. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy chelate polymers: 3. Influence of structural fragments on the properties of similar matrices. *Polymer* 1993; 34(5): 1077-1088.
12. Kurnoskin AV. Structure of the epoxy chelate metal-containing matrices: Theoretical aspects. *J Appl Polym Sci* 1993; 48: 639-656.
13. Kurnoskin AV. Polymers based on epoxy oligomers and hardeners: Chelates of metals with aromatic and heterocyclic amines. *Ind Eng Chem Res* 1992; 31: 524 -529.
14. Lin KF, Wang WH. Imidazole and chromium acetylacetonate as additives for the cure and fracture-toughness of epoxy resins and their composites. *Polymer Composites* 1995; 16 (4): 269-275.
15. Lin KF, Shu WY, Wey TL. Organotransition-metal complexes as additives for epoxy resins: 1. Their effects on toughness and morphology of epoxy resins. *Polymer* 1993; 34(2): 277-288.

16. Lin KF, Shu WY, Wey TL. Organotransition-metal complexes as additives for epoxy resins: 2. Interaction with epoxy resins. *Polymer* 1993; 34(10): 2162-2168.
17. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing arsenic acrylate. *Polym Eng Sci* 1997; 37(1), 183-187.
18. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing chromium acrylate. *Angew Makromol Chemie* 1994; 219, 1-10.
19. Anand M, Srivastava AK. Synthesis of zinc-containing epoxy resin. *J Appl Polym Sci* 1994; 51(2), 203-211.
20. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing poly (copper acrylate). *J Macromol Sci, Pure Appl Chem* 1993; A30(suppl 5): 435-446.
21. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of new epoxy resins containing transition metals. *Polymer* 1993; 34(13): 2860-2864.
22. Parshall GW, Ittel SD. *Homogeneous catalysis*. New York: John Wiley & Sons, 1992.



9. output ที่ได้

ขณะนี้ มีผลงานวิจัยที่กำลังรอการตีพิมพ์ในวารสาร European Polymer Journal จำนวน 2 เรื่อง (manuscript และเอกสารการ accept ผลงานวิจัยอยู่ในภาคผนวก) คือ

1. Chantarasiri N, Tuntulani T, Tongraung P, Wannarong W and Seangprasertkit-Magee R. New Metal-containing Epoxy Polymers from Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Tetradentate Schiff Base Metal Complexes. *Eur Polym J* accepted.
2. Chantarasiri N, Tuntulani T and Chanma N. Application of Hexadentate Schiff Base Metal Complexes as Crosslinking Agents for Diglycidyl Ether of Bisphenol A. *Eur Polym J* accepted.



10. ภาคผนวก

manuscript และเอกสารการ accept ผลงานวิจัย 2 เรื่อง คือ

manuscript #1. New Metal-containing Epoxy Polymers from Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Tetradentate Schiff Base Metal Complexes

manuscript #2. Application of Hexadentate Schiff Base Metal Complexes as Crosslinking Agents for Diglycidyl Ether of Bisphenol A



EUROPEAN POLYMER JOURNAL

Founder Editors
Professor J C Bevington University of Lancaster
Professor M Stacey University of Birmingham

Published by Pergamon

An imprint of Elsevier Science Ltd.

Editor-in-Chief
Professor J V Dawkins
Loughborough University
Chemistry Department
Loughborough
Leics LE11 3TU
England
Fax: +44 (0) 1509 223925
E-mail E.PolymerJ@lboro.ac.uk

April 28, 1999

Ref: 016/99

Professor N. Chantarasiri,
Department of Chemistry,
Faculty of Science,
Chulalongkorn University,
Bangkok 10330,
THAILAND.

Dear Professor Chantarasiri,

I write to follow up my email dated 14 April 1999 concerning your revised manuscript entitled:

"New Metal-Containing Epoxy Polymers from Diglycidyl Ether of Bisphenol A and Tetradentate Schiff Base Metal Complexes"

I am pleased to report that this paper is accepted for publication.

Manuscripts, diagrams etc. and proofs are kept in the Editorial Office for a period of 18 months after the above acceptance date. On request we are prepared to return these papers to the author(s) at the end of this period. Thereafter, this material will be destroyed.

Thank you for this contribution to European Polymer Journal.

Yours sincerely,



Professor J.V. Dawkins

NEW METAL-CONTAINING EPOXY POLYMERS FROM
DIGLYCIDYL ETHER OF BISPHENOL A AND
TETRADENTATE SCHIFF BASE METAL COMPLEXES



NUANPHUN CHANTARASIRI,* THAWATCHAI TUNTULANI,
PAN TONGRAUNG and RATANA SEANGPRASERTKIT-MAGEE
Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University,
Bangkok 10330 Thailand

Fax: 662-254-1309; email: nuanphun.c@chula.ac.th

WALEE WANNARONG

Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Bangkok 10330 Thailand

*To whom all correspondence should be addressed

ABSTRACT

New epoxy polymers containing copper, cobalt and nickel ions have been prepared by curing diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with the Schiff base complexes of these metal ions. The Schiff base ligand was prepared from 2,4-dihydroxybenzaldehyde and 1,3-diaminopropane. Characterization of the metal complexes were carried out using infrared spectroscopy and elemental analysis. Tetrabutylammonium hydroxide was the most suitable catalyst for curing reaction. The introduction of metal ions, especially the copper ion, into the polymer matrices gave polymers with good thermal stability and mechanical properties such as tensile strength. The copper-containing epoxy polymer obtained at a mole ratio of copper complex : DGEBA = 1:12 showed a 2.1% weight loss after heating at 250°C for 48 hr and had a tensile strength of 69 N/mm², which is comparable to the epoxy-anhydride system.

INTRODUCTION

One of the major synthetic efforts is in the field of heat-resistant epoxy polymers. The need for such polymers is their potential use as materials for aircraft, spacecraft, automotive and electronic components. Incorporation of transition metals into polymer chains offers a possibility to access new useful heat-resistant polymers. To date, the methods to prepare metal-containing epoxy polymers are the use of metal chelates as the curing agents[1-9], use of organotransition-metal complexes as additives[10-12] and synthesis of epoxy resins containing transition metal ions[13-17]. It has been found that the metal-containing epoxy polymers possess high strength and thermal

stability and can be used for industrial production of one-plate glass-reinforced plastic springs for large-loaded motor vehicles[18].

The tetradentate Schiff base metal complexes are one of the most well known complexes since the ligands can be easily synthesized. These metal complexes are stable and have many applications such as catalysis and as O₂-storage devices[19]. The manganese-salen complex bearing a chiral tetradentate ligands is a catalyst for enantioselective oxidation of olefins. The so called cobalt salen or Salcomine is a very efficient catalyst for oxidation of phenols. Cobalt salen is known to form a stable O₂ complex in the solid state which can lose O₂ upon heating and were used in oxygen storage devices for submarines during World War II. Nevertheless, there has been no report regarding its application as an epoxy curing agent.

It is, thus, of interest to prepare a polymer through a curing reaction of DGEBA with new tetradentate Schiff base metal complexes. Since their structures are similar to bisphenol A in that they contain two phenol groups, they are expected to undergo similar reactions to yield metal-containing polymers with good properties and good thermal stability. The present work investigates the synthesis and properties of new metal-containing epoxy polymers by curing DGEBA with tetradentate Schiff base metal complexes. The hydroxyl groups in the metal complexes are expected to undergo a reaction with DGEBA to yield epoxy polymers.

EXPERIMENTAL

Materials

All chemicals were obtained from Baker, Fluka and Merck and were used as received. Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), D.E.R. 330 from Fluka, with epoxy equivalent of 185 was used as epoxy oligomer.

Analytical Methods

The IR spectra were recorded on a Nicolet Impact 410 FTIR spectrophotometer. Matrix-assisted laser desorption ionization-time of flight (MALDI-TOF) mass spectra were obtained on a Bruker Biflex mass spectrometer by using α -cyanocinnamic acid as the matrix. Elemental analyses were carried out using a Perkin Elmer Analyzer 2400 CHN. Metal analyses were performed at Service Central d'Analyse, Vernaison, France.

The thermal properties of the metal complexes and epoxy polymers were investigated with Netzch and Perkin Elmer differential scanning calorimeters (DSC 200 and DSC 7), Netzch dynamic mechanical analyzer (DMA 240), and Netzch simultaneous thermal analyzer (STA 409 C). Tensile testing was performed on an Instron model 4301 following ASTM D638.

Synthesis

Preparation of the copper complex (CuL)

Tetradentate Schiff base ligand, L, was prepared by modification of the method reported in the literature[20]. A methanolic solution (10 ml) of 1,3-diaminopropane (0.5 ml, 10.64 mmol) was added dropwise to a methanolic

solution (100 ml) of 2,4-dihydroxybenzaldehyde (2.94 g, 21.28 mmol) at 0°C, and the mixture was stirred for 20 minutes. The color of the mixture gradually changed to yellow. An aqueous solution (40 ml) of copper (II) acetate monohydrate (2.13 g, 10.64 mmol) was then added dropwise at 0°C, and the mixture was stirred for 20 minutes. Upon adding a solution of 2N sodium hydroxide, the metal complex precipitated and was subsequently isolated by filtration and dried under vacuum. The copper complex was obtained as green solid (3.87 g, 87%) by recrystallization from hot methanol. IR (KBr, cm^{-1}) 3494, 3050, 2900, 1611, 1600, 1500, 1450, 1227, 990, 884; MALDI-TOF MS (m/z) 375 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Anal. calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 49.57; H 4.89, N 6.80; Cu 15.53; found C 48.74; H 4.63; N 6.34; Cu 15.84.

Preparation of the cobalt complex (CoL)

The cobalt complex was synthesized using the same procedure described previously employing cobalt (II) acetate tetrahydrate. The cobalt complex was obtained as brown solid (3.73 g, 85%). IR (KBr, cm^{-1}) 3494, 3100, 2900, 1617, 1600, 1500, 1450, 1233, 985, 845; MALDI-TOF MS (m/z) 371 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$); Anal. calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 46.06; H 5.25, N 6.55; Co 13.29; found C 46.75; H 5.46; N 6.32; Co 12.09.

Preparation of the nickel complex (NiL)

The nickel complex was synthesized in the same manner as CuL and CoL using nickel (II) acetate tetrahydrate. The nickel complex was obtained as green solid (3.95 g, 90%). IR (KBr, cm^{-1}) 3467, 3100, 2900, 1615, 1600, 1500, 1450, 1234, 990, 844; MALDI-TOF MS (m/z) 371 ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ni}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot$

2H₂O); Anal. calcd. for C₁₇H₁₆N₂O₄Ni.2H₂O: C 50.16; H 4.95, N 6.88; Ni 14.42; found C 50.19; H 4.80; N 6.65; Ni 13.45.

Preparation of metal-containing epoxy polymers

Typically, a mixture of DGEBA, a metal complex and tetrabutylammonium hydroxide (Bu₄NOH) was degassed under vacuum then cast into a mold and cured by heating in a hot air oven. The completeness of curing was confirmed by the disappearance of the characteristic band of the epoxide groups of DGEBA at 917 cm⁻¹ in the IR spectrum. Table 1 shows the time and temperature taken to complete the reaction with respect to ratio of curing agent : DGEBA at 1:6. A comparative polymer was prepared by curing DGEBA with maleic anhydride in the presence of benzyldimethylaniline[21, 22].

Table 1 Curing Time and temperature of DGEBA with metal complexes
at a ratio of metal complex : DGEBA = 1:6

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of the metal complexes

It has been known that tetradentate Schiff base ligands can be synthesized by condensation reactions of primary amines and carbonyl compounds. The reaction proceeds with high yield to produce an imine or a Schiff base compound. In this study, the tetradentate Schiff base ligand was synthesized from the reaction between 2,4-dihydroxybenzaldehyde and 1,3-diaminopropane. The reaction involved an attack of amino group at the

carbonyl carbon of aldehyde followed by loss of water to give the tetradentate Schiff base ligand. The ligand, however, decomposed when isolation from the mixture was attempted. The metal complexes were thus prepared by adding metal acetates to the ligand solutions directly (Scheme 1).

Scheme 1 Synthesis of Schiff base metal complexes

IR and MALDI-TOF MS results agreed with the proposed structures of tetradentate Schiff base metal complexes. The IR spectrum of the CuL complex showed an absorption band of OH stretching at 3494 cm^{-1} and bands of C=N stretching at 1611 cm^{-1} . The bands at 990 and 844 cm^{-1} are correspond to the characteristic absorption peak of the aromatic bending of 1,2,4-trisubstituted benzene. CoL and NiL complexes gave similar IR absorption bands as the CuL complex. MALDI-TOF MS of all complexes showed peaks due to the molecular mass of the complexes. Elemental analyses of the complexes indicate that all complexes exist in monomer forms and contain water molecules in their structures.

Preparation of metal-containing epoxy polymers

DGEBA can be cured using a variety of phenolic compounds such as bisphenol A and 2,7-dihydroxynaphthalene to obtain epoxy polymers[21, 22]. Therefore, the tetradentate Schiff base metal complexes, which also contain phenolic groups in their molecules, were then applied as curing agents for DGEBA.

The curing of DGEBA with the metal complexes was studied using differential scanning calorimetry (DSC). The DSC experiment was performed by heating the mixture of metal complexes and DGEBA at the mole ratio of 1:6 in a DSC cell using an aluminum pan in air. The temperature range employed was 25 to 350°C at a heating rate of 20°C/min. All thermograms exhibit exothermic peaks which indicate curing. CuL and CoL gave the curing peaks in the range of 170-230°C and 160-250°C, respectively followed by the decomposition of material with the peak maxima at 200°C and 185°C, respectively. The curing peaks of NiL appears in the range of 200-280°C with the peak maximum at 255°C. Isothermal DSC curing of DGEBA with CuL and CoL at the mole ratio 1: 6 was done at 200°C and the reaction took 13 and 12 minutes to complete, respectively. Isothermal curing of DGEBA with NiL complexes was done at 250°C and the time taken for the reaction to be completed was 7 minutes.

The curing mechanism of DGEBA with the metal complexes is proposed to involve a ring opening of the epoxy group of DGEBA by the hydroxyl groups of the complex to give a secondary alcohol, which can then open another epoxy group. This is consistent with the disappearance of the IR band at 917 cm⁻¹ due to epoxide groups in DGEBA. These reactions occurs repeatedly to produce the crosslinked metal-containing epoxy polymers as shown in Scheme 2.

Scheme 2 Proposed curing mechanism of DGEBA with the metal complexes

Effect of catalyst

It is of interest to compare the curing condition before and after using catalyst. The catalyzed reaction was expected to give the curing condition at a lower temperature. Curing reaction of DGEBA using phenolic compounds is normally accelerated using various catalysts such as sodium hydroxide, dimethylaniline and benzyltrimethylammonium hydroxide[21, 22].

When sodium hydroxide were used as a catalyst in curing of DGEBA with the metal complexes, little difference between the curing temperatures of the catalyzed and uncatalyzed reactions was observed. Dimethylaniline and benzyltrimethylammonium hydroxide gave complex exothermic curing peaks in DSC thermograms. Tetrabutylammonium hydroxide (Bu_4NOH) was the most suitable catalyst since it lowers the curing temperature and gives good DSC exothermic curing peaks. Curing parameters with different metal complexes with variable amounts of Bu_4NOH are collected in Table 2.

Table 2 Parameters of curing of DGEBA with curing agents at a mole ratio of curing agent : DGEBA = 1:6 and using Bu_4NOH as a catalyst

An example could be seen in the case of CuL : DGEBA : Bu_4NOH mixture at the ratios of 1 : 6 : 0 and 1 : 6 : 0.2. The use of Bu_4NOH decreased both T_b (temperature at the beginning of the reaction of DGEBA with curing agent) and T_{max} (temperature at the peak maximum) from 170 to 121°C and 200 to 148°C, respectively. Isothermal curing with CuL at 200°C showed T_c (curing time to achieve 100% conversion) of 13 minutes while curing condition using CuL in the presence of Bu_4NOH was finished in 12 minutes at 130°C.

Increase of Bu_4NOH amount also resulted in the decrease of T_b , T_{max} and T_c . Curing parameters of DGEBA using CoL and NiL showed the similar trend as in the case of CuL . Therefore, Bu_4NOH was chosen as a catalyst of choice for the preparation of metal-containing epoxy polymers.

Properties of metal-containing epoxy polymers

We have also prepared polymer samples for further investigation of their thermal properties. The mole ratios between metal complexes : DGEBA employed were 1:12, 1:10, 1:8, 1:6 and 1:4 to investigate the effect of the amount of metal complexes on the polymer properties. Without the use of Bu_4NOH , epoxy polymers at the mole ratios of 1:12, 1:10, 1:8 were not prepared since they required long curing times at high temperature. Thermal properties of the metal-containing epoxy polymers were studied by DMA and weight loss measurement.

Glass transition temperature

The glass transition temperature (T_g) was obtained from the DMA thermogram by observing the maximum value of the loss modulus. In the absence of Bu_4NOH , increasing the amount of the metal complexes resulted in higher T_g . When the catalyst was used, higher T_g were obtained with the same amount of curing agent. For example, T_g of the copper-containing polymer at the mole ratio of CuL : DGEBA = 1:6 increased from 78 to 153°C. T_g of the epoxy polymers obtained from various formulations of metal complex : DGEBA are shown in Table 3.

Thermal stability

Thermal stability of metal-containing polymers was determined by weight loss measurement upon heating polymers in a hot air oven at 250°C for 48 h. The weight loss data are shown in Table 4. In comparison to the known thermally stable epoxy polymer, copper-containing polymers obtained at mole ratios of CuL : DGEBA = 1:12, 1:10 and 1:8 possessed comparable thermal stability to the DGEBA-maleic anhydride system.

Table 3 T_g of the metal-containing epoxy polymers obtained from various mole ratios of curing agents : DGEBA

Table 4 Thermal stability of metal-containing polymers determined by weight loss measurement at 250°C for 48 h

Mechanical Property

Tensile testing was done on the metal-containing polymers obtained from metal complex : DGEBA at mole ratios 1:12, 1:10, 1:8 and 1:6 and Bu_4NOH was employed as a catalyst since these polymers showed good thermal stability. Their tensile strength values are shown in Table 5. The highest tensile strength was obtained at the mole ratio of CuL : DGEBA = 1:12, which was comparable to the epoxy-maleic anhydride system. Increasing the amount of CuL in the formulation resulted in a decrease of tensile strength since the mixture before curing became more viscous and the curing was catalyzed by Bu_2NOH . Therefore, the polymerization was difficult to control.

When CoL and NiL were employed at the ratio of 1:12, low tensile strength values were obtained since both metal complexes were less reactive

towards the polymerization than CuL and therefore the curing was incomplete. The optimum ratio that yielded good tensile strength was 1:10. Further increase of the metal complex : DGEBA ratio caused a decrease in tensile strength due to the same explanation as in the case of CuL.

Table 5 Tensile strength of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of curing agent : DGEBA and Bu₄NOH was used as a catalyst

CONCLUSIONS

New epoxy polymers containing transition metals were prepared by curing of DGEBA with tetradentate Schiff base metal complexes. The curing can be accelerated by tetrabutylammonium hydroxide. Introduction of Schiff base metal complexes into the polymer matrix results in good thermal stability and tensile strength, especially in the case of the copper-containing epoxy polymer, which is comparable to the known epoxy-anhydride system.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Thailand Research Fund for financial support of this work. Metal analyses by Service Central d'Analyse, Vernaison, France and MALDI-TOF MS results from the Institute of Biotechnology and Genetic Engineering, Chulalongkorn University are acknowledged. The authors also thank Dr. Roderick W. Bates for general discussion.

REFERENCES

1. Kurnoskin AV. Metal-containing epoxy polymers. In: Cheremisinoff NP, Cheremisinoff PN, editor. Handbook of applied polymer processing technology. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. p. 703-765.
2. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy-chelate polymers: Analytical review. JMS Rev Macromol Chem Phys 1996; C36(3): 457-599.
3. Kurnoskin AV. Thermal oxidative destruction of epoxy polymers. JMS Rev Macromol Chem Phys 1995; C35(3): 419-494.
4. Kurnoskin AV. Epoxy polymer modification with metals. Polymer Composites 1993; 14(6): 481-490.
5. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy chelate polymers: 1. Synthesis and properties. Polymer 1993; 34(5):1060-1067.
6. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy chelate polymers: 2. Influence of structural fragments on properties. Polymer 1993; 34(5): 1068-1076.
7. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy chelate polymers: 3. Influence of structural fragments on the properties of similar matrices. Polymer 1993; 34(5): 1077-1088.
8. Kurnoskin AV. Structure of the epoxy chelate metal-containing matrices: Theoretical aspects. J Appl Polym Sci 1993; 48: 639-656.
9. Kurnoskin AV. Polymers based on epoxy oligomers and hardeners: Chelates of metals with aromatic and heterocyclic amines. Ind Eng Chem Res 1992; 31: 524 -529.
10. Lin KF, Wang WH. Imidazole and chromium acetylacetonate as additives for the cure and fracture-toughness of epoxy resins and their composites. Polymer Composites 1995; 16(4): 269-275.

11. Lin KF, Shu WY, Wey TL. Organotransition-metal complexes as additives for epoxy resins: 1. Their effects on toughness and morphology of epoxy resins. *Polymer* 1993; 34(2): 277-288.
12. Lin KF, Shu WY, Wey TL. Organotransition-metal complexes as additives for epoxy resins: 2. Interaction with epoxy resins. *Polymer* 1993; 34(10): 2162-2168.
13. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing arsenic acrylate. *Polym Eng Sci* 1997; 37(1), 183-187.
14. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing chromium acrylate. *Angew Makromol Chemie* 1994; 219, 1-10.
15. Anand M, Srivastava AK. Synthesis of zinc-containing epoxy resin. *J Appl Polym Sci* 1994; 51(2), 203-211.
16. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing poly(copper acrylate). *J Macromol Sci, Pure Appl Chem* 1993; A30 (suppl 5): 435-446.
17. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of new epoxy resins containing transition metals. *Polymer* 1993; 34(13): 2860-2864.
18. Kurnoskin AV, Kanovitch MZ, Ilyin VM, Gusev LL, Bekeshko VV. Application of epoxychelate composites in automobile industry. *Inf Bull Khim Prom SEV* 1990b; 6: 25-29.
19. Parshall GW, Ittel SD. *Homogeneous Catalysis*. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 155, 177, 239.
20. Böttcher A, Elias H, Jager EG, Langfelderova H, Mazur M, Müller L, Paulas H, Pelikan P, Rudolph M, Valko M. Comparative study on the coordination chemistry of cobalt(II), nickel(II), and copper(II) with derivatives

of salen and tetrahydro-salen: Metal catalyzed oxidative dehydrogenation of the C-N bond in coordinated tetrahydro-salen. *Inorg. Chem.* 1993; 32: 4131-4138.

21. Lee H, Naville K. *Handbook of Epoxy Resins*. New York: McGraw-Hill, 1967. p. 5-16, 11-13, 12-8.

22. May CA. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988. p. 481, 526.



LIST OF SCHEMES AND TABLES

Scheme 1 Synthesis of Schiff base metal complexes ($M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)

Scheme 2 Proposed curing mechanism of DGEBA with the metal complexes ($M = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) at a ratio of 1 : 6 : 0.2

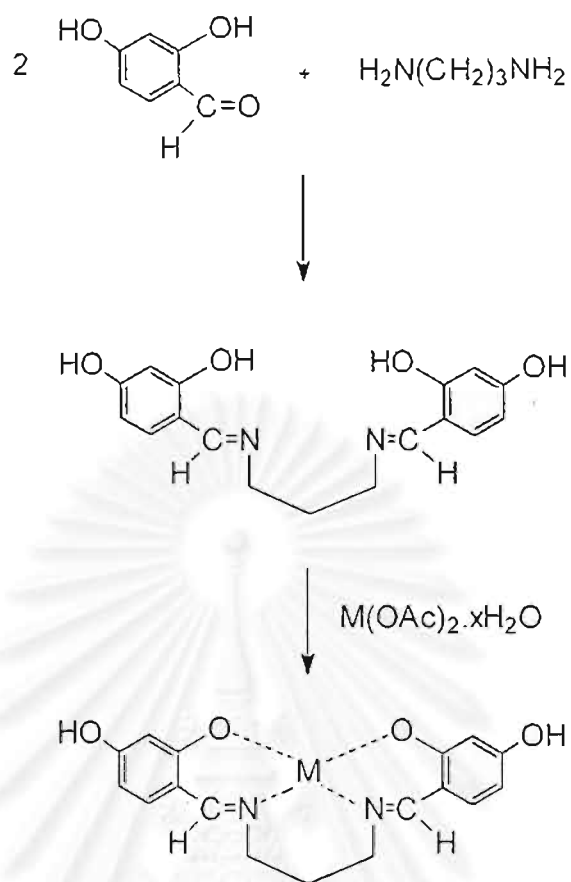
Table 1 Curing Time and temperature of DGEBA with metal complexes at a ratio of metal complex : DGEBA = 1:6

Table 2 Parameters of curing of DGEBA with curing agents at a mole ratio of curing agent : DGEBA = 1:6 and using Bu_4NOH as a catalyst

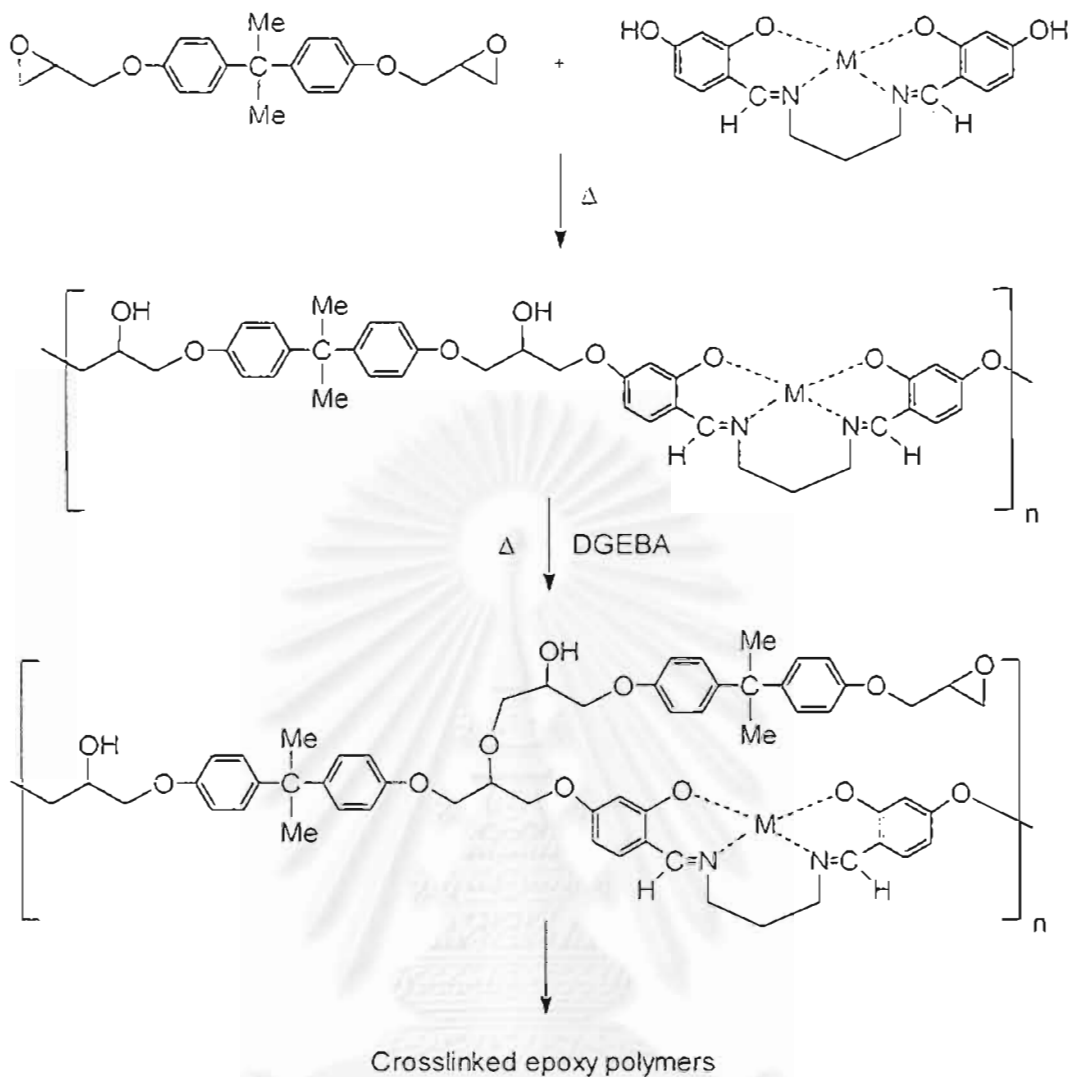
Table 3 T_g of the metal-containing epoxy polymers obtained from various mole ratios of curing agents : DGEBA

Table 4 Thermal stability of metal-containing polymers determined by weight loss measurement at 250°C for 48 h

Table 5 Tensile strength of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of curing agent : DGEBA and Bu_4NOH was used as a catalyst



Scheme 1 Synthesis of Schiff base metal complexes ($M = Cu^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+})



Scheme 2 Proposed curing mechanism of DGEBA with the metal complexes

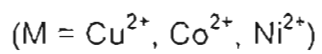


Table 1 Curing Time and temperature of DGEBA with metal complexes at a ratio of metal complex : DGEBA = 1:6

Metal complex	Curing conditions	
	Without catalyst	With Bu_4NOH^a
CuL	200°C/3 hr	150°C/4 hr
CoL	200°C/5 hr	160°C/4 hr
NiL	240°C/3 hr	155°C/4 hr

^a 20 mole% of the metal complex was employed



Table 2 Parameters of curing of DGEBA with curing agents at a mole ratio of curing agent : DGEBA = 1:6 and using Bu_4NOH as a catalyst

Curing agent	Curing parameters of DGEBA				
	Amount of Bu_4NOH^a	T_b ($^{\circ}\text{C}$) ^b	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) ^c	T_{end} ($^{\circ}\text{C}$) ^d	T_c (min) ^e
CuL	0	170	200	-	13 ^f
	10	136	157	207	15
	20	121	148	199	12
	40	112	138	200	3
CoL	0	160	185	-	12 ^f
	10	107	179	248	28
	20	100	163	243	23
	40	91	149	223	12
NiL	0	200	255	-	7 ^g
	10	140	167	245	16
	20	123	156	234	14
	40	107	139	220	6

^a amount in mole% of curing agent

^b temperature at the beginning of the reaction of DGEBA with curing agent

^c temperature at the peak maximum

^d temperature at the end of the reaction of DGEBA with curing agent

^e curing time to achieve 100% conversion (obtained from isothermal DSC experiment at 130°C)

^f T_c obtained at 200°C

^g T_c obtained at 250°C

Table 3 T_g of the metal-containing epoxy polymers obtained from various mole ratios of curing agents : DGEBA

Curing agent	Mole ratio of curing agent : DGEBA	T_g ($^{\circ}\text{C}$) ^a	
		Without Bu_4NOH	With Bu_4NOH^b
CuL	1:12	-	130
	1:10	-	138
	1:8	-	133
	1:6	78	153
	1:4	133	146
CoL	1:12	-	82
	1:10	-	92
	1:8	-	113
	1:6	102	130
	1:4	108	112
NiL	1:12	-	103
	1:10	-	121
	1:8	-	117
	1:6	95	115
	1:4	120	140
Maleic anhydride		143	

^a obtained from DMA thermogram by observing the maximum value of the loss modulus

^b 20 mole% of the curing agent was employed

Table 4 Thermal stability of metal-containing polymers determined by weight loss measurement at 250°C for 48 h

Curing agent	Mole ratio of curing agent : DGEBA	% Weight loss after heating at 250°C for 48 hours ^a	
		Without Bu ₄ NOH	With Bu ₄ NOH ^b
CuL	1:12	-	2.1
	1:10	-	1.9
	1:8	-	2.1
	1:6	3.2	3.0
	1:4	2.7	4.9
CoL	1:12	-	5.3
	1:10	-	3.3
	1:8	-	4.0
	1:6	2.8	5.1
	1:4	3.4	5.9
NiL	1:12	-	4.6
	1:10	-	3.0
	1:8	-	2.0
	1:6	2.7	3.3
	1:4	2.1	5.5
Maleic anhydride			4.0

^a sample size was 1.0 x 5.0 x 0.3 cm

^b 20 mole% of the curing agent was employed

Table 5 Tensile strength of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of curing agent : DGEBA and Bu_4NOH was used as a catalyst^a

Curing agent	Mole ratio of curing agent : DGEBA	Tensile strength (N/mm ²)
CuI	1:12	69
	1:10	60
	1:8	53
	1:6	41
CoI	1:12	44
	1:10	55
	1:8	43
	1:6	37
NiI	1:12	45
	1:10	59
	1:8	51
	1:6	40
Maleic anhydride	56	

^a 20 mole% of the curing agent was employed

EUROPEAN POLYMER JOURNAL

Founder Editors
Professor J C Bevington University of Lancaster
Professor M Stacey University of Birmingham

Published by Pergamon

An imprint of Elsevier Science Ltd.

Editor-in-Chief
Professor J V Dawkins
Loughborough University
Chemistry Department
Loughborough
Leics LE11 3TU
England
Fax: +44 (0) 1509 223925
E-mail E.PolymerJ@lboro.ac.uk

May 13, 1999

Ref: 122/99

Professor N. Chantarasiri,
Department of Chemistry,
Faculty of Science,
Chulalongkorn University,
Bangkok,
10330,
THAILAND.

Dear Professor Chantarasiri,

I write to follow up my email dated 21 April 1999 concerning your manuscript entitled:

"Application of Hexadentate Schiff Base Metal Complexes as Crosslinking Agents for Diglycidyl Ether of Bisphenol A"

I am pleased to report that this paper is accepted for publication.

Manuscripts, diagrams etc. and proofs are kept in the Editorial Office for a period of 18 months after the above acceptance date. On request we are prepared to return these papers to the author(s) at the end of this period. Thereafter, this material will be destroyed.

Thank you for this contribution to European Polymer Journal.

Could I request that you consider the request on the attached sheet and, if possible, let me have a disk at your earliest convenience.

Yours sincerely,



Professor J.V. Dawkins

Please quote the above reference number in any correspondence

Application of Hexadentate Schiff Base Metal Complexes as Crosslinking Agents for Diglycidyl Ether of Bisphenol A

Nuanphun Chantarasiri*, Thawatchai Tuntulani and Nantaya Chanina

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University,

Bangkok, 10330, Thailand



*Corresponding author. Fax: +662-254-1309. E-mail: nuanphun.c@chula.ac.th

ABSTRACT

Nickel and zinc hexadentate Schiff base metal complexes have been synthesized and characterized by IR, NMR, FAB MS and elemental analysis. Crosslinking of the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with these metal complexes gives Ni- and Zn-containing epoxy polymers. The crosslinking temperature could be lowered by using Bu_4NOH as a basic catalyst. The properties of the metal-containing epoxy polymers investigated were glass transition temperature, thermal stability and tensile strength. Ni- and Zn-containing epoxy polymers obtained from the mole ratio of metal complex: DGEBA: Bu_4NOH = 1:10:0.2 showed T_g at 110 and 151°C, respectively and tensile strength of 45 and 41 N/mm^2 , respectively. Both metal-containing epoxy polymers have good thermal stability. Upon heating at 250°C for 48 h, the weight loss of Ni- and Zn-containing epoxy polymers were 2.3 and 3.7%, respectively, which is comparable to the DGEBA/maleic anhydride system.

INTRODUCTION

The synthesis of metal-containing epoxy polymers leads to thermally stable materials with good mechanical properties and thus offers various potential applications. The ways to obtain such polymers are the use of metal complexes as additives[1-3], synthesis of metal-containing epoxy resins[4-8], and the use of metal-containing crosslinking agents[9]. The last approach has received attention in attempts to enhance the thermal stability of the epoxy polymers. Various metal complexes such as those of titanium, tin and aluminium can be used as

crosslinking agents for the epoxy oligomers. The crosslinking agents can also be derived from metal complexes with O-, N- or S-containing ligands. For example, the intracoordination salts such as salicylates and anthranilates and the aliphatic amines or the aromatic amines can form strong five- or six-membered chelate rings and are able to produce the metal-containing crosslinking agents with the required properties[10-14]. It was found that thermal stability of epoxy polymers can be improved by using these metal-containing crosslinking agents. Other good properties of the resulting epoxy polymers are high mechanical strength and high deflection temperature.

Schiff base metal complexes are among the well known complexes since they are stable and have many applications[15]. Our previous work reported the synthesis of metal-containing polymers from the crosslinking reaction of DGEBA with tetradentate Schiff base metal complexes of Cu, Co and Ni, and Bu_4NOH was employed as a catalyst[16]. The resulting polymers showed good thermal stability and good tensile strength. However, these metal complexes have poor solubility in most organic solvents. In this work, we reported the synthesis and characterization of hexadentate Schiff base metal complexes and their use as crosslinking agents for DGEBA to obtain metal-containing polymers. These metal complexes were chosen because of their good stability, good solubility in organic solvents, cheapness and availability of their starting materials. Such metal complexes contain two amine groups and therefore are expected to undergo the crosslinking reaction with DGEBA to yield metal-containing polymers with good thermal stability.



EXPERIMENTAL

Materials

All chemicals were obtained from Baker, Fluka and Merck and were used as received. Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), D.E.R. 330 with epoxy equivalent of 185 from Fluka, was used as epoxy oligomer.

Analytical Methods

The IR spectra were recorded on a Nicolet Impact 410 FTIR spectrophotometer. The NMR spectra were recorded in CDCl_3 solution on an ACF 200 Bruker instrument. Elemental analyses were carried out using a Perkin Elmer 2400 CHN Analyzer. FAB MS were obtained on a Finnigan MAT 90 mass spectrometer using glycerol as a matrix.

The crosslinking reaction of DGEBA with the metal complexes and thermal properties of the epoxy polymers were investigated with a Perkin Elmer DSC 7 differential scanning calorimeter and Netzch DMA 7 dynamic mechanical analyzer, respectively. Tensile testing was performed on an Instron model 4301 following ASTM D638.

Synthesis

Preparation of nickel complex (NiL)

A mixture of 2-hydroxybenzaldehyde (1.18 g, 9.66 mmol) and nickel (II) acetate tetrahydrate (1.03 g, 4.84 mmol) in methanol (15 ml) was prepared and then cooled to 0°C . A methanolic solution (10 ml) of triethylenetetramine (1.0 ml, 6.70 mmol) was added dropwise over a period of 20 minutes. This mixture was

then neutralized by adding a solution of 2N sodium hydroxide (5 ml) and stirring at room temperature for 1 hour. Upon standing at room temperature for 7 hours, NiL crystallized from the solution and was subsequently isolated by filtration and was dried under vacuum. The nickel complex was obtained as brown microcrystalline solid (1.77 g, 89% based on 2-hydroxybenzaldehyde). IR (KBr, cm^{-1}) 3640, 3300, 3000, 2960, 2800, 1638, 1601, 1448, 1250, 950, 850; FAB MS (m/z) 411.3 ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$); Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 51.65; H 6.46; N 12.05; found C 52.05; H 6.21; N 12.19.

Preparation of zinc complex (ZnL)

The zinc complex was synthesized in the same manner as NiL using zinc (II) acetate dihydrate. The zinc complex was obtained as yellow solid (1.99 g, 99% based on 2-hydroxybenzaldehyde). IR (KBr, cm^{-1}) 3646, 3300, 3000, 2800, 1645, 1600, 1448, 1200, 930, 870; ^1H NMR δ (CDCl_3 , ppm) 8.13 (2H, s, $\text{CH}=\text{N}$), 6.99-7.14 (4H, m, Ar-H), 6.67-6.71 (2H, m, Ar-H), 6.37-6.44 (2H, m, Ar-H), 4.05-4.29 (2H, m, CH_2), 3.21-3.48 (4H, m, CH_2), 2.73-2.92 (2H, m, CH_2), 2.35-2.61 (4H, m, CH_2); ^{13}C NMR δ (CDCl_3 , ppm) 172, 168, 135, 133, 124, 119, 112, 56, 47, 43; FAB MS (m/z) 417.3 ($\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$); Anal. calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}\cdot\text{H}_2\text{O}$: C 55.12; H 6.01, N 12.79, found C 54.65; H 6.59; N 12.79.

Preparation of metal-containing epoxy polymers

A mixture of DGEBA and a metal complex was degassed under vacuum until it was free of bubbles. Tetrabutylammonium hydroxide (Bu_4NOH) was then added and the mixture was degassed again. The mixture was cast into a metal

mould or a silicone mould and cured in a heated air oven at 140°C for 4 hours. The completeness of curing was confirmed by the disappearance of epoxide groups in DGEBA at 917 cm⁻¹ in the IR spectrum.

Two polymers, DGEBA/Diethylenetriamine and DGEBA/maleic anhydride systems, were prepared in order to compare their properties with the Ni- and Zn-containing epoxy polymers. These polymers were prepared using the conditions described in the literature[17, 18].

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of the metal complexes

It is known that hexadentate Schiff base ligands can be synthesized by condensation reactions of primary amines and carbonyl compounds. The reaction proceeds with high yield to produce an imine group or Schiff base compound. In 1956, Marvel prepared many hexadentate Schiff base metal complexes to study their thermal stability[19]. In our study, the hexadentate Schiff base ligand (L) was synthesized from the condensation reaction between 2-hydroxybenzaldehyde and triethylenetetramine. However, low yields were obtained if the ligand L was first isolated and then its methanolic solution was mixed with the metal acetate to cause the complex formation. Therefore, the complexes were synthesized by a one-pot reaction by adding triethylenetetramine to a mixture of 2-hydroxybenzaldehyde and metal acetates as shown in Scheme 1.

Scheme 1 Synthesis of hexadentate Schiff base metal complexes

Both NiL and ZnL are soluble in many organic solvents such as acetone, dichloromethane and methanol. The IR spectrum of NiL showed an important absorption band of CH=N stretching at 1638 cm^{-1} . The bands at 950 and 850 cm^{-1} correspond to the characteristic absorption peak of the aromatic bending of 1,2-disubstituted benzene. MS data gave m/z 411.3 which was M^+ for $C_{20}H_{24}N_4O_2Ni$.

The IR spectrum of ZnL showed absorption bands similar to those of NiL: imine stretching at 1645 cm^{-1} and aromatic C-H bending at 930 and 870 cm^{-1} . MS data showed m/e 417.3 corresponding to $C_{20}H_{24}N_4O_2Zn$. 1H and ^{13}C NMR data also support the proposed structure. The peaks at δ 8.33 and 168 are assigned to the imine proton and carbon, respectively. In comparison between the 1H NMR spectrum of ligand L[20] and ZnL, the imine protons shift from δ 8.33 to 8.13, aromatic protons also shift from δ 6.82-7.32 to 6.37-7.14. The CH_2 signals of L appeared as a multiplet at δ 2.41-2.65 (4H) and two triplets with $J = 6.8\text{ Hz}$ at δ 3.72 (4H) and 2.70 (4H), while ZnL showed four multiplet CH_2 signals at δ 4.05-4.29 (2H), 3.21-3.48 (4H), 2.73-2.92 (2H) and 2.35-2.61 (4H). The ^{13}C NMR signals of ZnL are similar to those of L.

Crosslinking reaction of DGEBA with hexadentate Schiff base metal complexes

The crosslinking reaction of DGEBA with NiL and ZnL to yield metal-containing epoxy polymers was studied using differential scanning calorimetry (DSC). The DSC experiment was performed by heating the mixture of

NiL:DGEBA and ZnL:DGEBA at the mole ratio of 1:6 in a DSC cell using an aluminum pan in air. The temperature range employed was 25-300°C at a heating rate of 20°C/min. The thermograms obtained from NiL:DGEBA and ZnL:DGEBA exhibited crosslinking peaks in the temperature range of 112-253 and 108-277°C, respectively with the peak maxima at 159 and 187°C, respectively.

The crosslinking mechanism is proposed to involve a complex dissociation. Since the metal complexes are hexadentate, the chelation between NH and metal should be broken to give a free NH which is available for the crosslinking reaction. This NH group then opens the epoxide group of DGEBA to give a secondary alcohol. Another NH of the metal complexes or an oxygen of the newly formed secondary alcohol can then attack the epoxy group of another DGEBA molecule. This is consistent with the complete disappearance of the characteristic band of epoxide groups in DGEBA at 917 cm⁻¹ in the IR spectrum after the crosslinking reaction is finished. The same reaction occurs repeatedly to produce the crosslinked metal-containing epoxy polymers (Scheme 2).

Scheme 2 Proposed crosslinking mechanism of DGEBA with the metal complexes

Effect of catalyst

Our previous work showed that Bu₄NOH is a good basic catalyst in the crosslinking of DGEBA with tetradentate Schiff base metal complexes and the optimum mole ratio of Bu₄NOH:metal complex was 0.2:1[16]. Therefore, Bu₄NOH was chosen as a catalyst in this work by using this ratio. The crosslinking

conditions could, again, be determined by the use of DSC. The thermograms obtained from NiL:DGEBA:Bu₄NOH and ZnL:DGEBA:Bu₄NOH at the ratio of 1:6:0.2 gave exothermic crosslinking peaks in the temperature range of 81-233 and 91-231°C, respectively with the peak maxima at 151 and 153°C, respectively. These are lower temperatures than in the crosslinking reaction without Bu₄NOH. Isothermal crosslinking behavior of NiL:DGEBA:Bu₄NOH and ZnL:DGEBA:Bu₄NOH at the ratio of 1:6:0.2 were investigated at 140°C. Crosslinking with NiL finished in 11 minutes and that of ZnL finished in 7 minutes. Therefore, a crosslinking temperature of 140°C was chosen and Bu₄NOH was used to prepare the metal-containing epoxy polymers for further investigation.

Properties of metal-containing epoxy polymers

In order to investigate the effect of the amount of metal complexes on the polymer properties, the metal-containing epoxy polymers were prepared at the mole ratios of metal complex:DGEBA = 1:14, 1:12, 1:10, 1:8 and 1:6. Bu₄NOH was used in the amount of 20 mole% of the metal complex. DMA and isothermal TGA were employed to study the thermal properties of Ni- and Zn-containing epoxy polymers. The glass transition temperature (T_g) was obtained from a DMA thermogram by observing the maximum value of the loss modulus. Table 1 shows T_g of the epoxy polymers obtained from variation of the mole ratios of the metal complex:DGEBA. In both cases of NiL and ZnL, it was found that the ratios 1:10, 1:8 and 1:6 yielded the polymers with high T_g . At the ratios of 1:14 and 1:12, low

T_g were obtained which might be due to the incomplete crosslinking reaction since less of the metal complexes were available.

The thermal stability of metal-containing polymers was determined using isothermal TGA by heating the polymer samples in a heated air oven at 250°C for 48 h and their weight losses were then measured (Table 2). In comparison between the use of metal complex crosslinking agents and the known curing agents, both Ni- and Zn-containing polymers possess comparable thermal stability to the polymers obtained from maleic anhydride crosslinking agent and much higher thermal stability than DGEBA cured with diethylenetriamine.

Mechanical Properties

The metal-containing polymers obtained from metal complex:DGEBA: Bu₄N⁺OH at mole ratios 1:10:0.2 and 1:8:0.2 were chosen for tensile testing since these polymers showed high T_g and good thermal stability. Ni- and Zn-containing polymers at both mole ratios have almost the same tensile strength value in the range of 41-44 N/mm² (Table 3), which is comparable to DGEBA/diethylenetriamine system.

CONCLUSIONS

Hexadentate Schiff base metal complexes were synthesized and characterized. These complexes can be used as crosslinking agents for DGEBA to afford Ni- and Zn-containing epoxy polymers. The crosslinking reaction can be accelerated by use of tetrabutylammonium hydroxide. The epoxy polymers have

good thermal properties compared to the known thermally stable DGEBA/maleic anhydride system.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Thailand Research Fund for financial support of this work. An access to FAB MS at the Chulabhorn Research Institute is acknowledged. The authors also thank Dr. Roderick W. Bates for general discussion.



REFERENCES

1. Lin KF, Wang WH. Imidazole and chromium acetylacetonate as additives for the cure and fracture-toughness of epoxy resins and their composites. *Polymer Composites* 1995; 16(4): 269-275.
2. Lin KF, Shu WY, Wey TL. Organotransition-metal complexes as additives for epoxy resins: 1. Their effects on toughness and morphology of epoxy resins. *Polymer* 1993; 34(2): 277-288.
3. Lin KF, Shu WY, Wey TL. Organotransition-metal complexes as additives for epoxy resins: 2. Interaction with epoxy resins. *Polymer* 1993; 34(10): 2162-2168.
4. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing arsenic acrylate. *Polym Engng Sci* 1997; 37(1): 183-187.
5. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing chromium acrylate. *Angew Makromol Chemie* 1994; 219, 1-10.
6. Anand M, Srivastava AK. Synthesis of zinc-containing epoxy resin. *J Appl Polym Sci* 1994; 51(2), 203-211.
7. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of epoxy resins containing poly(copper acrylate). *J Macromol Sci, Pure Appl Chem* 1993; A30 (suppl 5): 435-446.
8. Anand M, Srivastava AK. Synthesis and characterization of new epoxy resins containing transition metals. *Polymer* 1993; 34(13): 2860-2864.
9. For a review, see: Kurnoskin AV. Metal-containing epoxy polymers. In: Cheremisinoff NP and Cheremisinoff PN, editor. *Handbook of applied polymer processing technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1996. p. 726-742.

10. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy-chelate polymers: Analytical review. *JMS Rev Macromol Chem Phys* 1996; C36(3): 457-599.
11. Kurnoskin AV. Thermal oxidative destruction of epoxy polymers. *JMS Rev Macromol Chem Phys* 1995; C35(3): 419-494.
12. Kurnoskin AV. Epoxy polymer modification with metals. *Polymer Composites* 1993; 14(6): 481-490.
13. Kurnoskin AV. Metalliferous epoxy chelate polymers: I. Synthesis and properties. *Polymer* 1993; 34(5):1060-1067.
14. Kurnoskin AV. Polymers based on epoxy oligomers and hardeners: Chelates of metals with aromatic and heterocyclic amines. *Ind Eng Chem Res* 1992; 31: 524-529.
15. Parshall GW, Ittel SD. *Homogeneous Catalysis*. New York: John Wiley & Sons, 1992. p. 155, 177, 239.
16. Chantarasiri N, Tuntulani T, Tongraung R, Seangprasertkit-Magee R and Wannarong W. New metal-containing epoxy polymers from diglycidyl ether of bisphenol A and tetradentate Schiff base metal complexes. *Euro Polym Jnl*: in press.
17. Lee H, Naville K. *Handbook of epoxy resins*. New York: McGraw-Hill, 1967. p. 5-16, 11-13, 12-8.
18. May CA. *Epoxy resins: Chemistry and technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1988. p. 481, 516, 526.

19. Marvel CS, Aspey SA, Dudley EA. Quadridentate and sexadentate chelates. Some preliminary studies in their preparation and thermal stability. *J Am Chem Soc* 1956; 78: 4905-4909.

20. Ligand L was prepared by the following procedure: A cooled methanolic solution (10 ml) of triethylenetetramine (0.84 g, 5.65 mmol) was added dropwise to a solution of 2-hydroxybenzaldehyde (1.38 g, 11.28 mmol) in methanol (15 ml) at 0°C and stirred for 1 h. The yellow powder formed was then filtered and dried under vacuum. The ligand L was obtained as a yellow precipitate (1.71 g, 85% based on 2-hydroxybenzaldehyde). IR (KBr, cm^{-1}) 3462, 3200, 3000, 2800, 1639, 1608, 1400, 1285, 990, 860; ^1H NMR δ (CDCl_3 , ppm) 8.33 (2H, s, CH=N), 7.20-7.32 (4H, m, Ar-H), 6.94 (2H, d, $J = 7.4$ Hz, Ar-H), 6.86 (2H, t, $J = 7.4$ Hz, Ar-H), 3.72 (4H, t, $J = 6.8$ Hz, CH_2), 2.70 (4H, t, $J = 6.8$ Hz, CH_2), 2.41-2.65 (4H, m, CH_2); ^{13}C NMR δ (CDCl_3 , ppm) 168, 162, 132, 131, 118.5, 118, 117, 59, 58, 53.

LIST OF SCHEMES AND TABLES

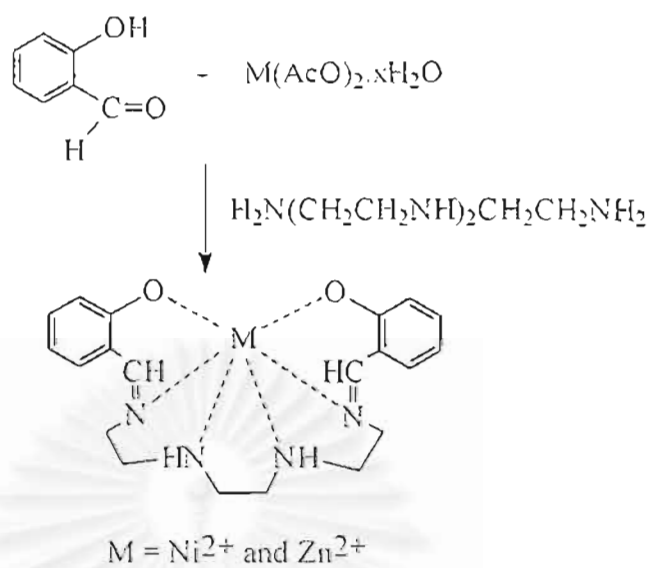
Scheme 1 Synthesis of hexadentate Schiff base metal complexes

Scheme 2 Proposed crosslinking mechanism of DGEBA with the metal complexes

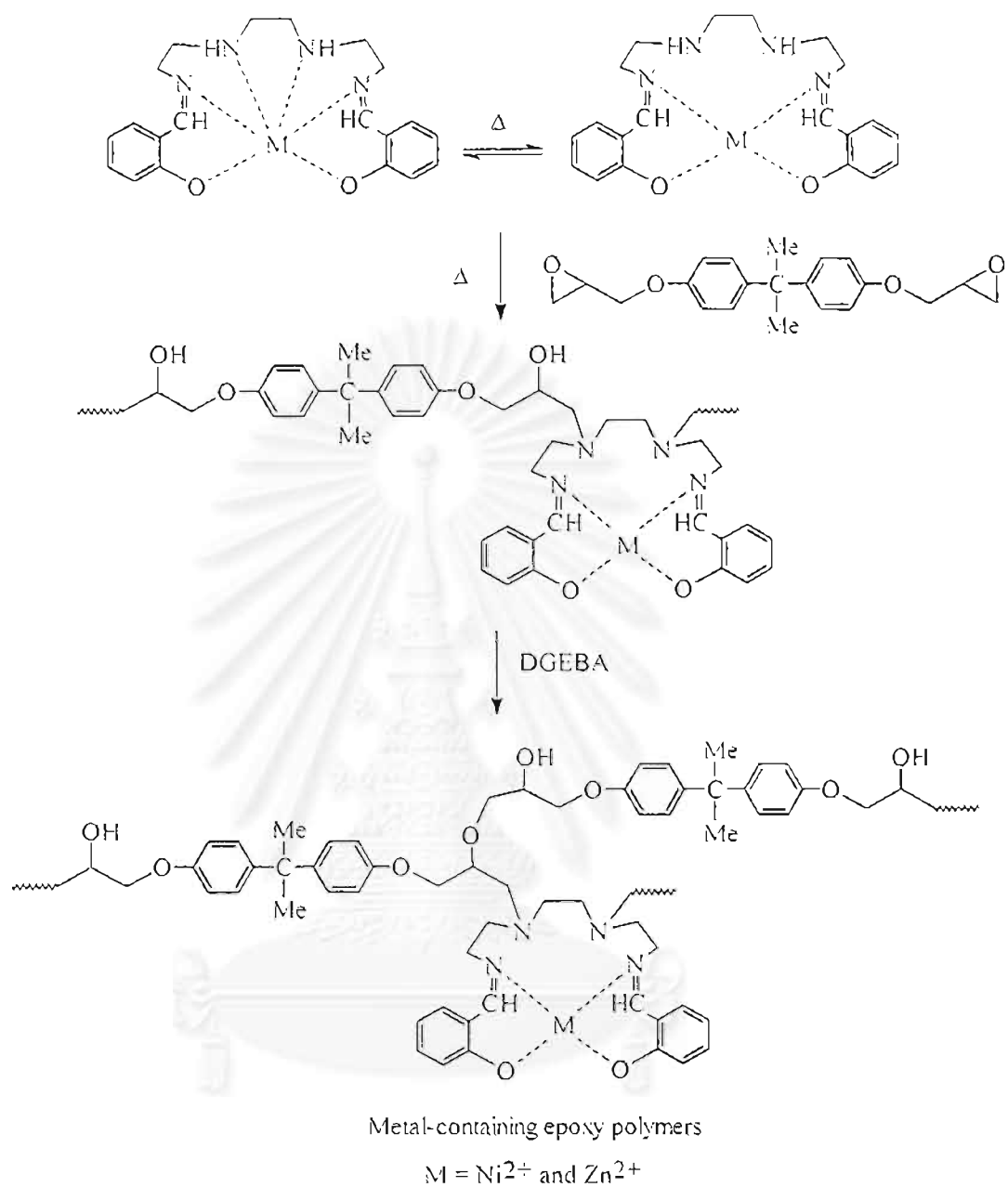
Table 1 T_g of the metal-containing epoxy polymers obtained from various mole ratios of crosslinking agent: DGEBA

Table 2 Thermal stability of metal-containing polymers determined by weight loss measurement at 250°C for 48 h in air (sample size 50 mm x 3 mm x 10 mm)

Table 3 Tensile strength of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of crosslinking agent:DGEBA



Scheme 1 Synthesis of hexadentate Schiff base metal complexes



Scheme 2 Proposed crosslinking mechanism of DGEBA with the metal complexes

Table 1 T_g of the metal-containing epoxy polymers obtained from various mole ratios of crosslinking agent:DGEBA

Crosslinking agent	Mole ratio of crosslinking agent : DGEBA	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
NiL	1:14	69
	1:12	102
	1:10	110
	1:8	121
	1:6	127
ZnL	1:14	120
	1:12	135
	1:10	151
	1:8	145
	1:6	144
Maleic anhydride	143	
Diethylenetriamine	96	

Table 2 Thermal stability of metal-containing polymers determined by weight loss measurement at 250°C for 48 h in air (sample size 50 mm x 3 mm x 10 mm)

Crosslinking agent	Mole ratio of crosslinking agent : DGEBA	% Weight loss after heating at 250°C for 48 hours
NiL	1:14	3.2
	1:12	2.7
	1:10	2.3
	1:8	2.7
	1:6	3.4
ZnL	1:14	4.0
	1:12	3.7
	1:10	3.7
	1:8	3.6
	1:6	4.1
Maleic anhydride		4.0
Diethylenetriamine		9.1% after 2 h

Table 3 Tensile strength of the epoxy polymers obtained from various mole ratios of crosslinking agent:DGEBA

Crosslinking agent	Mole ratio of crosslinking agent : DGEBA	Tensile strength (N/mm ²)
NiL	1:10	45
	1:8	44
ZnL	1:10	41
	1:8	42
Maleic anhydride	56	
Diethylenetriamine	44	

11. รายงานการเงินและสำเนาสมุดบัญชีเงินฝาก

จำนวนเงินที่ได้รับและเงินคงเหลือ

งวดที่ 1	ได้รับจาก สกว.	224,307.00	บาท
	ได้รับจากมหาวิทยาลัย	0	บาท
	อื่นๆ	0	บาท
	รวม	224,307.00	บาท
	รายจ่าย	224,281.57	บาท
	เหลือ	25.43	บาท
งวดที่ 2	ได้รับจาก สกว.	113,000.00	บาท
	ได้รับจากมหาวิทยาลัย	0	บาท
	อื่นๆ (ยกมาจากงวดก่อน)	25.43	บาท
	รวม	113,025.43	บาท
	รายจ่าย	113,019.25	บาท
	เหลือ	6.18	บาท
งวดที่ 3	ได้รับจาก สกว.	120,000.00	บาท
	ได้รับจากมหาวิทยาลัย	0	บาท
	อื่นๆ (ยกมาจากงวดก่อน)	6.18	บาท
	รวม	120,006.18	บาท
	รายจ่าย	115,296.84	บาท
	เหลือ	4709.34	บาท
งวดที่ 4	ได้รับจาก สกว.	52,000.00	บาท
	ได้รับจากมหาวิทยาลัย	0	บาท
	ยกมาจากงวดก่อน	4,709.34	บาท
	ดอกเบี้ย	801.46	บาท
	รวม	57,510.80	บาท
	รายจ่าย	58,000.00	บาท
เหลือ	0	บาท	

สัญญาเลขที่ BRG/13/2540
รายงานความก้าวหน้าของโครงการในรอบ 6 เดือน

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์อิพอกซีโพลีเมอร์ชนิดใหม่ที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ
ประเภทเตตระเดนเตดชิฟเบสเป็นส่วนประกอบ
ชื่อหัวหน้าโครงการ ผศ.ดร. นवलพรรณ จันทศิริ
รายงานในช่วงวันที่ 1 มกราคม 2542 ถึงวันที่ 30 มิถุนายน 2542

รายจ่ายประจำงวดปัจจุบัน

หมวด	รายจ่าย จากรายงาน ครั้งก่อน	รายจ่าย คราวนี้	รวมสะสม
1. ค่าตอบแทน	108,000	0	108,000
2. ค่าจ้าง	54,000	18,000	72,000
3. ค่าวัสดุ	167,729.16	0	167,729.16
4. ค่าใช้สอยและอื่นๆ	58,561.50	10,000.00	68,561.50
5. ค่าเดินทางในประเทศ	0	0	0
6. ค่าเดินทางต่างประเทศ	0	30,000	30,000
7. ค่าครุภัณฑ์	64,307.00	0	64,307.00
รวม	452,597.66	58,000.00	510,597.66

รายละเอียดงบประมาณ สกว.

สัญญาเลขที่ BRG /13/2540

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ฮีพอกซีโพลีเมอร์ที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ
ประเภทเตตระเดนเตดชิฟเบสเป็นส่วนประกอบ

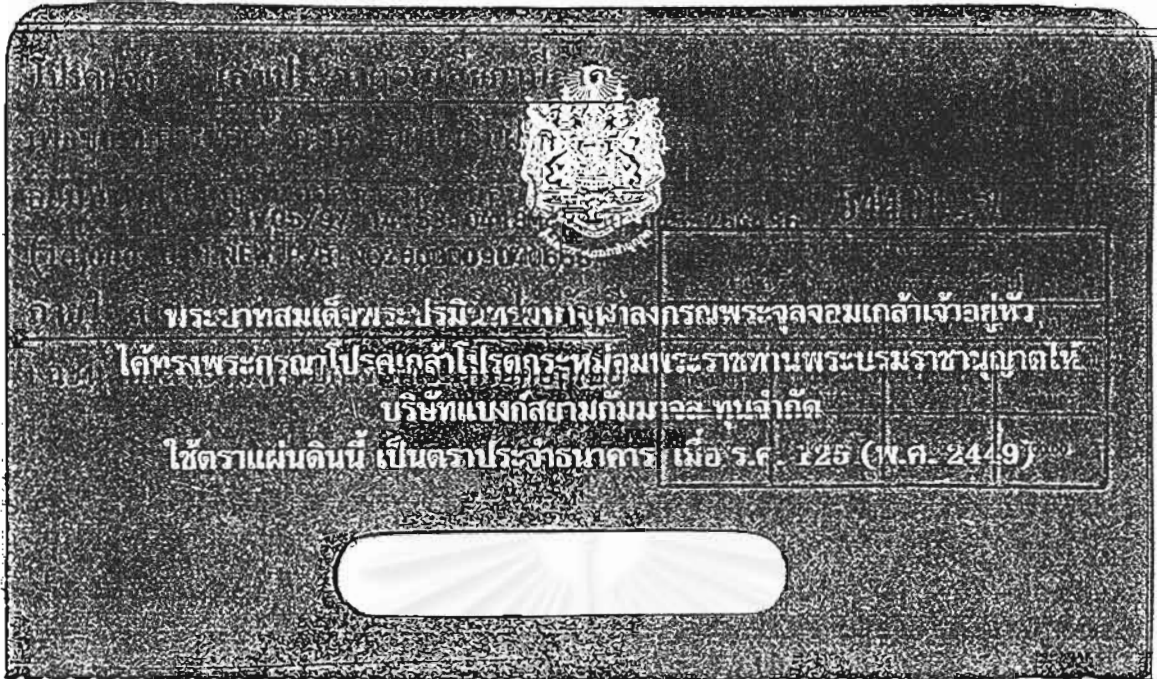
หัวหน้าโครงการ ผศ.ดร. นवलพรรณ จันทศิริ

รายจ่ายประจำงวดปัจจุบัน ปีที่ 2 งวดที่ 4 (1 มกราคม 2542 - 30 มิถุนายน 2542)

	จำนวนเงิน	
1. หมวดค่าตอบแทน	0	
2. หมวดค่าจ้าง (18,000)		
ผู้ช่วยวิจัย (3,000 บาท x 6 เดือน)	18,000	
รวมหมวดค่าจ้าง	18,000	
3. หมวดค่าวัสดุ (12,000)		
โอนเป็นค่าใช้จ่ายในหมวดค่าเดินทางต่างประเทศ	-12,000	
รวมหมวดค่าวัสดุ	0	
4. หมวดค่าใช้สอย (22,000)		
ค่าตอบแทนผู้ edit งานวิจัย	4,000	
โอนเป็นค่าใช้จ่ายในหมวดค่าเดินทางต่างประเทศ	-18,000	
ค่าวิเคราะห์ตัวอย่าง		
หน่วยงาน	เลขที่ใบเสร็จ	
มหิดล	1/958	5,000
มหิดล	61/828	600
จุฬาฯ	17/90	400
รวมหมวดค่าใช้สอย		10,000

6. หมวดค่าเดินทางต่างประเทศ (30,000)	
ค่าเดินทางไป-กลับ	9,800
ค่าลงทะเบียน (US\$250)	9,250
ค่าที่พักและเบี้ยเลี้ยงสำหรับวันที่มีการพักแรม (3,100 บาท/วัน x 3 วัน)	9,300
ค่าเบี้ยเลี้ยงสำหรับวันที่มิได้พักแรม (1,650 บาท/วัน x 1 วัน)	1,650
รวมหมวดค่าเดินทางต่างประเทศ	30,000
รวมงบประมาณโครงการ	58,000





ชื่อบัญชี 54436-7 EPOXY POLYMER
NAME

ธนาคารไทยพาณิชย์ จำกัด (มหาชน)
THE SIAM COMMERCIAL BANK PUBLIC COMPANY LIMITED
สาขาเขตภาคกลาง

บัญชีเงินฝากออมทรัพย์
SAVINGS ACCOUNT

เลขที่บัญชี 045-2 54436-7
ACCOUNT NO.


Signatures

ฝาก - ออม
บัญชีเงินฝากออมทรัพย์ สาขาเขตภาคกลาง On-Line

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



วันที่ DATE	รายการ TRANS CODE	ถอน WITHDRAWAL	ฝาก DEPOSIT	คงเหลือ BALANCE	หน่วยเงิน UNIT	ผู้ทำรายการ SIGNATURE
21/05/97	CDN		*****500.00	*****500.00	0418	1
	INT	*****2.50				2
30/05/97	TAX	*****0.00	*****502.80	0000A		3
15/07/97	QDN	****160,000.00	****160,502.80	0409C		4
25/07/97	XWD	****160,000.00	*****502.80	0414C		5
29/07/97	QDN	****64,807.00	****64,809.80	0418D		6
25/08/97	XWD	****64,807.00	*****502.80	0411C		7
24/12/97	QDN	****113,000.00	****113,502.80	0409C		8
	INT	*****602.29				9
31/12/97	TAX	*****0.00	****114,105.09	0000A		10
07/01/98	XWD	****113,000.00	*****1,105.09	0414C		11
	INT	*****120.26				12
30/06/98	TAX	*****0.00	*****1,225.35	0000A		13
21/07/98	QDN	****120,000.00	****121,225.25	0418D		14
24/07/98	XWD	****120,000.00	*****1,225.35	0044C		15
	INT	*****78.91				16
31/12/98	TAX	*****0.00	*****1,304.26	0000A		17
19/01/99	QDN	****52,000.00	****53,304.26	0415C		18
29/01/99	XWD	****52,000.00	*****1,304.26	0413D		19
	INT					20
						21
						22

รหัสรายการ

CDP, CDN	ฝากเงินสด	XWD, XWN	ถอนเงินโอน
ODP, QDN	ฝากด้วยเช็ค	COR	รายการอื่น
XCP, XCN	ฝากเงินโอน	ATC	เช็ค
ODP, QDN	ฝากด้วยเช็คธนาคาร	INT	ดอกเบี้ย
CWD, CWN	ถอนเงินสด	TAX	ภาษี



1