



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียทนความร้อน

จากสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ

ประเภทไฮดรอกซีซาลิไซลิก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
โดย

นवलพรรณ จันทร์ศิริ

พฤศจิกายน 2549

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ทุนวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย

เรื่อง

การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียทนความร้อนจากสารประกอบเชิงซ้อน

ของโลหะประเภทไฮดรอกซีซัลไฟไตรเอ็น

(Synthesis of Thermally Stable Polyurethane-ureas from

Hydroxysaltrien Metal Complexes)

สถาบันวิทยบริการ

โดย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รศ. ดร. นवलพรรณ จันทร์ศิริ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พฤศจิกายน 2549

## กิติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณทุนวิจัยกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (ปีงบประมาณ 2548 ครั้งที่ 7) ที่ให้ทุนสนับสนุนการทำงานวิจัยนี้ และขอขอบคุณสถาบันเทคโนโลยีชีวภาพและวิศวกรรมพันธุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับข้อมูล MALDI-TOF MS



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชื่อโครงการวิจัย	การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียทนความร้อนจากสารประกอบ เชิงซ้อนของโลหะประเภทไฮดรอกซีซัลไฟรอน
ชื่อผู้วิจัย	นิตยา คำมา, ศัชชนิ ไกรศิริ, นवलพรรณ จันทร์ศิริ
เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ	พฤศจิกายน 2549

### บทคัดย่อ

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน 4, 4'-ไดไฮดรอกซีซัลไฟรอน ( $MSaOH_2trien$ ) ของสังกะสีและนิกเกิลทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาระหว่าง 2, 4-ไดไฮดรอกซีเบนซาลดีไฮด์ โลหะ (II) แอซีเตตและไทโรเทิลีนเทตระเอมีนในอัตราส่วนโมล 2:1:1 การตรวจสอบสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะเหล่านี้ทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โปรตอนและคาร์บอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ จากนั้นนำ  $MSaOH_2trien$  มาสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรีย โดยทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง  $MSaOH_2trien$  และไดไอโซไซยานาตชนิดต่างๆ คือ 4, 4'-ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยานาต (MDI) ไอโซโฟรอนไดไอโซไซยานาต (IPD) พอลิ (1, 4-บิวเทนไดออล) โทลูอิน-2,4-ไดไอโซไซยานาต (มวลโมเลกุล 900, PB) และพอลิ(พรอพิลีนไกลคอล)โทลูอิน-2,4-ไดไอโซไซยานาต (มวลโมเลกุล 1000, PP) ในการสังเคราะห์โคพอลิยูรีเทน-ยูเรียทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง  $MSaOH_2trien$  MDI และเมตา-ไซลิลีนไดเอมีน ซึ่งการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบและโคพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบทำได้โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี การวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบ การละลาย ความหนืด การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาลิซิส ศึกษาการตีไฟของพอลิเมอร์โดยการวัดค่าลิมิตดิงออกซิเจนอินเดกซ์ จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนพบว่าพอลิเมอร์ของโลหะนิกเกิลมีความสามารถทนความร้อนได้ดีกว่าพอลิเมอร์ของโลหะสังกะสีและการใส่เมตา-ไซลิลีนไดเอมีนในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันทำให้โคพอลิยูรีเทน-ยูเรียมีสมบัติความเสถียรต่อความร้อนดีขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

<b>Project title</b>	Synthesis of Thermally Stable Polyurethane-ureas from Hydroxysaltrien Metal Complexes
<b>Name of the investigators</b>	Nittaya Khumma, Datchanee Krisiri, Nuanphun Chantarasiri
<b>Year</b>	November 2006

### Abstract

4,4'-Dihydroxysaltrien zinc and nickel complexes (MSalOH<sub>2</sub>trien, where M = Zn and Ni) were synthesized from the reaction between 2,4-dihydroxybenzaldehyde, metal (II) acetate and triethylenetetramine at the mole ratio of 2:1:1. These metal complexes were characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and elemental analysis. The metal complexes were used for the synthesis of polyurethane-ureas and copolyurethane-ureas. Polyurethane-ureas were synthesized from the polymerization reaction of MSalOH<sub>2</sub>trien with different diisocyanates, namely 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), isophorone diisocyanate (IPD), poly(1,4-butanediol) toluene-2,4-diisocyanate terminated prepolymer (MW 900, PB) and poly(propylene glycol) toluene-2,4-diisocyanate terminated prepolymer (MW 1000, PP). Copolyurethane-ureas were synthesized by polymerization reaction between MSalOH<sub>2</sub>trien, MDI and *m*-xylylenediamine. Metal-containing polymers were characterized by IR, NMR, elemental analysis, solubility and viscometry. Their thermal properties were studied by thermogravimetric analysis (TGA). Flammability of polymers was measured by limiting oxygen index (LOI). It was found that nickel-containing polymers show higher thermal stability than zinc-containing polymers. Thermal stability of copolyurethane-ureas was improved upon the addition of *m*-xylylenediamine in the polymerization.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อ	ii
Abstract	iii
สารบัญ	iv
บทนำ	1
การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
วิธีดำเนินการวิจัย	10
ผลของการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัย	11
ข้อสรุปและข้อเสนอแนะ	14
เอกสารอ้างอิง	14
เอกสารแนบ (manuscript สำหรับส่งไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ)	18

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทนำ

พอลิยูรีเทน-ยูเรีย (polyurethane-urea) เป็นพอลิเมอร์ที่มีความสำคัญที่สุดตัวหนึ่งในทางอุตสาหกรรม และมีการนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลายเนื่องจากนำมาผลิตวัสดุได้หลายชนิด ตัวอย่างเช่น ใช้ในอุตสาหกรรมเส้นใย อุตสาหกรรมเคลือบผิว (coating) และใช้ผลิตยางสังเคราะห์ เป็นต้น วิธีเตรียมพอลิยูรีเทน-ยูเรีย คือ ทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างสารประกอบไดไอโซไซยานต (diisocyanate) ไดออล (diol) และไดเอมีน (diamine) จึงมีผู้สนใจปรับปรุงสมบัติของพอลิยูรีเทน-ยูเรียด้วยวิธีการต่างๆ เพื่อนำไปใช้งานได้กว้างขวางยิ่งขึ้น ได้แก่ การเพิ่มความเสถียรที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น ข้อดีของพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง คือ มีน้ำหนักเบากว่าโลหะและสามารถขึ้นรูปเป็นชิ้นงานได้ง่ายกว่าการขึ้นรูปโลหะ พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักเบาและความทนทานต่ออุณหภูมิสูงจึงมีประโยชน์ในการใช้งานอย่างมาก การพัฒนาสมบัติการทนความร้อนของพอลิยูรีเทน-ยูเรียมีหลายวิธี ซึ่งวิธีหนึ่งที่มีได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก คือ การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ (metal-containing polyurethane-urea)

งานวิจัยนี้จึงเป็นการพัฒนาสมบัติการทนความร้อนของพอลิยูรีเทน-ยูเรียด้วยการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ การใส่โลหะลงไปในโครงสร้างของพอลิเมอร์ทำได้โดยสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ (metal complex) ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเป็นพอลิยูรีเทน-ยูเรียได้ งานวิจัยทำในกลุ่มวิจัยที่ผ่านมา Chantarasiri และคณะ ได้สังเคราะห์พอลิยูเรียและพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีสารประกอบเชิงซ้อนประเภทเฮกซาเดนเตตชิฟเบสของโลหะนิกเกิลและซิงค์อยู่ในโครงสร้าง โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทซาลไทรเอิน (saltrien metal complex,  $MSa_2trien$ ) จากผลการวิจัยพบว่า พอลิเมอร์ที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างนั้นมีความเสถียรต่อความร้อนและทนต่อการตีไฟได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่มีโลหะอยู่ในโครงสร้าง

จากการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบข้างต้น ทำให้เกิดความสนใจที่จะพัฒนาสมบัติการทนต่อความร้อนของพอลิเมอร์ดังกล่าวให้ดียิ่งขึ้นด้วยการใช้สารประกอบเชิงซ้อนเฮกเซนเดนเตตชิฟเบสของโลหะชนิดใหม่เพื่อสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบ ในงานวิจัยเดิมที่ใช้สารประกอบเชิงซ้อน  $MSa_2trien$  นั้น  $MSa_2trien$  มีหมู่ฟังก์ชันที่เข้าทำปฏิกิริยาเป็นหมู่ 2°เอมีน ( $-NH-$ ) 2 หมู่ เมื่อ  $MSa_2trien$  เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับสารประกอบ diisocyanate จะได้พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีลักษณะสายโซ่เป็นเส้นตรง (linear) แบบสายเดี่ยว วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ จึงต้องการเพิ่มจำนวนหมู่ฟังก์ชันสำหรับการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ซึ่งจะใช้สารประกอบเชิงซ้อนไฮดรอกซีซาลไทรเอินของโลหะ ( $MSaOH_2trien$ ) เมื่อโลหะที่ใช้ คือ นิกเกิลและซิงค์

สาเหตุที่เลือกศึกษาระบบดังกล่าวเนื่องจาก  $\text{MSalOH}_2\text{trien}$  มีหมู่ฟังก์ชันสำหรับการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับสารประกอบ diisocyanate จำนวน 4 หมู่ คือ มีหมู่  $2^\circ$ เอมีน ( $\text{NH}$ -) 2 หมู่และหมู่ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$ ) 2 หมู่ เมื่อ  $\text{MSalOH}_2\text{trien}$  เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับสารประกอบ diisocyanate จะได้พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีลักษณะสายโซ่เป็นสายคู่ ซึ่งคาดว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ใหม่นี้ จะเกิดพันธะไฮโดรเจนยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์มากกว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก  $\text{MSal}_2\text{trien}$  จึงทำให้พอลิเมอร์ชนิดใหม่มีความสามารถในการทนความร้อนได้ดีขึ้น นอกจากนี้ การสังเคราะห์  $\text{MSalOH}_2\text{trien}$  นั้นทำได้ง่าย สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวมีความเสถียรในอากาศที่อุณหภูมิสูง และละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) ได้ดี ซึ่งสมบัติการละลายนี้เป็นสิ่งสำคัญในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่สังเคราะห์ได้จะมีโลหะอยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ และจะมีพันธะระหว่างลิแกนด์และสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งช่วยยึดอะตอมของโลหะให้อยู่ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ การคงอยู่ของโลหะในโครงสร้างของพอลิเมอร์จะช่วยส่งผลให้พอลิเมอร์มีสมบัติการทนต่อความร้อนที่ดี การนำไปประยุกต์ใช้งานจึงทำได้กว้างขวางยิ่งขึ้น

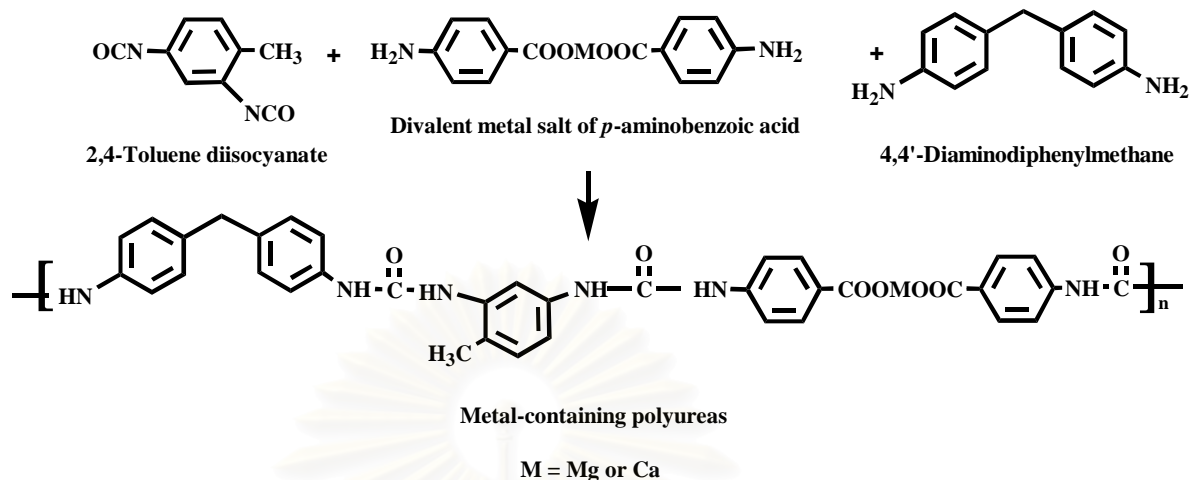
ประโยชน์ของงานวิจัยนี้ คือ เป็นการเตรียมพอลิยูรีเทน-ยูเรียชนิดใหม่ที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างที่มีสมบัติทนต่อความร้อน ซึ่งเป็นแนวทางในการปรับปรุงสมบัติของพอลิยูรีเทน-ยูเรียเพื่อให้สามารถนำไปใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น

#### การสำรวจแนวความคิดและการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พอลิยูรีเทน-ยูเรียเป็นพอลิเมอร์ที่มีทั้งหมู่ยูรีเทนและยูเรียอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบ diisocyanate, polyether diol หรือ polyester diol และ diamine (แผนภาพที่ 1) [1, 2]



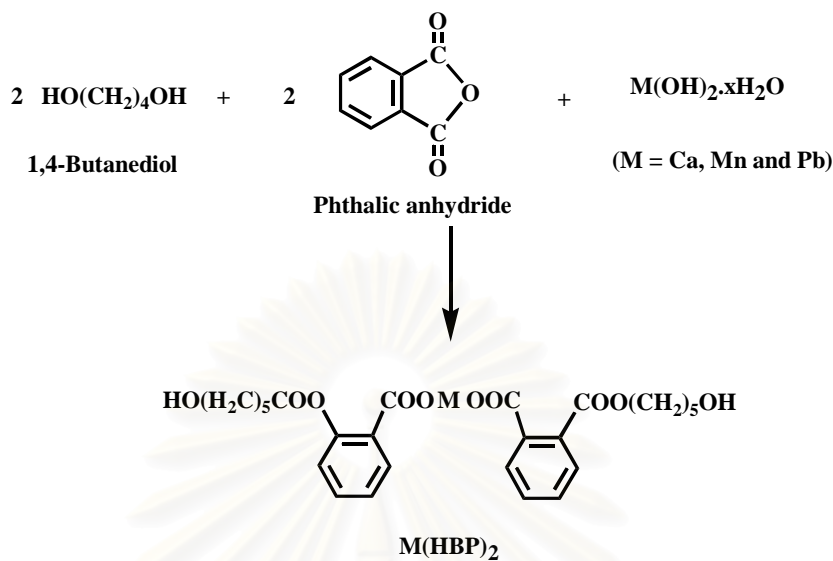




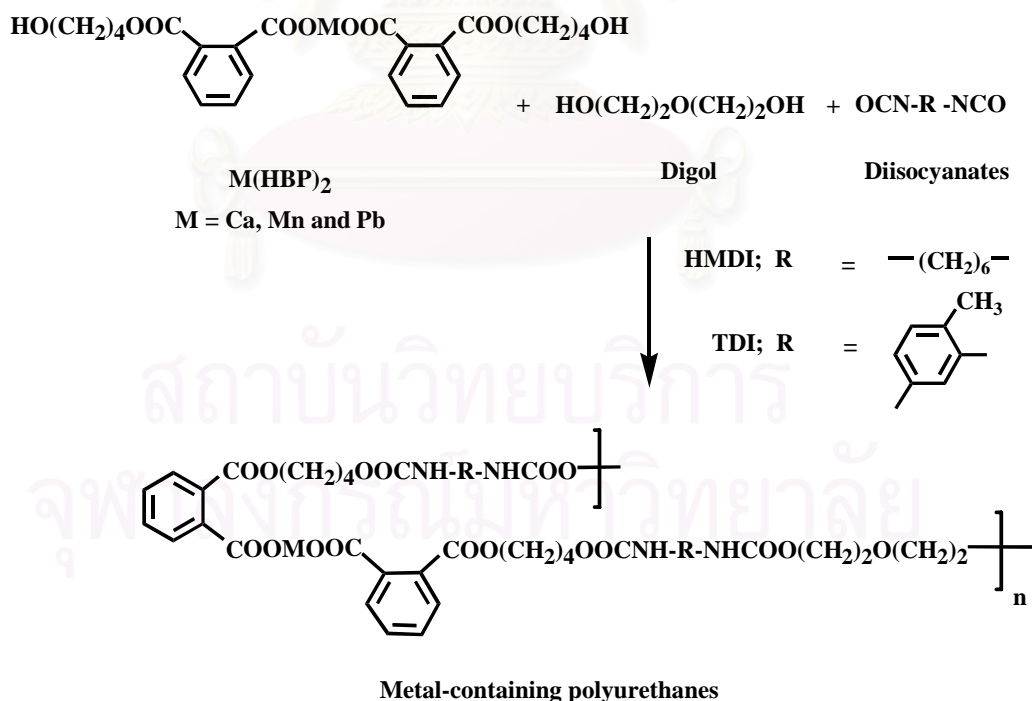
แผนภาพที่ 2 การสังเคราะห์พอลิยูเรียที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้าง

ปัจจัยสำคัญในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน คือ กลือของโลหะต้องละลายในตัวทำละลายได้ ซึ่งตัวทำละลายที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน คือ dimethyl sulfoxide (DMSO) หรือ dimethyl formamide (DMF) จึงมีการปรับปรุงโครงสร้างของเกลือโดยใส่หมู่ที่ไม่มีขั้ว (non polar) เพื่อให้ละลายได้ดีขึ้น ตัวอย่างของงานวิจัยประเภทนี้ได้แก่ งานวิจัยของ Nanjundan และคณะ [22] ซึ่งเป็นการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างโดยใช้เกลือประเภท mono(hydroxyalkyl)phthalate ได้แก่ mono(hydroxybutyl)phthalate [M(HBP)<sub>2</sub>] แล้วทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับ hexamethylene diisocyanate (HMDI) หรือ toluene 2,4-diisocyanate (TDI) และเติมสารประกอบ digol หรือ bisurea ลงไปด้วย

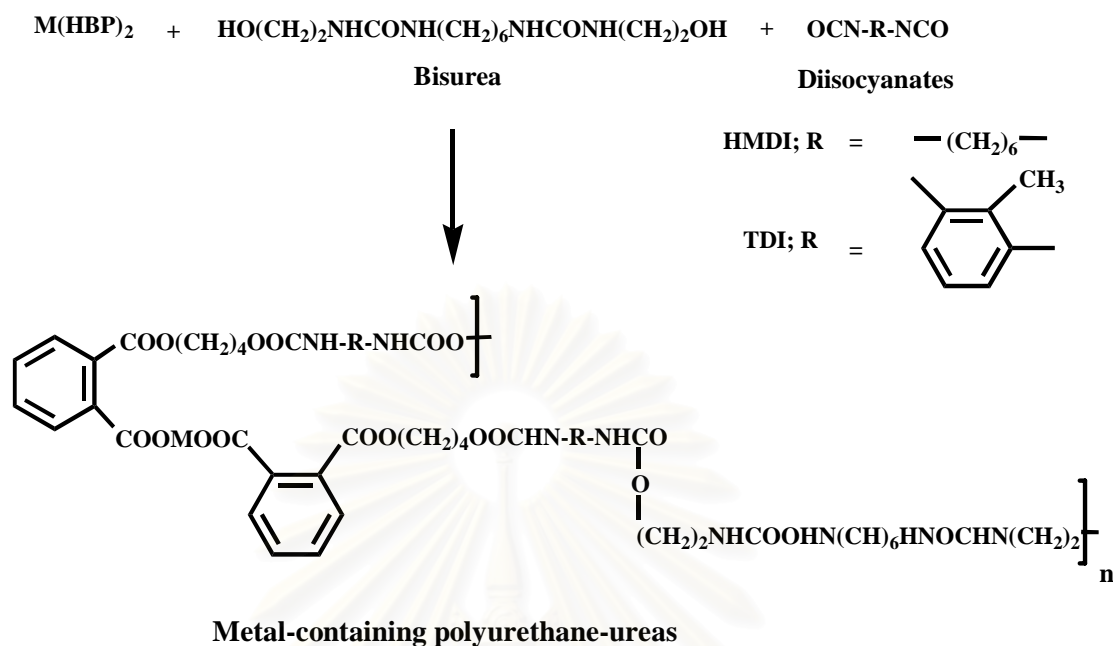
แผนภาพที่ 3 แสดงการสังเคราะห์เกลือประเภท mono(hydroxybutyl)phthalate [M(HBP)<sub>2</sub>] จากปฏิกิริยาระหว่าง 1,4-butanediol, phthalic anhydride และ metal acetate การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง M(HBP)<sub>2</sub>, digol และ HMDI หรือ TDI (แผนภาพที่ 4) และเมื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นจาก digol เป็น bisurea จะได้พอลิยูรีเทน-ยูเรีย แผนภาพที่ 5 แสดงการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างจากปฏิกิริยาระหว่าง M(HBP)<sub>2</sub>, bisurea และ HMDI หรือ TDI



แผนภาพที่ 3 การสังเคราะห์เกลือประเภท mono(hydroxybutyl)phthalate [M(HBP)<sub>2</sub>] จาก 1,4-butanediol, phthalic anhydride และ metal acetate

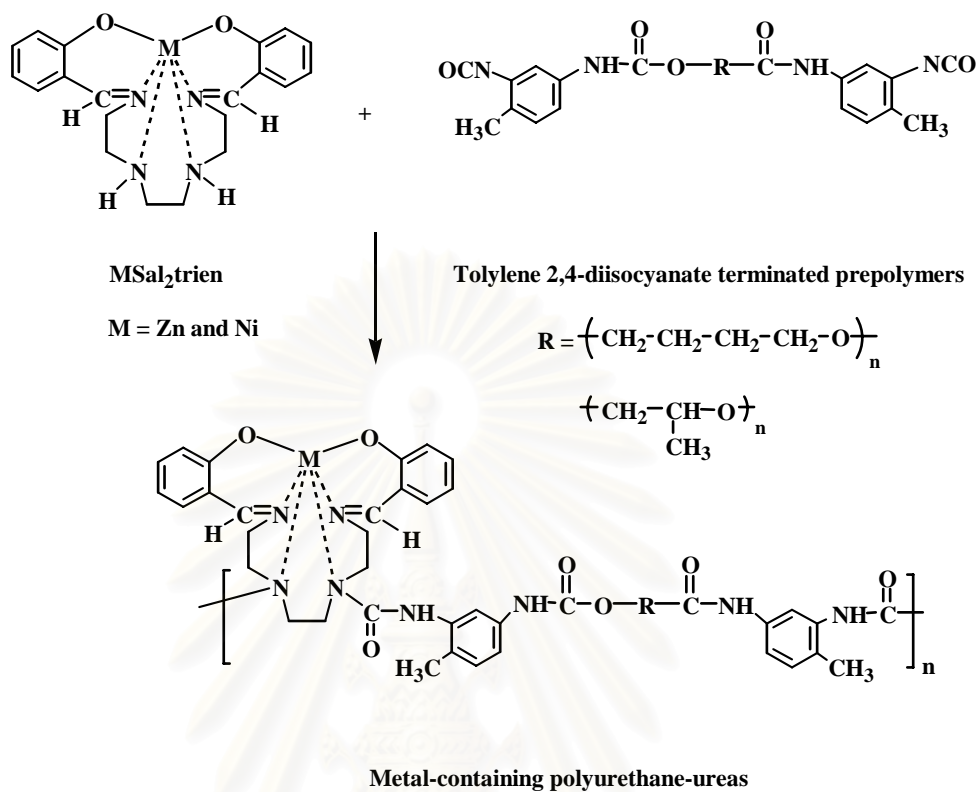


แผนภาพที่ 4 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างจากปฏิกิริยาระหว่าง M(HBP)<sub>2</sub>, digol และสารประกอบ diisocyanate



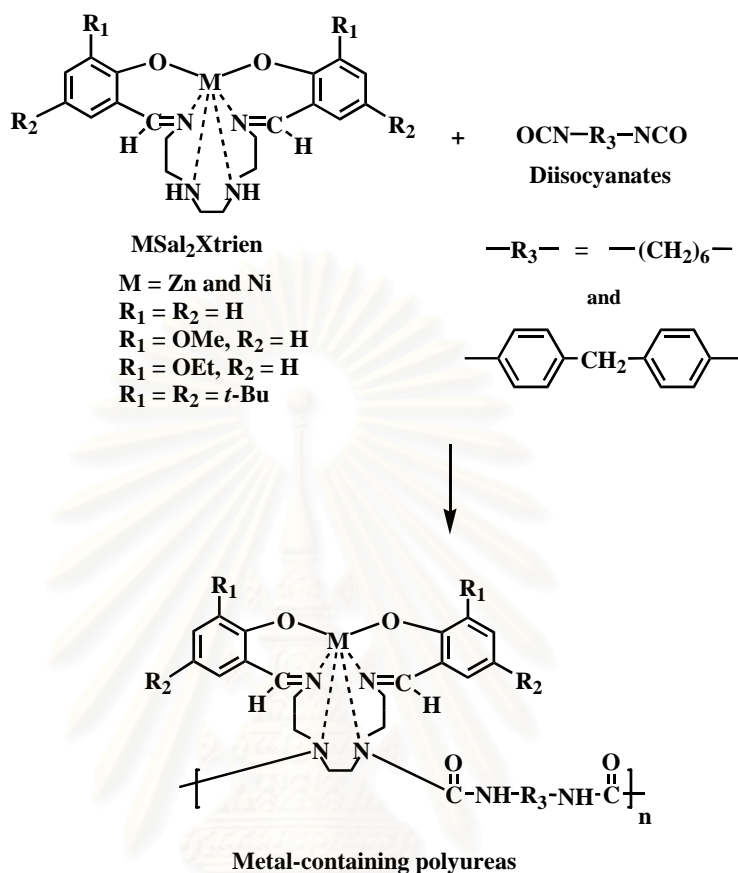
**แผนภาพที่ 5** การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างจากปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{M(HBP)}_2$ , bisurea และสารประกอบ diisocyanate

จากงานวิจัยในกลุ่มวิจัยที่ผ่านมา Chantarasiri และคณะ ได้สังเคราะห์พอลิยูเรีย [9] และพอลิยูรีเทน-ยูเรีย [10] ที่มีสารประกอบเชิงซ้อนประเภทเฮกซาเดนเตดชิฟเบสของโลหะนิกเกิลและซิงค์อยู่ในโครงสร้าง ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนประเภทเฮกซาเดนเตดชิฟเบสที่ใช้ คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทซาลไทรเอ็น (saltrien metal complex,  $\text{MSal}_2\text{trien}$ ) และอนุพันธ์  $\text{MSal}_2\text{Xtrien}$  การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง  $\text{MSal}_2\text{trien}$  และสารประกอบ diisocyanate จำพวก tolylene 2,4-diisocyanate terminated prepolymer (แผนภาพที่ 6) การสังเคราะห์พอลิยูเรียที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างทำได้โดยใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง  $\text{MSal}_2\text{Xtrien}$  และสารประกอบ diisocyanate (แผนภาพที่ 7) จากผลการวิจัยพบว่า พอลิเมอร์ที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างนั้นมีความเสถียรต่อความร้อนและทนต่อการขีดไฟได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่มีโลหะอยู่ในโครงสร้าง



**แผนภาพที่ 6** การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างจากปฏิกิริยาระหว่าง MSal<sub>2</sub>trien และ tolylene 2,4-diisocyanate terminated prepolymer

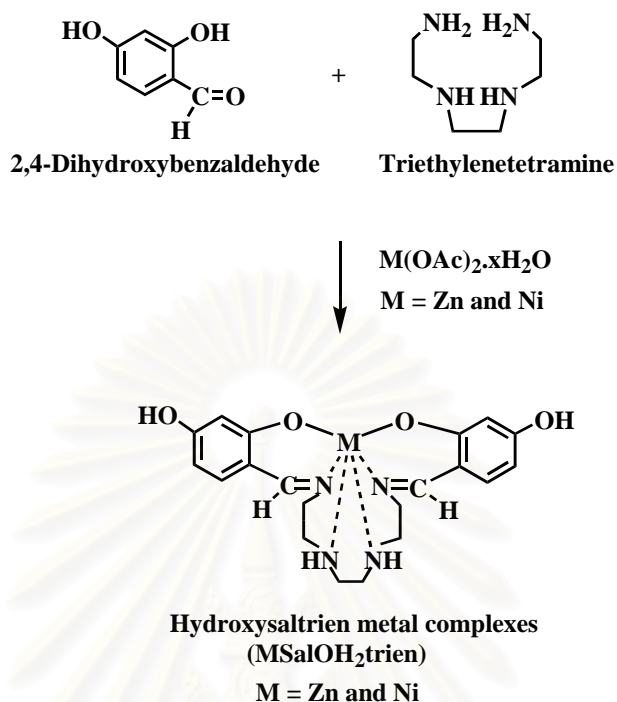
สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



**แผนภาพที่ 7** การสังเคราะห์พอลิยูเรียที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้างจากปฏิกิริยาระหว่าง MSal<sub>2</sub>Xtrien และสารประกอบ diisocyanate

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยในโครงการนี้ คือ สังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะเป็นส่วนประกอบโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนเฮกเซนเดนเตตชิฟเบสของโลหะชนิดใหม่ ซึ่งผลการทดลองที่คาดว่าจะได้ คือ จะได้พอลิยูรีเทน-ยูเรียชนิดใหม่ที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง

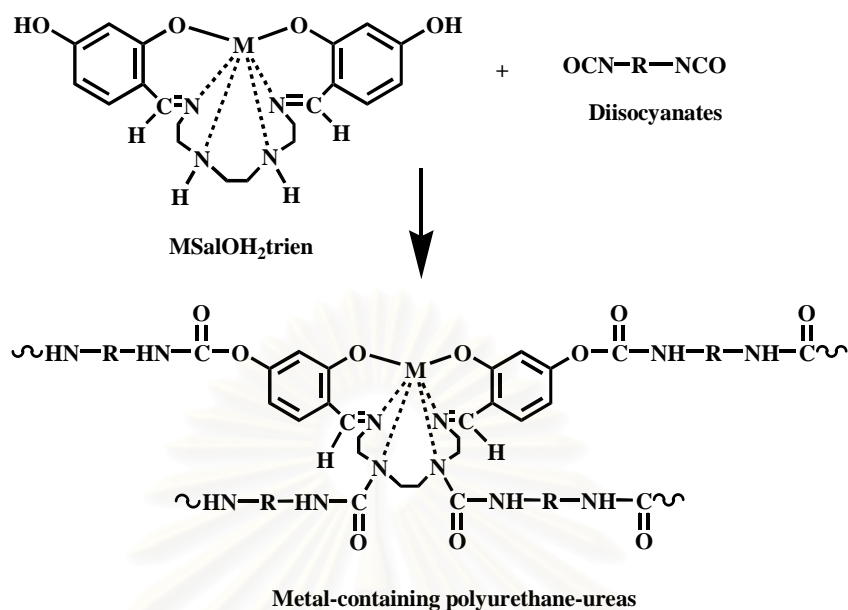
เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยเดิมที่ใช้สารประกอบเชิงซ้อน MSal<sub>2</sub>trien นั้น (แผนภาพที่ 6 และ 7) MSal<sub>2</sub>trien มีหมู่ฟังก์ชันที่เข้าทำปฏิกิริยาเป็นหมู่ 2°เอมีน (-NH-) 2 หมู่ เมื่อ MSal<sub>2</sub>trien เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับสารประกอบ diisocyanate จะได้พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีลักษณะสายโซ่เป็นเส้นตรง (linear) แบบสายเดี่ยว ในงานวิจัยนี้ จึงต้องการเพิ่มจำนวนหมู่ฟังก์ชันสำหรับการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ซึ่งจะใช้สารประกอบเชิงซ้อนชนิดใหม่ คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจำพวกไฮดรอกซีซาลิทรอีน (MSalOH<sub>2</sub>trien) เมื่อโลหะที่ใช้ คือ นิกเกิลและซิงค์ แผนภาพที่ 8 แสดงการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน MSalOH<sub>2</sub>trien



**แผนภาพที่ 8** การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจำพวกไฮดรอกซีซาลไทรเอ็น (MSalOH<sub>2</sub>trien) เมื่อโลหะที่ใช้ คือ นิกเกิลและซิงค์

สาเหตุที่เลือกศึกษาระบบดังกล่าวเนื่องจาก MSalOH<sub>2</sub>trien มีหมู่ฟังก์ชันสำหรับการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับสารประกอบ diisocyanate จำนวน 4 หมู่ คือ มีหมู่ 2°เอมีน (-NH-) 2 หมู่และหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) 2 หมู่ เมื่อ MSalOH<sub>2</sub>trien เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับสารประกอบ diisocyanate จะได้พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีลักษณะสายโซ่เป็นสายคู่ (แผนภาพที่ 9) ซึ่งคาดว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ใหม่นี้ จะเกิดพันธะไฮโดรเจนยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์มากกว่าพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก MSal<sub>2</sub>trien จึงทำให้พอลิเมอร์ชนิดใหม่มีความสามารถในการทนความร้อนได้ดีขึ้น

จากผลการทดลองเบื้องต้น พบว่าการสังเคราะห์ MSalOH<sub>2</sub>trien นั้นทำได้ง่าย สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวมีความเสถียรในอากาศ และละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) ซึ่งสมบัติดังกล่าวจะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่ทนต่อความร้อนที่ดี



**แผนภาพที่ 9** การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างสารประกอบเชิงซ้อน MSalOH<sub>2</sub>trien และสารประกอบ diisocyanate

#### วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทไฮดรอกซีซาลิไซลทริน (MSalOH<sub>2</sub>trien) เมื่อโลหะที่ใช้ คือ นิกเกิลและซิงค์
2. สังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีสารประกอบเชิงซ้อน MSalOH<sub>2</sub>trien อยู่ในโครงสร้าง โดยทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างสารประกอบจำพวก diisocyanate และสารประกอบเชิงซ้อน MSalOH<sub>2</sub>trien ของโลหะนิกเกิลและซิงค์
3. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการทนต่อความร้อนของพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่สังเคราะห์ได้

#### วิธีดำเนินการวิจัย

1. สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจำพวกไฮดรอกซีซาลิไซลทริน (MSalOH<sub>2</sub>trien) ตรวจสอบโครงสร้างของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้
2. ศึกษาการพอลิเมอไรเซชันระหว่าง MSalOH<sub>2</sub>trien และสารประกอบ diisocyanate
3. สังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะในโครงสร้างโดยใช้ข้อมูลที่ได้จากข้อ 7.2 โดยทำปฏิกิริยาในตัวทำละลาย



4. ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทน-ยูเรีย
5. ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ความเสถียรต่อความร้อน และการทนต่อการคิดไฟของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้
6. วิเคราะห์ผลการทดลองและเขียนรายงานและเขียน manuscript สำหรับส่งไปตีพิมพ์ในวารสารต่างประเทศ

### ผลของการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัย

เนื้อหาในส่วนนี้จะเป็นการสรุปงานวิจัย รายละเอียดของข้อมูล เช่น วิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ข้อมูล spectroscopy และข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ อยู่ใน manuscript ที่จะส่งไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ ซึ่งผู้วิจัยยังต้องปรับปรุงเนื้อหาบางส่วน ของ manuscript เช่น แก้ไขให้รูปแบบรูปมีความชัดเจนยิ่งขึ้น วารสารวิชาการที่คาดว่าจะส่งไปตีพิมพ์ คือ Polymer Degradation and Stability (ของ ScienceDirect)

#### 1. การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $MSalOH_2trien$ ของโลหะนิกเกิลและซิงค์ และการตรวจสอบโครงสร้างของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้

ผลการสังเคราะห์และการตรวจสอบโครงสร้างของ  $MSalOH_2trien$  ด้วย infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, mass spectrometry และ elemental analysis พบว่า  $MSalOH_2trien$  ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างตามที่เสนอ โดยข้อมูลของ  $ZnSalOH_2trien$  จะยืนยันได้ชัดเจนที่สุด เนื่องจากมีข้อมูลของ  $^1H$  และ  $^{13}C$  NMR ด้วย ส่วน  $NiSalOH_2trien$  จะไม่ให้ข้อมูล NMR เนื่องจาก Ni มีสมบัติทางแม่เหล็กที่ต่างจาก Zn

จากผลการทดลอง พบว่าการสังเคราะห์  $MSalOH_2trien$  ทั้ง 2 ตัว คือ  $ZnSalOH_2trien$  และ  $NiSalOH_2trien$  นั้นทำได้ง่าย สารประกอบเชิงซ้อนดังกล่าวมีความเสถียรในอากาศ และละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ (organic solvent) คือ dimethyl sulfoxide (DMSO) เมื่อนำไปศึกษาสมบัติการทนต่อความร้อนด้วย thermogravimetric analysis (TGA) พบว่า  $MSalOH_2trien$  ทั้ง 2 ตัว ทนต่อความร้อนได้ดี ซึ่งเมื่อนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ จะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติทนต่อความร้อนด้วย

#### 2. การศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง $MSalOH_2trien$ และสารประกอบ diisocyanate วัตถุประสงค์ของการทดลองนี้ คือ เพื่อศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง $MSalOH_2trien$ และสารประกอบ diisocyanate โดยสารตั้งต้นที่เลือกใช้ คือ $ZnSalOH_2trien$ และ tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly(1,4-butanediol) prepolymer, molecular weight 900) (PB)

เมื่อ MSalOH<sub>2</sub>trien คือ ZnSalOH<sub>2</sub>trien และ diisocyanate คือ PB วิธีการทดลอง คือ นำสารตั้งต้นมาผสมกันโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย แล้วนำไปให้ความร้อนในตู้อบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน

เมื่อติดตามการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของ ZnSalOH<sub>2</sub>trien:PB ที่อัตราส่วนโมล 1:1 ด้วย differential scanning calorimetry (DSC) จะได้ exothermic peak ที่ช่วงอุณหภูมิ 90 - 145 °C แสดงว่า PB สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกับ ZnSalOH<sub>2</sub>trien ได้เป็น metal-containing polyurethane-urea

เมื่อติดตามการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของ ZnSalOH<sub>2</sub>trien:PB ด้วย infrared spectroscopy พบว่าพีคใน infrared spectrum ของหมู่ diisocyanate ใน PB ที่ 2275 cm<sup>-1</sup> จะหายไปเมื่อเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยตัวแปรที่ได้ศึกษาในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ

- อุณหภูมิในช่วง 90 - 120 °C
- เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วง 1-6 ชั่วโมง
- อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้น คือ ใช้อัตราส่วนระหว่าง MSalOH<sub>2</sub>trien:สารประกอบ diisocyanate = 1:1, 1:2 และ 1:3

เมื่อเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเสร็จสมบูรณ์แล้ว ได้นำ crude product ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ยังไม่บริสุทธิ์มาตกตะกอนเพื่อทำให้บริสุทธิ์ เพื่อหา % yield ของพอลิเมอร์ ซึ่งการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยวิธีไม่ใช้ตัวทำละลายนี้ จะให้ % yield ที่ต่ำ แต่จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันซึ่งนำไปใช้ในการทดลองขั้นต่อไปได้ ผลการทดลองที่สรุปได้ คือ

- อุณหภูมิที่เลือกใช้ในการติดตามปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ 120 °C เนื่องจากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาให้เสร็จสมบูรณ์ไม่นานเกินไป ทำให้สามารถติดตามปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันได้
- เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจนเสร็จสมบูรณ์ คือ 4 ชั่วโมง
- อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นที่เหมาะสมที่สุด คือ ใช้อัตราส่วนระหว่าง MSalOH<sub>2</sub>trien : สารประกอบ diisocyanate = 1:2 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่ให้ % yield ของพอลิเมอร์สูงที่สุด

### 3. การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะในโครงสร้าง (metal-containing polyurethane-ureas) โดยใช้ข้อมูลที่ได้จากข้อ 2

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ทำได้โดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่าง MSalOH<sub>2</sub>trien และสารประกอบ diisocyanate โดยสารประกอบ diisocyanate ที่จะทดลองใช้ คือ 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI); isophorone diisocyanate (IPD); tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly(1,4-butanediol) prepolymer, molecular weight 900 (PB); tolylene 2,4-diisocyanate

terminated poly(propylene glycol) prepolymer, molecular weight 1,000 (PP) ชื่อของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะใช้ตัวย่อ เช่น ZnSalOH<sub>2</sub>trien-MDI หมายถึง พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จาก ZnSalOH<sub>2</sub>trien และ MDI ในอัตราส่วน โมลระหว่าง ZnSalOH<sub>2</sub>trien:MDI = 1:2

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยทำปฏิกิริยาในตัวทำละลายที่เหมาะสม คือ dimethyl sulfoxide (DMSO) การทำให้พอลิเมอร์บริสุทธิ์ ทำได้โดยการตกตะกอนในน้ำ และได้ตรวจสอบโครงสร้างของพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่สังเคราะห์ได้ด้วย infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy และ elemental analysis

#### 4. การตรวจสอบสมบัติของพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะในโครงสร้าง (metal-containing polyurethane-ureas)

สมบัติทางกายภาพของพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะในโครงสร้างที่ได้ศึกษามีดังนี้ คือ

- 4.1 ศึกษาความหนืดของพอลิเมอร์ในสารละลายด้วยการวัดค่า inherent viscosity
- 4.2 ศึกษาสมบัติการทนต่อความร้อนด้วย thermogravimetric analysis
- 4.3 ศึกษาสมบัติการทนต่อการติดไฟด้วยการวัดค่า limiting oxygen index (LOI)

การวัดค่า inherent viscosity นั้นเป็นการดูว่า พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลเท่าไร ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรีย ผู้วิจัยมักจะรายงานเป็นค่า inherent viscosity เนื่องจากการหาน้ำหนักโมเลกุลด้วย size exclusion chromatography ทำได้ยาก เนื่องจากพอลิเมอร์ประเภทนี้มักไม่ละลายในตัวทำละลายที่ใช้สำหรับการทำ size exclusion chromatography คือ tetrahydrofuran และ chloroform จากผลการทดลองพบว่า พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่า inherent viscosity อยู่ในช่วงที่ใกล้เคียงกับงานวิจัยในเอกสารอ้างอิง

การทนต่อความร้อนด้วย thermogravimetric analysis ดูได้จากค่า char yield ที่ 600 °C ซึ่งถ้าพอลิเมอร์มีค่า char yield สูง หมายความว่า เมื่อพอลิเมอร์นั้นติดไฟแล้วจะดับเองได้เร็ว จากผลการทดลองพบว่า พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้สามารถทนต่อความร้อนได้ดี โดย nickel-containing polymer สามารถทนต่อความร้อนได้ดีกว่า zinc-containing polymer

สำหรับวัดค่า limiting oxygen index นั้นเป็นการแสดงว่า เมื่อนำพอลิเมอร์มาเผาไฟโดยใช้เปลวไฟและควบคุมปริมาณออกซิเจนใน chamber ที่ใช้เผาพอลิเมอร์ พอลิเมอร์นั้นจะติดไฟได้ง่ายหรือยากเพียงไร ปริมาณออกซิเจนในอากาศ คือ 21% ถ้าพอลิเมอร์มีค่า limiting oxygen index มากกว่า 21 แสดงว่า ในบรรยากาศปกติ พอลิเมอร์จะติดไฟได้ยาก จากผลการทดลองพบว่า พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่า limiting oxygen index มากกว่า 21

## 5. การสังเคราะห์โคพอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะในโครงสร้าง (metal-containing copolyurethane -ureas)

งานวิจัยที่ได้ทำเพิ่มเติม คือ การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาระหว่าง ZnSalOH<sub>2</sub>trien, MDI และ *m*-xylylenediamine และศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากมีงานวิจัยในเอกสารอ้างอิงที่รายงานว่า การสังเคราะห์ metal-containing copolyurethane -ureas นั้น จะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้บางชนิดมีสมบัติทนต่อความร้อนได้ดียิ่งขึ้น จากผลการทดลอง พบว่า zinc-containing copolyurethane-ureas ทนความร้อนได้ดีกว่า zinc-containing polyurethane-ureas ในขณะที่ nickel-containing copolyurethane-ureas ทนความร้อนได้เท่ากับ nickel-containing polyurethane-ureas

### ข้อสรุปและข้อเสนอแนะ

ได้สังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียที่มีโลหะอยู่ในโครงสร้าง โดยใช้โลหะอยู่ในรูปของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ MSalOH<sub>2</sub>trien เมื่อ M คือ ซิงค์และนิกเกิล โดยทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง MSalOH<sub>2</sub>trien และ diisocyanate เพื่อให้ได้เป็นพอลิเมอร์ จากผลการทดลอง พบว่าพอลิเมอร์ที่ได้สามารถทนต่อความร้อนได้ดี โดย nickel-containing polymer ทนต่อความร้อนได้ดีกว่า zinc-containing polymer และเมื่อสังเคราะห์โคพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาระหว่าง ZnSalOH<sub>2</sub>trien, MDI และ *m*-xylylenediamine พบว่า การใส่ *m*-xylylenediamine เพิ่มลงไปในโครงสร้าง ทำให้ zinc-containing copolymer ทนต่อความร้อนได้ดีขึ้น

งานที่สามารถทำต่อไปได้ในอนาคต คือ การสังเคราะห์ metal-containing copolymer ประเภทอื่นโดยใช้สารประกอบอื่นแทน *m*-xylylenediamine เช่น สารจำพวก dialcohol หรือสังเคราะห์ metal-containing polyurethane-urea-imide เป็นต้น

### เอกสารอ้างอิง

- [1] Steven M.P. "Polymer Chemistry-An Introduction" 3<sup>rd</sup> ed., Oxford University Press, USA, 1999.
- [2] Odian G. "Principles of polymerization" 4<sup>th</sup> ed., Wiley-Interscience, USA, 2004.
- [3] Miyamoto M, Takashima Y, Kimura Y. "Preparation of novel thermally stable polyurea by the cationic ring-opening isomerization polymerization of polycyclic pseudourea" *Macromolecules* 1998, **31**, 6822-6827.

- [4] Mallakpour S., Raheno H. "Synthesis and characterization of new polyureas based on 4-(4-aminophenyl)urazole and various diisocyanates" *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **89**, 2692-2700.
- [5] Lin J.-K., Yuki Y., Kunisada H., Kondo S. "Synthesis and characterization of new aromatic polyamides, polyimides, and polyureas containing 1,3,5-triazine rings" *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **40**, 2113-2122.
- [6] Kumar U.S., Nanjundan S., Reddy B.S.R. "Synthesis and characterization of poly(imide-urethane-urea)s based on N,N'-bis(2-hydroxyethyl)pyromellitimide and bisureas" *J. Polym. Mater.* 2002, **19**, 221-231.
- [7] Melissaris A.P., Mikroyannidis J.A. "Phosphorus-containing crosslinkable polymers for fire- and heat-resistant applications" *Eur. Polym. J.* 1989, **25**, 275-280.
- [8] Jayakumar R., Nanjundan S. "Synthesis of zinc-containing poly(urethane-ether)s based on zinc salt of mono(hydroxyphenyl)phthalate" *Eur. Polym. J.* 2005, in press.
- [9] Chantarasiri N., Chulamanee C., Mananunsap T., Muangsin N. "Thermally stable metal-containing polyureas from hexadentate Schiff base metal complexes and diisocyanates." *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **86**, 505-513.
- [10] Chantarasiri N., Damrongkosit T., Jangwong W., Sridaeng D., Suebphan S. "Synthesis, characterization and thermal properties of metal-containing polyurethane-ureas from hexadentate Schiff base metal complexes." *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 1867-1874.
- [11] Prasath R.A., Nanjundan S., Pakula T. "Synthesis and characterization of calcium containing polyurethane-ethers" *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 1767-1778.
- [12] Prasath R.A., Nanjundan S., Pakula T. "Thermal and dynamic mechanical behaviour of calcium containing co-polyurethanes" *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **85**, 911-923.
- [13] Jayakumar R., Nanjundan S. "Calcium-containing poly(urethane-urea)s: Synthesis, spectral, and thermal studies" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2004, **42**, 1809-1819.
- [14] Jayakumar R., Lee Y.S., Nanjundan S. "Synthesis and coating characteristics of novel calcium-containing poly(urethane ethers)" *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **92**, 710-721.
- [15] Jayakumar R., Lee Y.S., Rajkumar M. "Synthesis, characterization, and antibacterial activity of metal-containing polyurethanes" *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 288-295.

- [16] Jayakumar R., Radhakrishnan S., Nanjundan S. "Studies on poly(urethane-urea)s based on zinc salt of mono[hydroxyethoxyethyl]phthalate" *React. Funct. Polym.* 2003, **57**, 23-31.
- [17] Jayakumar R., Nanjundan S. "Studies on zinc-containing poly(urethane-ether)s" *Polym. J.* 2003, **35**, 734-739.
- [18] Jayakumar R., Lee Y.S., Nanjundan S. "Synthesis and characterization of calcium-containing poly(urethane-urea)s" *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 3488-3496.
- [19] Jayakumar R., Lee Y.S., Nanjundan S. "Studies on calcium-containing poly(urethane ether)s" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2003, **41**, 2865-2878.
- [20] Jayakumar R., Lee Y.S., Nanjundan S. "Studies on metal-containing copolyurethanes" *React. Funct. Polym.* 2003, **55**, 267-276.
- [21] Arun P.R., Jayakumar R., Nanjundan S. "Synthesis and characterization of polyurethanes and polyurethane-ureas based on zinc salt of mono(hydroxybutyl)phthalate" *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. A* 2000, **37**, 469-488.
- [22] Arun P.R., Nanjundan S. "Synthesis and characterization of metal-containing polyurethanes and polyurethane-ureas" *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 1939-1948.
- [23] Arun P.R., Nanjundan S. "Synthesis and characterization of metal containing polyurethanes and polyurethane-ureas based on new divalent metal salts of mono(hydroxybutyl)phthalate" *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. A* 1998, **35**, 821-842.
- [24] Qiu W., Zeng W. Li C., Lu L., Wang X. "Preparation and characterization of polyureas from divalent metal salts of sulfanilic acid" *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **49**, 405-415.
- [25] Rajalingam P., Radhakrishnan G. "Synthesis and characterisation of metal-containing polyurethane-ureas" *Polymer* 1992, **133**, 2214-2216.
- [26] Matsuda H., Takechi S. "Syntheses and properties of halatotelechelic polyurethane-ureas from divalent metal salts of *p*-aminobenzoic acid, diamine, dialkylene glycols and diisocyanate" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1991, **29**, 83-91.
- [27] Rajalingam P., Radhakrishnan G., Vasudevan C., Tamare S.K., Venkatarao K. "Synthesis and characterisation of new metal-containing polyurethane" *Polym. Commun.* 1990, **31**, 243-246.

- [28] Matsuda H., Takechi S. "Syntheses and properties of polyureas from divalent metal salts of *p*-amino benzoic acid, diamine and diisocyanate" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1990, **28**, 1895-1908.
- [29] Kothandaraman H., Venkatarao K., Raghavan A., Chandrasekaran V. "Metal-containing polyurethanes" *Polym. Bull.* 1985, **13**, 353-356.
- [30] Durairaj B., Venkatarao K. "Synthesis of some new metal-containing polyurethane" *Eur. Polym. J.* 1980, **16**, 941-944.
- [31] Matsuda H. "Synthesis of polymers by using divalent metal salts of mono(hydroxyethyl) phthalate: metal-containing polyurethane-ureas" *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1974, **12**, 469-481.
- [32] Matsuda H. "Synthesis of polymers by using divalent metal salts of mono(hydroxyethyl)phthalate: metal-containing polyurethanes" *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1974, **12**, 455-468.

**เอกสารแนบ**

manuscript สำหรับส่งไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

เรื่อง

“Synthesis of Polyurethane-ureas containing Nickel and Zinc 4,4'-Dihydroxysaltrien Complexes”



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



# SYNTHESIS OF POLYURETHANE-UREAS CONTAINING NICKEL AND ZINC 4,4'-DIHYDROXYSALTRIEN COMPLEXES

Nittaya Khumma,<sup>a</sup> Datchanee Krisiri,<sup>b</sup> Nuanphun Chantarasiri<sup>\*b</sup>

<sup>a</sup> Program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand.

<sup>b</sup> Supramolecular Chemistry Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand. Fax: 662-218-7598; Tel: 662-218-7639; E-mail: nuanphun.c@chula.ac.th

## Abstract

4,4'-Dihydroxysaltrien zinc and nickel complexes (MOHSal<sub>2</sub>trien, where M = Zn and Ni) were synthesized from the reaction between 2,4-dihydroxybenzaldehyde, metal (II) acetate and triethylenetetramine at the mole ratio of 2:1:1. These metal complexes were characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and elemental analysis. The metal complexes were used for the synthesis of polyurethane-ureas and copolyurethane-ureas. Polyurethane-ureas were synthesized from the polymerization reaction of MOHSal<sub>2</sub>trien with different diisocyanates, namely 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), isophorone diisocyanate (IPD), tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly(1,4-butanediol) prepolymer (PB), MW 900 and tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly(propylene glycol) prepolymer (PP), MW 1000. Copolyurethane-ureas were synthesized by polymerization reaction between MOHSal<sub>2</sub>trien, MDI and *m*-xylylenediamine. Metal-containing polymers were characterized by IR, NMR, elemental analysis, solubility and viscometry. Their thermal properties were

studied by thermogravimetric analysis (TGA). Flammability of polymers was measured by limiting oxygen index (LOI). It was found that nickel-containing polymers show higher thermal stability than zinc-containing polymers. Thermal stability of copolyurethane-ureas was improved upon the addition of *m*-xylylenediamine in the polymerization.

## 1. Introduction

Polyurethane-ureas are unique copolymers with a wide range of physical and chemical properties such as good toughness, high extensibility and abrasion resistance. Because of these properties, polyurethane-ureas are one of the major important commercial polymers. The properties provided by these polyurethane-ureas make them useful for a wide variety of applications such as textile fibers, sealing gaskets and elastomers used in automotive industry [1-2]. However, the polyurethane-ureas themselves have poor thermal stability. Therefore, the improvement of these thermal properties for polyurethane-ureas is necessary. Thermally stable polyurethane-ureas can be obtained by different methods [3-10], for example, synthesis of polyurethane-imides [9] and phosphorus-containing polyurethanes [10].

Metal-containing polymers possess their unique properties due to the incorporation of the metal into the polymer backbone. This could be done by introduction of the metal in the form of metal complexes or metal salts. The enhancement of the polymer properties usually depends on the nature of the metal complex or metal salts. The introduction of metal into a polyurethane-urea backbone results in useful interesting properties such as flame retardancy, high thermal stability or resistance to chemicals. Incorporation of metal into the polymers gives them applications such as elastomers, adhesives and resins. Metal-containing polyureas having ionic link in the main chain were synthesized by the polymerization of 2,4-tolylene diisocyanate with mixtures of 4,4'-diaminodiphenylmethane and divalent metal salts of *p*-aniline sulfonic acid [11] and *p*-aminobenzoic acid [12]. It was found that the metal-

containing polyureas based on *p*-aniline sulfonic acid showed an increase in thermal stability. Another example of such work is the synthesis of metal-containing polyurethanes and metal-containing polyurethane-ureas [13-37] by use of mono(hydroxyalkyl)phthalate salts such as mono(hydroxybutyl)phthalate [29]. Beside mono(hydroxybutyl)phthalate, other types of metal salts used by the same research group in the synthesis of metal-containing polymers are, for examples, the salts of mono(hydroxyethoxyethyl)phthalate [26] and mono(hydroxybutyl)hexolate [28]. Another type of metal complex used in the synthesis of metal-containing polyurethane was 1,2-bis[4-(2-hydroxy)ethoxy-2-hydroxyphenyl]methyl ketimino] ethane metal complexes [38]. The properties of metal-containing polyurethanes were compared with those prepared using 1,4-butanediol and 1,2-bis[4-(2-hydroxy)ethoxy phenyl]methyl ketimino]ethane, which was a diol without metal, as chain extenders. It was found that thermal and mechanical properties of the metal-containing polyurethanes improved markedly as compared to the polyurethanes prepared from 1,2-bis[4-(2-hydroxy)ethoxy phenyl]methyl ketimino]ethane, which was a diol without metal. In many cases, the thermal stability of the metal-containing polymers is not superior to that of the pure polymer at low temperature, however, the char yield of the modified metal-containing polymers is higher than that of the pure polymer at high temperature, for example, at 600°C. It is known that the higher char yield will enhance the flame retardance.

From the work previously done in our group, thermally stable metal-containing polyureas [39] and polyurethane-ureas [40] were synthesized from the reaction of hexadentate Schiff base metal complexes with diisocyanates and diisocyanate-terminated prepolymers, respectively.

From the work described above, we became interested in the synthesis of polyureas and polyurethane-ureas using new metal complexes, hydroxysaltrien metal complexes [MOHSal<sub>2</sub>trien]. In the new hydroxysaltrien metal complexes, there are two amino groups

and two hydroxyl groups which are able to undergo polymerization reaction with isocyanates to give metal-containing polyurethane-ureas and it is expected that the polymers should exhibit good thermal stability. In this paper, we describe the synthesis and characterization of metal-containing polyurethane-ureas from the polycondensation between hydroxylaltrien metal complexes and diisocyanates. Thermal behavior of the obtained polymers is investigated.

## **2. Experimental**

### *2.1 Materials*

All chemicals were used as received from Aldrich and Fluka without purification. Dimethylsulfoxide was dried over calcium hydride and distilled under reduced pressure before its use.

### *2.2 Analytical methods*

IR spectra were obtained using a Nicolet Impact 410 FTIR spectrophotometer with KBr disc method. The NMR spectra were recorded in CDCl<sub>3</sub> and DMSO-*d*<sub>6</sub> solution on Varian Mercury 400 MHz and JEOL JNM-A 500 MHz NMR instruments. Elemental analyses were carried out using a Perkin Elmer 2400 CHN analyzer. MALDI-TOF mass spectra were obtained on a Bruker Bifex mass spectrometer using  $\alpha$ -cyanocinnamic acid as a matrix.

Inherent viscosity ( $\eta_{inh}$ ) of the polymers was determined using a Cannon-Fenske viscometer at a concentration of 0.5g/100ml in DMSO at 40 °C. Solubility of polymers was tested in various polar and non-polar solvents by addition of 10 mg samples to 2 ml of a solvent and kept overnight.

TGA was carried out in a Netzsch STA 409C thermal analyzer at a heating rate of 20 °C/min in air atmosphere. The limiting oxygen index (LOI) data were obtained on an

apparatus following ASTM-D2863-70 and using a modified procedure as described in the literature [41].

### 2.3 Synthesis

#### 2.3.1 Preparation of 4,4'-dihydroxysaltrien zinc complex ( $ZnOHSal_2trien$ )

A solution of triethylenetetramine (0.165 mL, 1.11 mmol) in methanol (10 mL) was added dropwise to a solution of 2,4-dihydroxybenzaldehyde (0.309 g, 2.22 mmol) and zinc (II) acetate dihydrate (0.244 g, 1.11 mmol) in methanol (25 mL) at 0 °C and the mixture was stirred for 15 min. A solution of 1 N potassium carbonate (1.11 mL, 1.11 mmol) was added and stirred at 0 °C for 30 min. The pink powder, which precipitated immediately after addition of potassium carbonate, was separated by filtration. The filtrate was allowed to stand at room temperature for 6 h.  $ZnOHSal_2trien$  precipitated from the solution and was subsequently isolated by filtration and dried in vacuo.  $ZnOHSal_2trien$  was obtained as yellow solid (0.19 g, 34%). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ); 3313 (NH), 2895, 1630 (C=N), 1601, 1449, 1378, 1278, 1121, 980, 902, 843, 785, 660, 629, 563.  $^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ +  $CDCl_3$ , ppm);  $\delta$  9.06 (s, 2H, OH), 8.10 (s, 2H, CH=N), 6.86-6.84 (d, 2H, ArH,  $J = 8.18$  Hz), 5.82 (d, 2H, ArH,  $J = 7.78$  Hz), 5.77 (s, 2H, ArH), 3.70-3.66 (t, 2H,  $CH_2$ ,  $J = 13.03$  Hz), 3.14-3.13 (m, 2H,  $CH_2$ ), 2.94 (s, 2H,  $CH_2$ ), 2.81-2.80 (d, 2H  $CH_2$ ,  $J = 6.48$  Hz), 2.54-2.53 (m, 2H,  $CH_2$ ), 2.40 (d, 2H,  $CH_2$ ,  $J = 6.88$  Hz).  $^{13}C$ -NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ , ppm);  $\delta$  173.56, 165.78 (CH=N), 161.54, 136.17, 113.63, 106.44, 101.17, 54.42, 45.74, 43.40. MALDI-TOF MS (m/z) 450.1 ( $C_{20}H_{24}O_4N_4Zn$ ). Anal. Calcd. For ( $C_{20}H_{24}O_4N_4Zn$ )• $3H_2O$ : C 47.67; H 6.00; N 11.12; found C 48.25; H 5.93; N 11.62.

#### 2.3.2 Synthesis of 4,4'-dihydroxysaltrien nickel complex ( $NiOHSal_2trien$ )

NiOHSal<sub>2</sub>trien was synthesized in the same manner as ZnOHSal<sub>2</sub>trien using nickel (II) acetate tetrahydrate (0.281 g, 1.13 mmol). NiOHSal<sub>2</sub>trien was obtained as green solid (0.34 g, 67%). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3314 (NH), 2855, 1634 (C=N), 1601, 1450, 1374, 1333, 1278, 1215, 1118, 988, 937, 905, 840, 790, 660, 559. MALDI-TOF MS (m/z) 443.5 (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ni). Anal. Calcd. For (C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ni)•3H<sub>2</sub>O: C 48.32; H 6.08; N 11.27; found C 48.26; H 6.22; N 11.55.

### 2.3.3 Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas from the reaction between MOHSal<sub>2</sub>trien and diisocyanates

Polyurethane-ureas were synthesized from MOHSal<sub>2</sub>trien (where M = Zn and Ni) and diisocyanates. The diisocyanates used were 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), isophorone diisocyanate (IPD), tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly(1,4-butanediol) prepolymer (PB), MW 900 and tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly(propylene glycol) prepolymer (PP), MW 1000. The general procedure for the synthesis of metal-containing polyurethane-ureas was as follows: A solution of diisocyanate (0.680 mmol) in DMSO (2 mL) was added to the solution of MOHSal<sub>2</sub>trien (0.334 mmol) in of DMSO (1 mL) under nitrogen atmosphere at room temperature. DBTDL (0.04 mL, 0.0665 mmol) was then added. The reaction mixture was heated at 80-90 °C for 96 h.

Finally, the reaction mixture was allowed to cool and poured into a large quantity of distilled water to precipitate the polymer. The polymer was filtered, washed several times with methanol and dried in vacuo for 24 h. Zinc- and nickel-containing polymers based on MDI and IPD were obtained as red-orange powder and red-brown powder, respectively. The yields obtained for metal-containing polyurethane-ureas were 60-90 %. Zinc- and nickel-containing polymers based on PB were obtained as yellow elastomer or brown elastomer, respectively.

Coding for various reactants is as follows; MSalOH<sub>2</sub>trien refers to metal complexes.

MDI, IPD and PB represents 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, isophorone diisocyanate (IPD) and tolylene 2,4-diisocyanate terminated poly (1,4-butanediol) prepolymer, respectively. The last two digits refer to the mole ratios of the polymer compositions.

**ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI (1:2)** : IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3322 (NH), 2922, 2854, 1693 (C=O), 1601 (C=N), 1512, 1445, 1411, 1309, 1228, 1122, 1019, 947, 851, 816, 754, 625, 506. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm); δ 8.43 (s, H, CH=N), 7.35-7.31 (m, 4H, ArH), 7.23 (s, 2H, ArH), 7.09-7.04 (m, 4H, ArH), 6.86 (d, 2H, ArH, *J*= 8.80 Hz), 6.52 (d, 2H, ArH, *J*=7.60 Hz). Anal. Calcd. For C<sub>50</sub>H<sub>44</sub> N<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Zn; C 64.27; H 4.75; N 11.99; found C 63.82, H 5.04, N 8.93.

**ZnOHSal<sub>2</sub>trien-IPD (1:2)** : IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3379 (NH), 2923, 1693 (C=O), 1625 (C=N), 1543, 1485, 1452, 1400, 1384, 1365, 1302 1223, 1182, 1124, 1021, 983, 954, 851, 793, 614.

**NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI (1:2)**: IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3333 (NH), 2922, 1693 (C=O), 1603 (C=N), 1542, 1512, 1449, 1410, 1310, 1232, 1126, 1017, 951, 819. Anal. Calcd. For C<sub>50</sub>H<sub>44</sub> N<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Zn; C 64.74; H 4.78; N 11.08; found C 64.00, H 5.05, N 10.80.

**NiOHSal<sub>2</sub>trien-IPD (1:2)**: IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3386 (NH), 2950, 2921, 1693 (C=O), 1637 (C=N), 1552, 1461, 1384, 1357, 1334, 1302, 1229, 1123, 1069, 983, 843, 765, 649.

**ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PB (1:2)**: IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 2918 (NH), 2851, 1727 (C=O), 1606 (C=N), 1540, 1458, 1408, 1372, 1225, 1108.

**NiOHSal<sub>2</sub>trien-PB (1:2)**: IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3369 (NH), 2925, 2856, 1716 (C=O), 1607 (C=N), 1546, 1456, 1415, 1375, 1228, 1109, 956, 851, 804, 769, 715, 684, 633, 485.

**ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PP (1:2)**: IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3322 (NH), 2968, 2921, 2859, 1727 (C=O), 1606 (C=N), 1544, 1458, 1411, 1376, 1232, 1104, 1018, 929, 851, 816, 765, 633.

**NiOHSal<sub>2</sub>trien-PP (1:2)**: IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3350 (NH), 2953, 2925, 2855, 1726 (C=O), 1604 (C=N), 1541, 1457, 1408, 1375, 1337, 1295, 1227, 1107, 1016, 923, 812, 769, 715, 672, 637.

#### 2.3.4 Synthesis of copolyurethane-ureas from MOHSal<sub>2</sub>trien, MDI and *m*-Xylylenediamine

The experiment was performed according to the procedure described in 2.3.3 MOHSal<sub>2</sub>trien and MDI was dissolved in dried DMSO (5 mL) in a 50 mL two necked- round bottom flask. After MOHSal<sub>2</sub>trien and MDI were mixed as the homogeneous solution, *m*-xylylenediamine in dried DMSO (1 mL) was rapidly added into the mixture rapidly with (0.04 mL, 0.0665 mmol) DBTDL as a catalyst under a nitrogen atmosphere. The reaction mixture was completed when it was stirred at 80-90 °C for 120 hours. Eventually, the hot solution was poured into distilled water to precipitate the polymer. The polymer was separated by filtration, washed with distilled methanol several times and dried in vacuo. Zinc- and nickel-containing copolymers were obtained as light yellow powder or gray green powder, respectively.

The mole ratio of metal complex : MDI : *m*-xylylenediamine employed were 0.5:3.0:1.5, 1.0:3.0:1.0 and 1.5:3.0:1.0. Coding for various reactants is as follows; MOHSal<sub>2</sub>trien represents metal complexes. MDI represents 4,4'-diphenylmethane diisocyanate. D refers to *m*-xylylenediamine. The last three digits refer to the mole ratios of the copolymer compositions.

**ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (0.5:3.0:1.5):** IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3347 (NH), 2923, 2844, 1668 (C=O), 1600 (C=N), 1544, 1512, 1439, 1410, 1310, 1232, 1112, 1018, 948, 913, 812, 699, 508.

**ZnOHSal<sub>2</sub>trien MDI-D (1.0:3.0:1.0):** IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3375 (NH), 2923, 2851, 1668 (C=O), 1601 (C=N), 1544, 1512, 1439, 1410, 1310, 1231, 1118, 1021, 811, 699, 508. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm); δ 8.59 (s, 2H, CH=N), 7.36-7.29 (m, 4H, ArH), 7.09-7.04 (m, 4H, ArH), 6.85-6.83 (d, 2H, ArH, *J*= 8.4 Hz), 6.505-6.486 (d, 2H, ArH, *J*= 7.6 Hz).

**ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.5:3.0:1.0):** IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3377 (NH), 2924, 2851, 1668 (C=O), 1600 (C=N), 1544, 1512, 1450, 1410, 1309, 1229, 1123, 1022, 983, 816, 637, 508.



**NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (0.5:3.0:1.5):** IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3333 (NH), 2923, 2854, 1668 (C=O), 1601 (C=N), 1545, 1512, 1435, 1410, 1310, 1233, 1116, 1014, 948, 913, 812, 703, 508.

**NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.0:3.0:1.0):** IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3339 (NH), 2922, 2849, 1668 (C=O), 1601 (C=N), 1544, 1512, 1443, 1410, 1310, 1232, 1116, 1018, 948, 913, 812.

**NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.5:3.0:0.5):** IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3362 (NH), 2922, 2851, 1668 (C=O), 1602 (C=N), 1542, 1512, 1450, 1410, 1310, 1231, 1112, 1018, 948, 917, 808, 703, 668, 508.

### 2.3.5 Synthesis of polyurea from the reaction between MDI and *m*-Xylylenediamine

A mixture of MDI (0.208 g, 0.833 mmol) and *m*-xylylenediamine (0.113g, 0.831 mmol) in 3 mL of dried DMSO and DBTDL (0.04 mL, 0.067 mmol) as a catalyst was heated at 80-90 °C under nitrogen atmosphere for 120 h. When the reaction mixture was completed, it was poured into distilled water to precipitate the polymer. The polymer was filtered, washed with distilled methanol and dried in vacuo. The polymer was obtained as white powder. The yield obtained for the polymer was 86 %. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>); 3313 (NH), 2921, 2851, 1648 (C=O), 1598, 1549, 1511, 1410, 1309, 1233, 1179, 1102, 1013, 815, 768, 698. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, ppm); δ 7.34-7.19 (m, 8H, ArH), 7.07-7.02 (m, 4H, ArH), 4.31-4.24 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.81-3.78 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

## 3. Results and discussion

### 3.1 Synthesis of hexadentate Schiff base metal complexes (MOHSal<sub>2</sub>trien)

ZnOHSal<sub>2</sub>trien and NiOHSal<sub>2</sub>trien were synthesized by a one-pot reaction as shown in Scheme 1. The metal complexes contain two amino and two hydroxyl groups capable of undergoing polymerization with diisocyanates to give metal-containing polyurethane-ureas which should give the polymer with good thermal stability. Both ZnOHSal<sub>2</sub>trien and

NiOHSal<sub>2</sub>trien are soluble in dimethyl formamide (DMF) and dimethyl sulfoxide (DMSO) but insoluble in tetrahydrofuran, methanol, chloroform, dichloromethane, acetonitrile.

The structure of metal complexes was confirmed by spectroscopic methods and elemental analysis. The IR spectra of ZnOHSal<sub>2</sub>trien and NiOHSal<sub>2</sub>trien show important bands of C=N stretching at 1632 and 1634 cm<sup>-1</sup>, respectively. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR data (Table 1), which can be obtained only for ZnOHSal<sub>2</sub>trien also supports its structure. <sup>1</sup>H NMR spectrum of ZnOHSal<sub>2</sub>trien show the characteristic imine -CH=N- and phenolic -OH protons at 8.10 and 9.06 ppm, respectively. The imine -CH=N- carbon of ZnOHSal<sub>2</sub>trien is observed at 166 ppm in <sup>13</sup>C NMR spectrum. MS data of both zinc and nickel complexes gives the corresponding molecular formula. Elemental analysis data shows that the experimentally determined percentage values of carbon, hydrogen and nitrogen all both metal complexes are within the calculated values.

Thermal stability of ZnOHSal<sub>2</sub>trien and NiOHSal<sub>2</sub>trien was investigated by use of TGA (Figure 1). IDT's of ZnOHSal<sub>2</sub>trien and NiOHSal<sub>2</sub>trien are found at 106 and 105 °C, respectively. Both ZnOHSal<sub>2</sub>trien and NiOHSal<sub>2</sub>trien show 10 % weight loss at the same temperature. The first stage of decomposition probably involves the loss of H<sub>2</sub>O in the metal complex structure. At the temperature above 400 °C, NiOHSal<sub>2</sub>trien show higher weight loss percentage than ZnOHSal<sub>2</sub>trien. This indicates that ZnOHSal<sub>2</sub>trien is more thermally stable than NiOHSal<sub>2</sub>trien. The residual weight at 1000 °C corresponds to the weight of metal oxides, ZnO and NiO, which formed at high temperature.

### *3.2 Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas from metal complexes and diisocyanates*

The polymerization was carried out in DMSO since the metal complexes are soluble in this solvent. Metal-containing polyurethane-ureas are synthesized from the reaction

between MOHSal<sub>2</sub>trien and diisocyanates (Scheme 2) at the mole ratio of 1:2 with dibutyltin dilaurate as a catalyst. The polymerization mechanism is the amino and hydroxyl groups in MOHSal<sub>2</sub>trien undergo reactions with isocyanate groups in diisocyanates to give urea and urethane linkages, respectively. The yields of zinc- and nickel-containing polyurethane-ureas were 68-90% and 65-93%, respectively. Zinc- and nickel-containing polyurethane-ureas were obtained as red-orange and red-brown solids, respectively.

All polymers based on MDI and PB900 show good solubility in DMF and DMSO and also soluble in some less polar solvents. However, the polymers based on IPD, namely ZnOHSal<sub>2</sub>trien-IPD and NiOHSal<sub>2</sub>trien-IPD, are partial soluble in DMSO and the insoluble part of these polymers swell in DMSO. Therefore, this result indicates that the IPD-based polymers contain both linear and crosslinked polymers.

### 3.3 Characterization of metal-containing polyurethane-ureas

#### 3.3.1 Infrared spectroscopy

IR spectra of MOHSal<sub>2</sub>trien-MDI and MOHSal<sub>2</sub>trien-HDI polymers show N-H stretching of urea group between 2918-3386 cm<sup>-1</sup>. The carbonyl stretching of urethane and urea appears as a shoulder between 1688-1699 cm<sup>-1</sup>. The imine (C=N) absorption band is observed around 1634-1606 cm<sup>-1</sup>. For example, Figure 2 shows the IR spectra of MOHSal<sub>2</sub>trien metal complex and MOHSal<sub>2</sub>trien-MDI polymer, which a new carbonyl stretching vibration of urethane and urea groups at 1688-1699 cm<sup>-1</sup> can be observed.

MOHSal<sub>2</sub>trien-PB900 show carbonyl (C=O) stretching of urethane linkage (-NCOO-) in PB around 1727-1716 cm<sup>-1</sup> but the carbonyl (C=O) stretching of urethane and urea linkage (-NCON-) resulting from the reaction between MOHSal<sub>2</sub>trien and PB is not clearly observed.

#### 3.3.2 NMR Spectroscopy

$^1\text{H}$  NMR spectrum can be obtained only for ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI as shown in Figure 3a. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI could not be obtained due to the poor solubility of the polymer. For comparison, Figure 3b shows  $^1\text{H}$  NMR spectrum of ZnOHSal<sub>2</sub>trien.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI shows the characteristic imine -CH=N- proton at 8.43 ppm. The aromatic protons of ZnOHSal<sub>2</sub>trien are found at 7.23 (s, 2H), 6.87-6.84 (d, 2H, J=8.80 Hz) and 6.53-6.51 (d, 2H, J=7.60 Hz) ppm. The aromatic protons of MDI are observed at 7.35-7.31 (m, 4H) and 7.09-7.04 (m, 4H) ppm. The methylene protons of ZnOHSal<sub>2</sub>trien in the aliphatic region of 2.4-3.7 ppm could not be clearly observed due to the overlapping with large peaks of H<sub>2</sub>O in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI shows -CH=N and aromatic peaks of the ZnOHSal<sub>2</sub>trien part similar to those observed in the metal complex itself. Comparing between the chemical shifts of the same protons on the aromatic rings of ZnOHSal<sub>2</sub>trien in ZnOHSal<sub>2</sub>trien itself and ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI, it is found that they appear at different positions. The aromatic protons of ZnOHSal<sub>2</sub>trien itself (H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>, H<sup>3</sup>) show resonance signals at 5.78-6.88 ppm, while these protons in ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI show signals at 6.51-7.23 ppm due to the electron withdrawing effect of the carbonyl carbon of urethane group. This effect is obvious for the resonance signal of H<sup>1</sup> in ZnOHSal<sub>2</sub>trien and ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI, which shifts from 5.78 to 7.23 ppm, respectively. The signal of -C=NH in ZnOHSal<sub>2</sub>trien and ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI also shifts slightly from 8.10 to 8.43 ppm, respectively.

### 3.3.3 Elemental analysis

The chemical structure of metal-containing polyurethane-ureas was confirmed by elemental analysis. For ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI, NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI, ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PB and NiOHSal<sub>2</sub>trien-PB, the elemental analysis data shows that the experimentally determined percentage values of carbon, hydrogen and nitrogen are within the calculated values. For

ZnOHSal<sub>2</sub>trien-IPD and NiOHSal<sub>2</sub>trien-IPD, the elemental analysis was not done since these polymers were partially soluble in DMSO and therefore the polymers might contain both linear and crosslinked polymers.

#### 3.3.4 Solubility

The solubility of zinc- and nickel-containing polyurethane-ureas was tested in various polar and non-polar solvents. All polyurethane-ureas, except ZnOHSal<sub>2</sub>trien-IPD and NiOHSal<sub>2</sub>trien-IPD, are soluble in polar solvents such as DMF and DMSO. These polymers are insoluble in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, MeOH and THF. The polymers based on PB900, namely ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PB and NiOHSal<sub>2</sub>trien-PB are also soluble in some less polar solvents.

#### 3.3.5 Inherent viscosity

The inherent viscosity all polyurethane-ureas was measured at 40°C in DMSO (Table 2). The viscosity of other metal-containing polyurethane-ureas is found to be in the range 0.1454-0.2696 dl/g. The inherent viscosity of ZnOHSal<sub>2</sub>trien-IPD and NiOHSal<sub>2</sub>trien-IPD are found to be 0.06319 and 0.06747, respectively, which indicated that these polymers had relatively low molecular weight when compared to other metal-containing polyurethane-ureas. These polymers contained both linear and crosslinked polymers and therefore the soluble part should be the linear polymer with low molecular weight.

Comparing to the work of Jayakumar [22] the inherent viscosity of calcium-containing polyurethane-ureas are found to be the range 0.0910-0.1090 dl/g, while the viscosity of nonmetal polyurethane-urea analogues are 0.1700-0.2710 dl/g. The lowering of the viscosity was explained that the ionic links in the polymer chain dissociated into low molecular weight fragments in polar solvents like DMSO. Therefore, the results indicated that the metal

complex in the metal-containing polyurethane-ureas in this work does not dissociate in DMSO.

### 3.3.6 Thermogravimetric analysis

TGA thermograms of zinc- and nickel-containing polyurethane-ureas are shown in Figures 4 and 5, respectively. Thermal stability of the polymers is evaluated by the IDT value and weight of residue at different temperatures. IDTs of zinc- and nickel-containing polymers are found to be in the range 215-278 °C and 194-284 °C, respectively. When the polymers are obtained from the same metal complex with different diisocyanates, the IDT decreases in the order IPD > MDI > PB = PP. Considering wt% loss of polymers, there is not much different in the initial wt% loss occurs in the temperature range 200-300 °C, whereas an appreciable difference in wt% loss in the range 350-700 °C could be observed. Considering the wt% loss of polymers at 600 °C, the MDI-based polymers are more thermally stable than the polymers based on IPD, PB and PP. Part of the IPD-based polymers was low molecular weight linear chain and therefore the polymer was less thermally stable. The PB- and PP-based polymers contain aliphatic ether from PB and PP prepolymers, which cause the polymers to have good solubility in solvents but lower thermal stability. The residual weight at 600 °C of zinc- and nickel-containing polymers is in the range 19-49, respectively. The residual weight at 900 °C of zinc- and nickel-containing polymers roughly corresponds to the amount of ZnO and NiO formed, respectively.

Nickel-containing polymers show better thermal stability than zinc-containing polymers. This result corresponded to the TGA result of the metal complexes, which indicates that NiOHSal<sub>2</sub>trien was more thermally stable than ZnOHSal<sub>2</sub>trien. Among all polymers, NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI is the most thermally stable polymers with char yield of 49% at 600 °C.

### 3.3.7 Flame retardancy

Flame-retardant property of zinc- and nickel-containing polyurethane-ureas was compared from the limiting oxygen index (LOI) values as shown in Table 3. Zinc- and nickel-containing polymers obtained from different diisocyanates show almost the same LOI value in the range 21.4-24.3.

### 3.4 Synthesis of metal-containing copolyurethane-ureas from the reaction between of MOHSal<sub>2</sub>trien, MDI and *m*-xylylenediamine

Metal-containing copolyurethane-ureas were synthesized from MOHSal<sub>2</sub>trien, MDI and *m*-xylylenediamine as shown in Scheme 3. MDI was chosen as diisocyanate in the synthesis since TGA data of the MDI-based polyurethane-ureas indicated that these polymers were the most thermally stable polymers when compared to the polymers obtained from other diisocyanates. The purpose of this work was to increase the urea linkage in the polymer structure by addition of *m*-xylylenediamine during the polymerization. It was expected that the polymers should have increased thermal stability due to more hydrogen bonding from the urea part and aromatic structure of diamine.

The reaction between MOHSal<sub>2</sub>trien, MDI and *m*-xylylenediamine (D) at variable molar ratios of MOHSal<sub>2</sub>trien:MDI:D = 0.5:3.0:1.5, 1.0:3.0:1.0 and 1.5:3.0:0.5 was carried out in dried DMSO at 80-90 °C with DBTDL as a catalyst. The yields of zinc- and nickel-containing copolyurethane-ureas are in the range 87-97% and 81-91%, respectively. Solubility test shows that these metal-containing copolyurethane-ureas were soluble in DMF and DMSO. These copolymers are insoluble in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, MeOH and THF.

All metal-containing copolyurethane-ureas have similar IR spectra. The important characteristic absorption bands are as follows: 3400-3300 cm<sup>-1</sup> (N-H stretching), 2950-2800

cm<sup>-1</sup> (aliphatic C-H stretching), the urethane-urea carbonyl that includes carbonyl absorption of metal-containing copolymers is observed as a shoulder peak around 1688-1699 cm<sup>-1</sup>, 1634-1600 cm<sup>-1</sup> (imine C=N).

Inherent viscosity of the polymers is found to be in the range between 0.1197-0.1647 dl/g for nickel-containing copolyurethane-ureas and 0.1774-0.2159 dl/g for zinc-containing copolyurethane-ureas. At the same molar ratio of MOHSal<sub>2</sub>trien:MDI:D in the copolymer, zinc-containing copolyurethane-ureas show higher viscosity than nickel-containing copolyurethane-ureas. Zinc-containing copolymers have higher inherent viscosities than ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI. The amount of *m*-xylylenediamine in nickel-containing copolyurethane-ureas does not affect the inherent viscosity value when compare with that of NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI.

TGA thermograms of zinc- and nickel-containing copolyurethane-ureas are shown in Figures 6 and 7, respectively. IDT of zinc-containing copolyurethane-ureas occurs in the temperature range 257-286 °C. Comparing to the polyurethane-ureas obtained from ZnOHSal<sub>2</sub>trien and MDI, the copolymers show an increase in IDT when the amount of *m*-xylylenediamine in the copolymers is increased. ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (0.5:3.0:1.5) shows the highest IDT at 270 °C. The weight of residue at 600 °C of the copolymers also suggests that their thermal stability increases with increasing amount of *m*-xylylenediamine in the copolymers. ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.0:3.0:1.0) has the highest char yield of 50% at 600 °C, which was higher than that of ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI.

The IDT values of nickel-containing copolyurethane-ureas follows the same trend as described in the case of zinc-containing copolyurethane-ureas that the IDT of the polymers increased with increasing amount of *m*-xylylenediamine. Increase in the amount of *m*-xylylenediamine in the nickel-containing copolyurethane-ureas does not affect the percentage of weight loss at 600 °C when compared to that of NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI.



Flame-retardant property of zinc- and nickel-containing copolyurethane-ureas was compared from the limiting oxygen index (LOI) values. All metal-containing copolyurethane-ureas show the same LOI value in the range 23.3-23.8.

#### 4. Conclusion

Hexadentate Schiff base metal complexes, ZnOHSal<sub>2</sub>trien and NiOHSal<sub>2</sub>trien, were synthesized and used in the synthesis of polyurethane-ureas and copolyurethane-ureas. All polymers were soluble in DMF and DMSO but some polymers were insoluble in methanol, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF and CHCl<sub>3</sub>. The inherent viscosity of metal-containing polyurethane-ureas and copolyurethane-ureas was examined using DMSO as a solvent at 40 °C. It is found that the value is in the range of 0.06319-0.26960 dl/g. Thermal and flame retardant property of metal-containing polyurethane-ureas and copolyurethane-ureas were investigated by thermogravimetric analysis and measuring limiting oxygen index (LOI), respectively. Among all the polymers, the NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI was found to be the most thermally stable polymer with the highest char yield of 49% at 600 °C. The LOI values of the polymers were in the range of 21.4-24.3. Thermal stability of zinc-containing copolyurethane-ureas was improved upon the addition of *m*-xylylenediamine in the polymerization. ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.0:3.0:1.0) has the highest char yield of 50% at 600 °C.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from Chulalongkorn University Ratchadaphisek Somphot Grant. The authors also thank the Institute of Biotechnology and Genetic Engineering, Chulalongkorn University for MALDI-TOF MS data.

## References

- [1] Steven M.P. "Polymer Chemistry-An Introduction" 3<sup>rd</sup> ed., Oxford University Press, USA, 1999.
- [2] George W. "The ICI Polyurethanes Book" 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, the Netherlands, 1990.
- [3] Miyamoto M, Takashima Y., Kimura Y. "Preparation of novel thermally stable polyurea by the cationic ring-opening isomerization polymerization of polycyclic pseudourea" *Macromolecules* 1998, **31**, 6822-6827.
- [4] Mallakpour S., Raheno H. "Synthesis and characterization of new polyureas based on 4-(4-aminophenyl)urazole and various diisocyanates" *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **89**, 2692-2700.
- [5] Lin J.-K., Yuki Y., Kunisada H., Kondo S. "Synthesis and characterization of new aromatic polyamides, polyimides, and polyureas containing 1,3,5-triazine rings" *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **40**, 2113-2122.
- [6] Wang H.H., Wu S.P. "Synthesis of aromatic poly(urea-imide) with heterocyclic side-chain structure" *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **74**, 1719-1730.
- [7] Park K.H., Tani T., Kakimoto M., Imai Y. "Synthesis and characterization of new soluble aromatic poly(urea-imide)s from N,N'-dimethyl- N,N'-bis(aminophenyl)urea and aromatic tetracarboxylic dianhydrides" *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 457-461.
- [8] Yeganeh H., Shamekhi, M.A. "Poly(urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability" *Polymer* 2004, **45**, 359-365.

- [9] Kumar U.S., Nanjundan S., Reddy B.S.R. "Synthesis and characterization of poly(imide-urethane-urea)s based on N,N'-bis(2-hydroxyethyl)pyromellitimide and bisureas" *J. Polym. Mater.* 2002, **19**, 221-231.
- [10] Melissaris A.P., Mikroyannidis J.A. "Phosphorus-containing crosslinkable polymers for fire- and heat-resistant applications" *Eur. Polym. J.* 1989, **25**, 275-280.
- [11] Qiu W., Zeng W. Zhang X., Li C., Lu L., Wang X., Yang X., Sanctuary, B.C. "Preparation and characterization of polyureas from divalent metal salts of sulfanilic acid" *J. Appl. Polym Sci.* 1993, **49**, 405-415.
- [12] Matsuda H., Takechi S. "Syntheses and properties of polyureas from divalent metal salts of p-amino benzoic acid, diamine and diisocyanate" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1990, **28**, 1895-1908.
- [13] Jayakumar R., Nanjundan S., Prabakaran, M. "Developments in Metal-containing polyurethanes, copolyurethanes and polyurethane ionomers" *J. Macromol. Sci. Polym. Rev. C* 2005, **45**, 231-261.
- [14] Jayakumar R., Nanjundan S. "Synthesis of zinc-containing poly(urethane-ether)s based on zinc salt of mono(hydroxypentyl)phthalate" *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 1623-1629.
- [15] Arun Prasath R., Nanjundan S., Pakula T. "Synthesis and characterization of calcium containing polyurethane-ethers" *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 1767-1778.
- [16] Arun Prasath R., Nanjundan S., Pakula T. "Thermal and dynamic mechanical behaviour of calcium containing co-polyurethanes" *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **85**, 911-923.
- [17] Jayakumar R., Nanjundan S. "Calcium-containing poly(urethane-urea)s: Synthesis, spectral, and thermal studies" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2004, **42**, 1809-1819.

- [18] Jayakumar R., Lee Y.S., Nanjundan S. "Synthesis and coating characteristics of novel calcium-containing poly(urethane ethers)" *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **92**, 710-721.
- [19] Jayakumar R., Lee Y.S., Rajkumar M. "Synthesis, characterization, and antibacterial activity of metal-containing polyurethanes" *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 288-295.
- [20] Jayakumar R., Radhakrishnan S., Nanjundan S. "Studies on poly(urethane-urea)s based on zinc salt of mono[hydroxyethoxyethyl]phthalate" *React. Funct. Polym.* 2003, **57**, 23-31.
- [21] Jayakumar R., Nanjundan S. "Studies on zinc-containing poly(urethane-ether)s" *Polym. J.* 2003, **35**, 734-739.
- [22] Jayakumar R., Lee Y.S., Nanjundan S. "Synthesis and characterization of calcium-containing poly(urethane-urea)s" *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 3488-3496.
- [23] Jayakumar R., Lee Y.S., Nanjundan S. "Studies on calcium-containing poly(urethane ether)s" *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2003, **41**, 2865-2878.
- [24] Jayakumar R., Lee Y.S., Nanjundan S. "Studies on metal-containing copolyurethanes" *React. Funct. Polym.* 2003, **55**, 267-276.
- [25] Jayakumar R., Arun Prasath R., Radhakrishnan S., Nanjundan S. "Studies on zinc-containing polyurethanes and polyurethane-ureas" *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. A* 2002, **39**, 853-877.
- [26] Jayakumar R., Rajkumar M., Nagendran R., Nanjundan S. "Studies on metal-containing polyurethanes based on divalent metal salts of mono(hydroxyethoxyethyl)phthalate" *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. A* 2001, **38**, 869-888.
- [27] Arun Prasath R., Jayakumar R., Nanjundan S. "Synthesis and characterization of polyurethanes and polyurethane-ureas based on zinc salt of

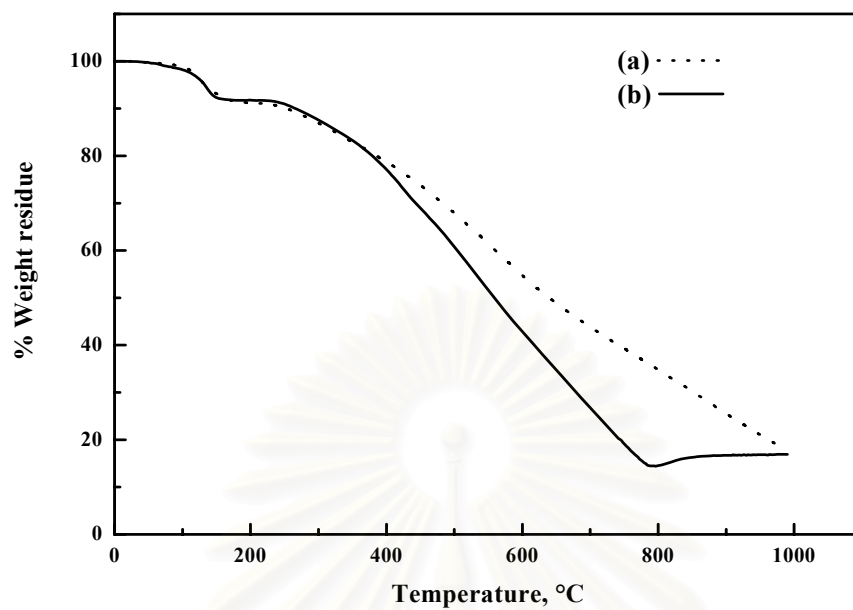
- mono(hydroxybutyl)phthalate” *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. A* 2000, **37**, 469-488.
- [28] Arun Prasath R., Vijayanand P.S., Nanjundan S. “Studies on polyurethanes and polyurethane-ureas derived from divalent metal salts of mono(hydroxybutyl) hexolate” *Polym. Int.* 2000, **49**, 1464-1472.
- [29] Arun Prasath R., Nanjundan S. “Synthesis and characterization of metal-containing polyurethanes and polyurethane-ureas” *Eur. Polym. J.* 1999, **35**, 1939-1948.
- [30] Arun Prasath R., Nanjundan S. “Synthesis and characterization of metal containing polyurethanes and polyurethane-ureas based on new divalent metal salts of mono(hydroxybutyl)phthalate” *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. A* 1998, **35**, 821-842.
- [31] Rajalingam P., Radhakrishnan G. “Synthesis and characterisation of metal-containing polyurethane-ureas” *Polymer* 1992, **133**, 2214-2216.
- [32] Matsuda H., Takechi S. “Syntheses and properties of halatotelechelic polyurethane-ureas from divalent metal salts of p-aminobenzoic acid, diamine, dialkylene glycols and diisocyanate” *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 1991, **29**, 83-91.
- [33] Rajalingam P., Radhakrishnan G., Vasudevan C., Selvi, K.T., Rao K.V. “Synthesis and characterization of new metal-containing diols for polyurethanes” *Polym. Commun.* 1990, **31**, 243-246.
- [34] Kothandaraman H., Venkatarao K., Raghavan A., Chandrasekaran V. “Metal-containing polyurethanes” *Polym. Bull.* 1985, **13**, 353-356.
- [35] Durairaj B., Rao K.V. “Synthesis of some new metal-containing polyurethane” *Eur. Polym. J.* 1980, **16**, 941-944.

- [36] Matsuda H. "Synthesis of polymers by using divalent metal salts of mono(hydroxyethyl) phthalate: metal-containing polyurethane-ureas" *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1974, **12**, 469-481.
- [37] Matsuda H. "Synthesis of polymers by using divalent metal salts of mono(hydroxyethyl)phthalate: metal-containing polyurethanes" *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1974, **12**, 455-468.
- [38] Senthilkumar N., Raghavan, A., Sultan Nasar A. "Novel-metal-containing polyurethane elastomers prepared using tetradentate Schiff base metal complexes" *Macromol. Chem. Phys.*, 2005, **206**, 2490-2500.
- [39] Chantarasiri N., Chulamanee C., Mananunsap T., Muangsin N. "Thermally stable metal-containing polyureas from hexadentate Schiff base metal complexes and diisocyanates." *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **86**, 505-513.
- [40] Chantarasiri N., Damrongkosit T., Jangwong W., Sridaeng D., Suebphan S. "Synthesis, characterization and thermal properties of metal-containing polyurethane-ureas from hexadentate Schiff base metal complexes." *Eur. Polym. J.* 2004, **40**, 1867-1874.
- [41] Annakutty K.S. and Kishore K. "A novel approach to structure-flammability correlation in polyphosphate esters" *Polymer* 1998, **29**, 1273-1276.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Figures, Tables and Schemes

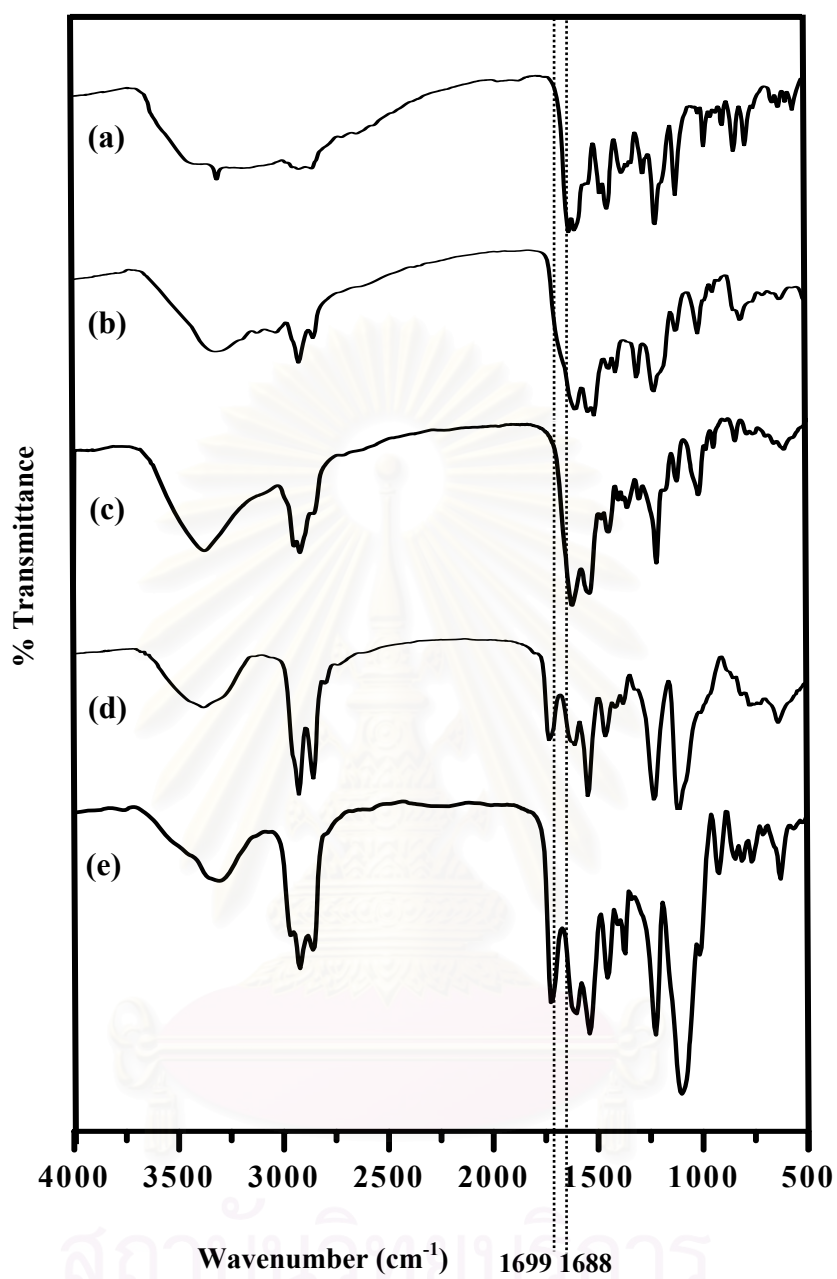
- Figure 1** TGA thermograms of (a) ZnOHSal<sub>2</sub>trien (b) NiOHSal<sub>2</sub>trien
- Figure 2** IR spectra of zinc-containing polyurethane-ureas: (a) ZnOHSal<sub>2</sub>trien; (b) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (c) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-IPD; (d) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PB, (e) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PP
- Figure 3a** <sup>1</sup>H NMR spectrum of ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI
- Figure 3b** <sup>1</sup>H NMR spectrum of ZnOHSal<sub>2</sub>trien
- Figure 4** TGA thermogram of (a) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (b) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-IPD; (c) ZnOHSal<sub>2</sub>trien- PB; (d) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PP
- Figure 5** TGA thermogram of (a) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (b) NiOHSal<sub>2</sub>trien-IPD; (c) NiOHSal<sub>2</sub>trien- PB; (d) NiOHSal<sub>2</sub>trien-PP
- Figure 6** TGA thermogram of (a) MDI-D; (b) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (c) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (0.5:3:1.5); (d) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.0:3:1.0); (e) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.5:3:0.5)
- Figure 7** TGA thermogram of (a) MDI-D; (b) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (c) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (0.5:3:1.5); (d) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.0:3:1.0); (e) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.5:3:0.5)
- Scheme 1** Synthesis of 4,4'-dihydroxysaltrien zinc and nickel complexes (MOHSal<sub>2</sub>trien)
- Scheme 2** Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas
- Scheme 3** Synthesis of metal-containing copolyurethane-ureas
- Table 1** Assignment of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR data of ZnOHSal<sub>2</sub>trien
- Table 2** Inherent viscosity of metal-containing polyurethane-ureas
- Table 3** LOI data of metal-containing polyurethane-ureas



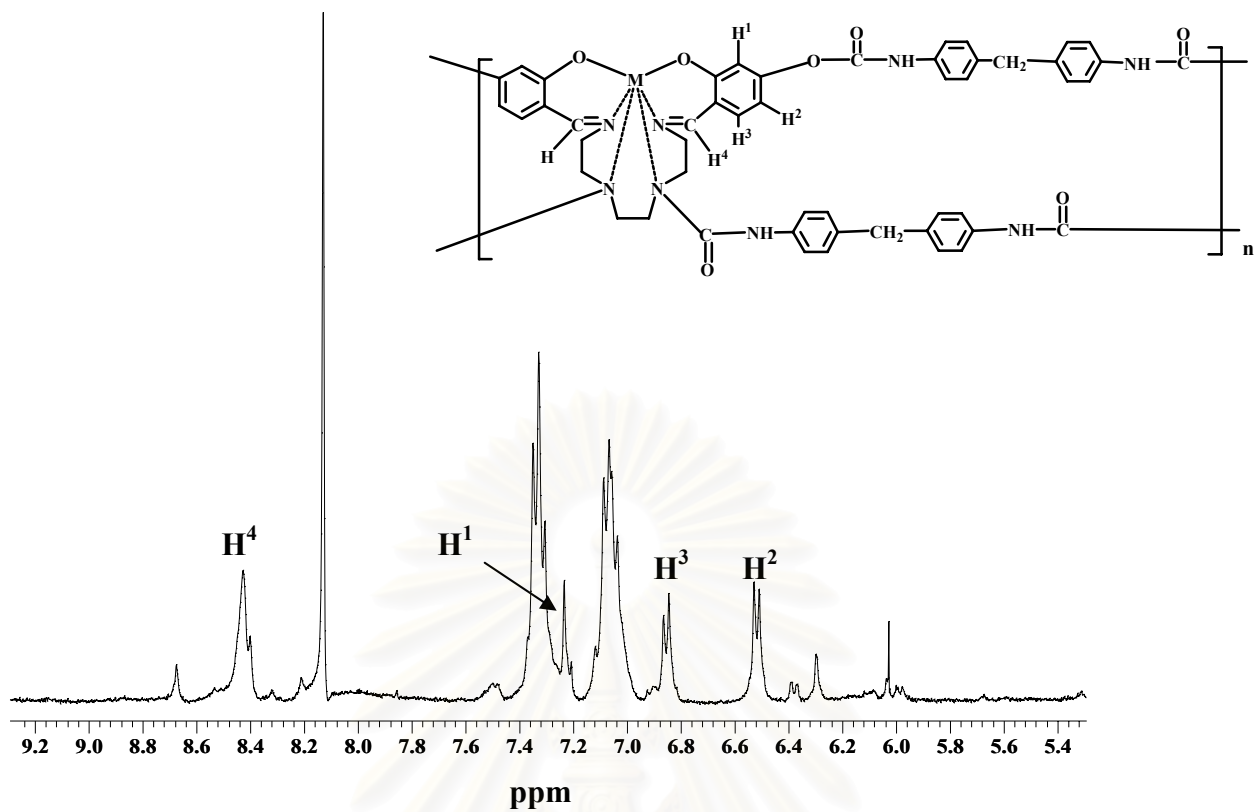
**Figure 1** TGA thermograms of (a) ZnOHSal<sub>2</sub>trien (b) NiOHSal<sub>2</sub>trien

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

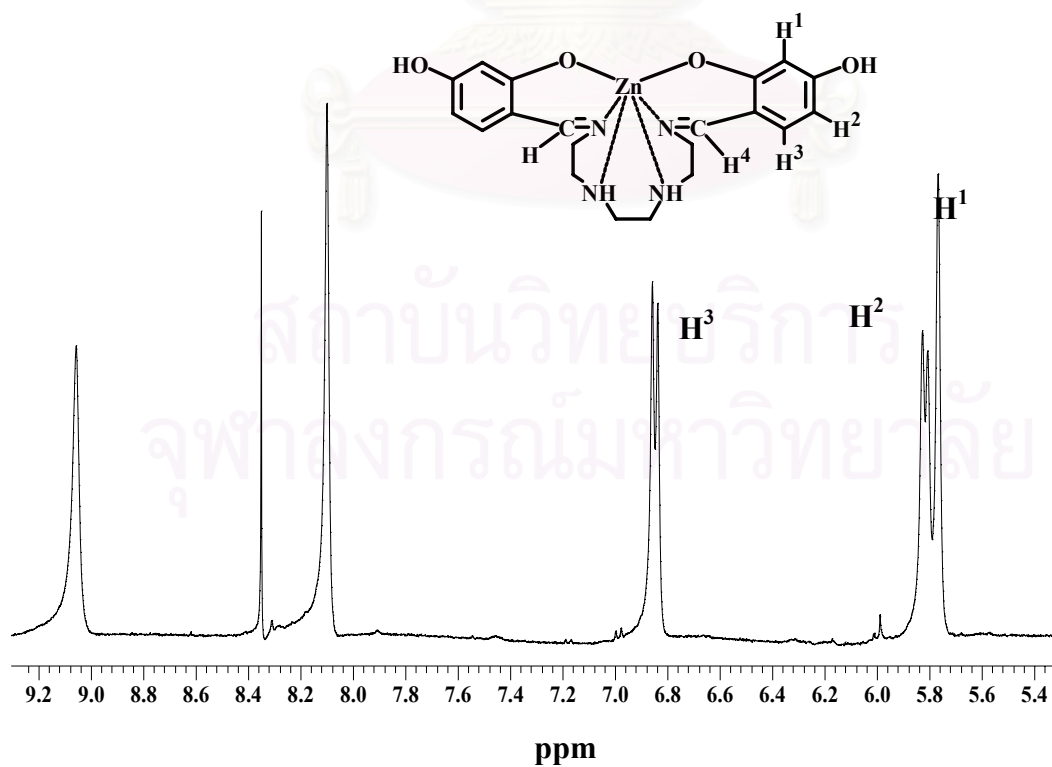




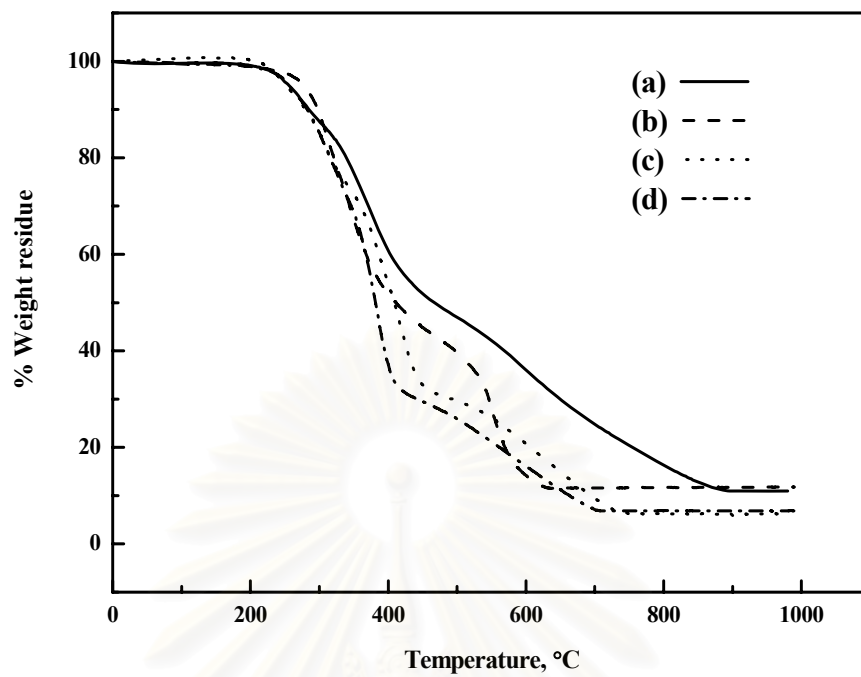
**Figure 2** IR spectra of zinc-containing polyurethane-ureas: (a) ZnOHSal<sub>2</sub>trien; (b) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (c) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-IPD; (d) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PB, (e) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PP



**Figure 3a**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI

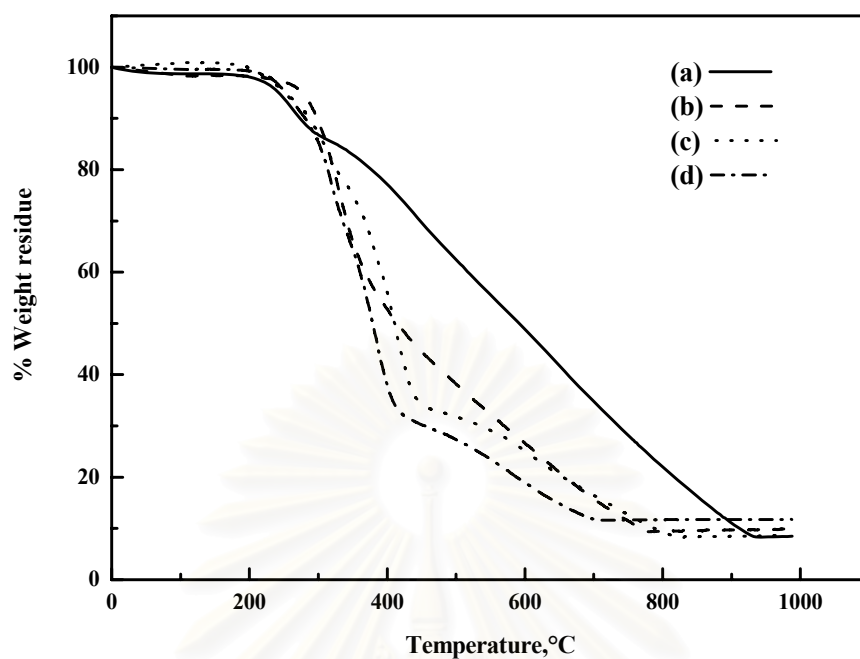


**Figure 3b**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of ZnOHSal<sub>2</sub>trien



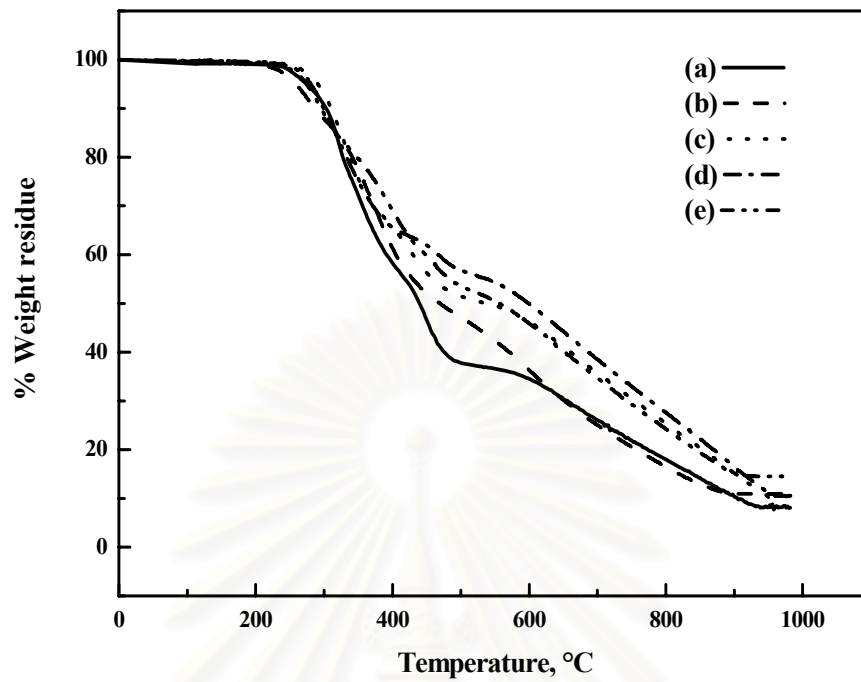
**Figure 4** TGA thermogram of (a) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (b) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-IPD; (c) ZnOHSal<sub>2</sub>trien- PB; (d) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-PP

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



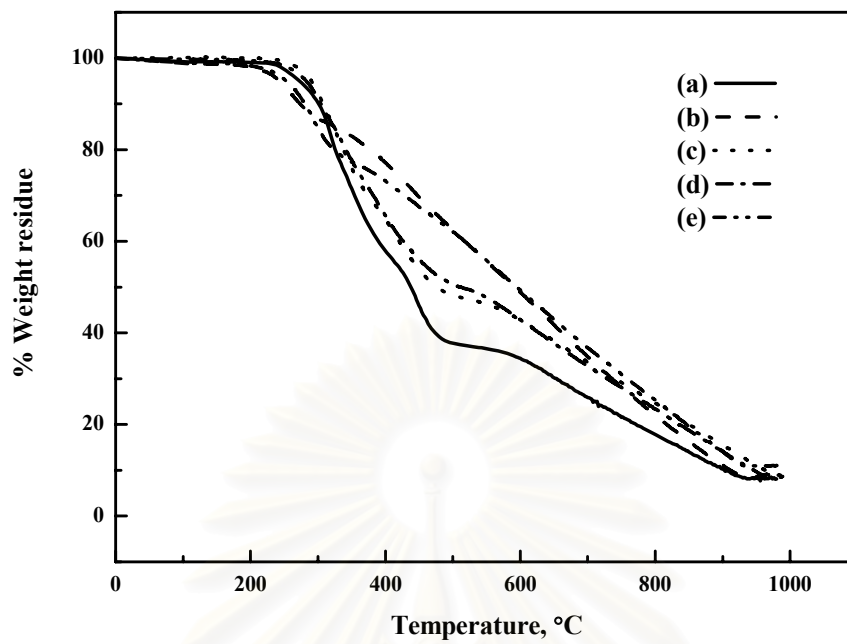
**Figure 5** TGA thermogram of (a) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (b) NiOHSal<sub>2</sub>trien-IPD; (c) NiOHSal<sub>2</sub>trien- PB; (d) NiOHSal<sub>2</sub>trien-PP

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



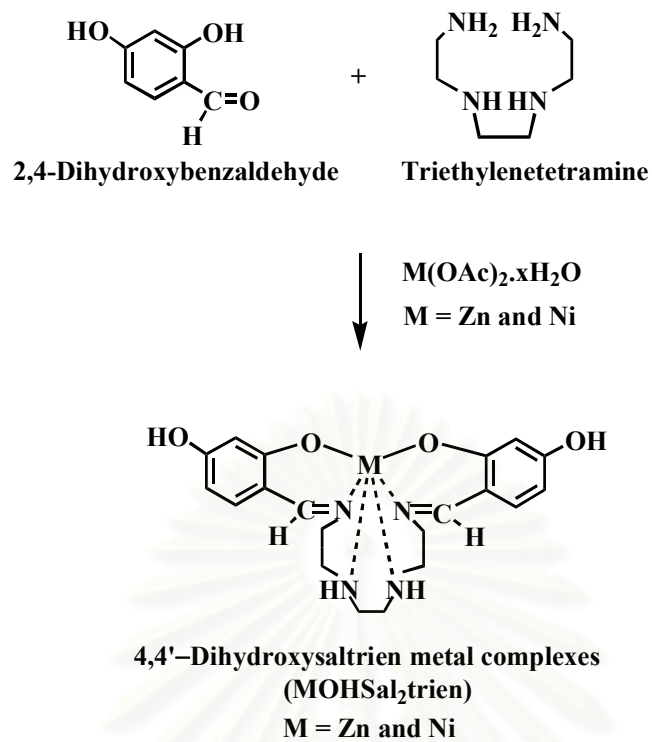
**Figure 6** TGA thermogram of (a) MDI-D; (b) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (c) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (0.5:3:1.5); (d) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.0:3:1.0); (e) ZnOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.5:3:0.5)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



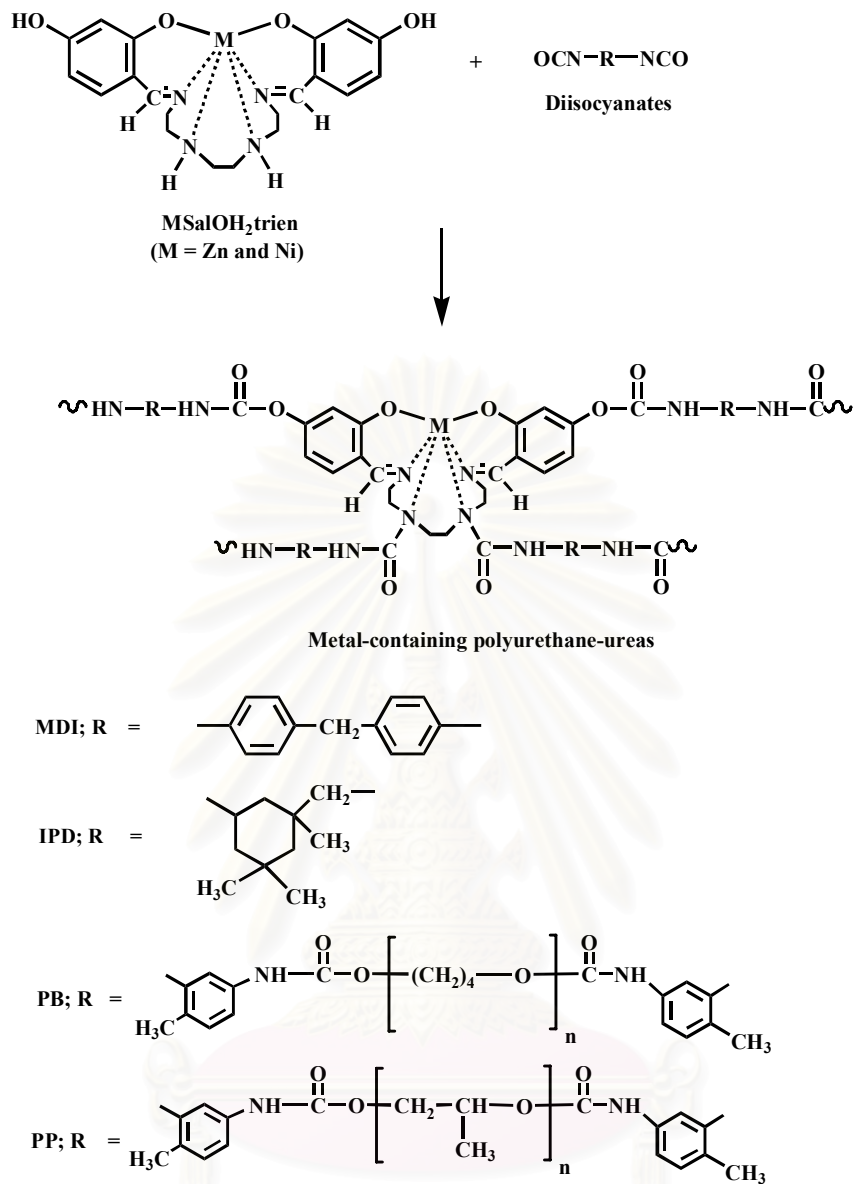
**Figure 7** TGA thermogram of (a) MDI-D; (b) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI; (c) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (0.5:3:1.5); (d) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.0:3:1.0); (e) NiOHSal<sub>2</sub>trien-MDI-D (1.5:3:0.5)

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



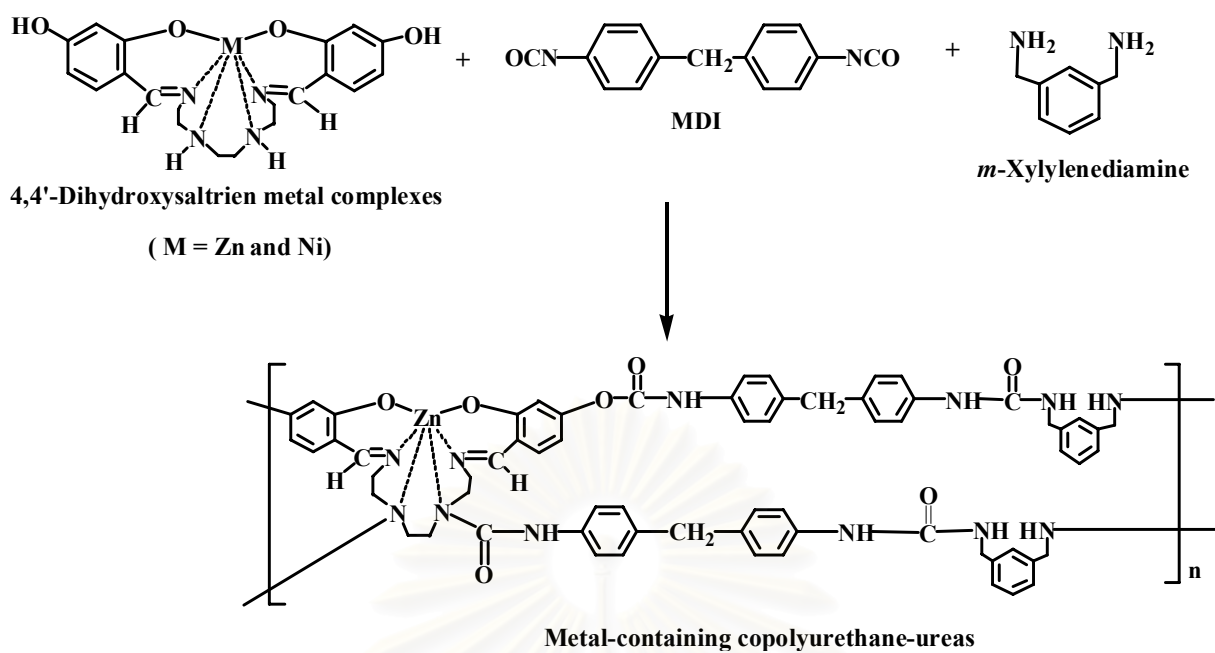
**Scheme 1** Synthesis of 4,4'-dihydroxysaltrien zinc and nickel complexes (MOHSal<sub>2</sub>trien)

สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



**Scheme 2** Synthesis of metal-containing polyurethane-ureas





**Scheme 3** Synthesis of metal-containing copolyurethane-ureas

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**Table 1** Assignment of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data of  $\text{ZnOHSa}_2\text{trien}$ 

$^1\text{H}$ NMR signals				$^{13}\text{C}$ NMR signals		
-CH=N	Ar-H	-OH	-CH <sub>2</sub>	-CH=N	Ar-H	-CH <sub>2</sub>
8.10	6.85 (d, 2H) 5.82 (d, 2H) 5.77 (s, 2H)	9.06 (s, 2H)	3.70-3.66 (m, 2H) 3.14-3.13 (m, 2H) 2.94 (s, 2H) 2.80 (d, 2H) 2.54-2.53 (m, 2H) 2.40 (d, 2H)	165.78	173.56, 161.54 136.17, 113.63 106.44, 101.17	54.42, 45.74, 43.40



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**Table 2** Inherent viscosity of metal-containing polyurethane-ureas<sup>a</sup>

Polymer	$\eta_{inh}$
<b>Zinc-containing polymers</b>	
ZnOHSal <sub>2</sub> trien-MDI	0.1648
ZnOHSal <sub>2</sub> trien-IPD	0.0632
ZnOHSal <sub>2</sub> trien-PB	0.2456
ZnOHSal <sub>2</sub> trien-PP	0.1884
<b>Nickel-containing polymers</b>	
NiOHSal <sub>2</sub> trien-MDI	0.1566
NiOHSal <sub>2</sub> trien-IPD	0.0675
NiOHSal <sub>2</sub> trien-PB	0.2696
NiOHSal <sub>2</sub> trien-PP	0.1454

<sup>a</sup>Determined at a concentration of 0.5g/100 ml in DMSO at 40°C

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**Table 3** LOI data of metal-containing polyurethane-ureas

<b>Polymers</b>	<b>LOI</b>
<b>Zinc-containing polymers</b>	
ZnOHSal <sub>2</sub> trien-MDI	22.6
ZnOHSal <sub>2</sub> trien-IPD	21.4
ZnOHSal <sub>2</sub> trien-PB	24.3
ZnOHSal <sub>2</sub> trien-PP	23.3
<b>Nickel-containing polymers</b>	
NiOHSal <sub>2</sub> trien-MDI	22.3
NiOHSal <sub>2</sub> trien-IPD	21.4
NiOHSal <sub>2</sub> trien-PB	23.7
NiOHSal <sub>2</sub> trien-PP	23.3

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

"การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน-ยูเรียทนความร้อนจากสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะประเภทไฮดรอกซีซัลไฟรอน"

รายงานความก้าวหน้าฉบับสมบูรณ์

ตารางแสดงรายละเอียดการใช้เงิน

ระหว่าง 1 ตุลาคม 2548 - 31 กันยายน 2549 (1 ปี - 2 งวด)

1. หมวดค่าตอบแทน

งวดที่ 1 - ค่าตอบแทนผู้วิจัยเดือนตุลาคม 2548 - มีนาคม 2549 (5,000 บาท x 6 เดือน)	30,000	บาท
งวดที่ 2 - ค่าตอบแทนผู้วิจัยเดือนเมษายน 2549 - กันยายน 2549 (5,000 บาท x 6 เดือน)	30,000	บาท
<b>รวมหมวดค่าตอบแทน</b>	<b>60,000</b>	<b>บาท</b>

2. หมวดค่าจ้างชั่วคราว

งวดที่ 1 - ค่าจ้างผู้ช่วยวิจัยเดือนตุลาคม 2548 - มีนาคม 2549 (4,000 บาท x 6 เดือน)	24,000	บาท
งวดที่ 2 - ค่าจ้างผู้ช่วยวิจัยเดือนเมษายน 2549 - กันยายน 2549 (4,000 บาท x 6 เดือน)	24,000	บาท
<b>รวมหมวดค่าจ้างชั่วคราว</b>	<b>48,000</b>	<b>บาท</b>

3. หมวดค่าใช้สอย

งวดที่ 1 - ค่าวิเคราะห์ตัวอย่างเดือนตุลาคม 2548 - มีนาคม 2549	0	บาท
งวดที่ 2 - ค่าวิเคราะห์ตัวอย่างเดือนเมษายน 2549 - กันยายน 2549	22,390	บาท
<b>รวมหมวดค่าใช้สอย</b>	<b>22,390</b>	<b>บาท</b>

3. หมวดค่าวัสดุ

งวดที่ 1 - ค่าสารเคมี เครื่องแก้ว และวัสดุเดือนตุลาคม 2548 - มีนาคม 2549	48,497.75	บาท
งวดที่ 2 - ค่าสารเคมี เครื่องแก้ว และวัสดุเมษายน 2549 - กันยายน 2549	121,273.62	บาท
<b>รวมหมวดค่าวัสดุ</b>	<b>169,771.37</b>	<b>บาท</b>

รวมค่าใช้จ่ายทั้งสิ้น

300,161.37 บาท