

รายงานการวิจัย

เรื่อง

การศึกษากลไกการเกิดพันธะไฮโดรเจนแบบพิเศษ เพื่อปรับปรุงสมบัติการยึดเกาะและเคลือบผิวไม้
ของสารประกอบฟีนอลลิคเรซิน

The study of intra-molecular hydrogen bonds formation for improving of adhesive strength
of wood protecting materials, phenolic resins

โดย

ผศ.ดร.ปกรณ์ โสภาประกาศิต

ผศ.ดร.ลักขณา หล่อตระกูล

เป็นงานวิจัยที่ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ประจำปี 2550

อภินันท์นาการ

ชื่อโครงการ	การศึกษากลไกการเกิดพันธะไฮโดรเจนแบบพิเศษ เพื่อปรับปรุงสมบัติการยึดเกาะและเคลือบผิวไม้ ของสารประกอบฟีนอลิกเรซิน
ผู้วิจัย	ผศ.ดร.ปกรณ์ โภภาประกาศิต และ ผศ.ดร.ลักขณา หล่อตระกูล
หน่วยงานที่สังกัด	ภาควิชาการศึกษาฯร่วมและบัณฑิตศึกษา สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้ารัตนโกสินทร์
ทุนอุดหนุนการวิจัย	ประเภททั่วไปจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ประจำปี 2550
งบประมาณ	80,000.00 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย	1 ปี ตั้งแต่ 24 พฤษภาคม พ.ศ. 2550 ถึง 23 พฤษภาคม พ.ศ. 2551

บทคัดย่อ

สารประกอบฟีนอลิกเรซินเป็นสารประกอบพอลิเมอร์ชนิดแรกที่ถูกสังเคราะห์ได้โดยนักวิจัย ซึ่งในปัจจุบันมีการใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมสารเคลือบผิวไม้ โดยสมบัติการยึดเกาะของพอลิเมอร์ชนิดนี้จะขึ้นกับความ สามารถในการเกิดอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซี ในการวิจัยนี้พบว่าสารประกอบฟีนอลิกเรซินชนิดพาราครีซอลฟอร์มัลดีไฮด์ (PCF) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรง สามารถเกิดอันตรกิริยาพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงเป็นพิเศษ เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาอย่างต่อเนื่องของหมู่ไฮดรอกซีภายในสายโซ่โมเลกุลเป็นโครงสร้างที่คล้ายกับสาร ประกอบคาลิกซ์แอรีน (calixarene) ซึ่งการเกิดโครงสร้างแบบนี้ไม่พบในสารประกอบฟีนอลิกเรซินชนิดอื่นที่ไม่มีลักษณะสายโซ่แบบโซ่ตรง เมื่อทำการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างนี้จนถึงอุณหภูมิ $\sim 170^{\circ}\text{C}$ พบว่าสามารถทำลายโครงสร้างพิเศษนี้ได้ เนื่องจากกลไกการเกิดพันธะไฮโดรเจนมีความซับซ้อน ดังนั้นจึงทำการศึกษาสมบัติและกลไกการเกิดของอันตรกิริยานี้ในสารประกอบโมเลกุลขนาดเล็ก 2 ชนิดคือ bis-2-hydroxyphenylmethane (B2HPM) และ bis-4-hydroxyphenyl methane (B4HPM) ซึ่งเป็นตัวแทนโครงสร้างของฟีนอลิกเรซินชนิดสายโซ่ตรงและแบบกึ่งตามลำดับ ผลจาก FTIR spectra ในช่วงการดูดกลืนของไฮดรอกซีของสารประกอบทั้งสองชนิดในสารละลายเจือจางของไซโครเฮกเซน พบว่า B4HPM นั้นไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซีได้ ในทางตรงข้ามพบว่า B2HPM สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลได้ ซึ่งเป็นการยืนยันการเกิดอันตรกิริยาชนิดเดียวกันในสารประกอบ PCF นอกจากนี้ยังศึกษาการกลไกการเกิดอันตรกิริยานี้โดยการคำนวณโครงสร้างและพลังงานโดยเทคนิค ab-initio calculations ซึ่งผลการคำนวณก็สอดคล้องกับผลการวิจัยจากการทดลอง

Project Name	The study of intra-molecular hydrogen bonds formation for improving of adhesive strength of wood protecting materials, phenolic resins
Research Team	Assist. Prof. Dr. Pakorn Opaprakasit and Assist. Prof. Dr. Luckhana Lawtrakul
Organization	Department of Common and Graduate Studies, Sirindhorn International Institute of Technology (SIIT)
Fund for Research	General Funding from Thammasat University Research Fund (2008)
Budget	80,000.00 Baht
Duration	1 Year, From 24 May 2007 To 23 May 2008

Abstract

Phenolic resins were the first synthetic polymer produced commercially, which are widely used in adhesive industry. The properties of these materials are strictly related to hydrogen bonding formed by their hydroxyl groups. It was found that linear structured p-cresol/formaldehyde (PCF) resins have unusually strong hydrogen bonding, due to a formation of intra-molecular hydrogen bonding in the form of "calixarene-like" structures, which cannot be formed in their branched structured counterparts. The polymer exhibited a transition temperature at $\sim 170^{\circ}\text{C}$, where the high strength hydrogen bond pattern cannot be reformed after heating the sample beyond this point. To obtain insight into this, the nature of hydrogen bonding formation in low molecular weight models are investigated by employing two phenolic analogues; bis-2-hydroxyphenylmethane (B2HPM), and bis-4-hydroxyphenyl methane (B4HPM), representing the linear and branched structures of phenolic resins, respectively. FTIR spectra of these two compounds in dilute solution of cyclohexane as a function of concentration is examined. The result shows single OH-stretching band in B4HPM, indicating almost purely "free" OH in this compound, compared to two patterns of hydrogen bonded OH characteristics observed in B2HPM, reflecting intramolecular hydrogen bonding. In addition, structural analysis is conducted to investigate rotational potential of the dihedral angle α of the two analogue models by applying ab-initio calculations. The calculation results are in good agreement with those observed from experiments.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from Thammasat University Research Fund, fiscal year 2007.

Research team



สำนักหอสมุด

Table of Contents

	Page
บทคัดย่อ	ii
Abstract	iii
Acknowledgements	iv
Table of contents	v
List of Figures	vi
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Background and Preparation of Phenolic Resins	1
1.2 Characterizations of Phenolic Resins	3
Chapter 2 Intra-molecular Hydrogen Bonding in Phenolic Resins	6
2.1 Background	6
2.2 FTIR Spectra	8
2.3 DSC Results	10
2.4 FTIR Temperature Study	12
Chapter 3 Mechanisms of Intra-molecular Hydrogen Bonding Formation in Phenolic Analogue Models and their Structural Analysis	17
3.1 Background	17
3.2 FTIR Study of Dialogue Model in Dilute Solutions	18
3.3 Structural Analysis of Analogue Models	20
Chapter 4 Conclusions and Output	24
4.1 Conclusions	24
4.2 Output	24
References	25
Appendix	26

List of Figures

Figure	Page
Figure 1.1 The synthesis pathway and structure of resol.....	1
Figure 1.2 The synthesis pathway and structure of novolac.....	2
Figure 1.3 The synthesis pathway and structure of p-cresol formaldehyde (PCF) resin.....	2
Figure 1.4 FTIR spectra of resol (a), novolac (b), and p-cresol formaldehyde resin (c).....	4
Figure 1.5 DSC thermograms of novolac and PCF.....	5
Figure 2.1 Structure of the "hindered" <i>ortho-ortho</i> bridged oligomer.....	6
Figure 2.2 Structure of the "unhindered" <i>ortho-ortho</i> bridged oligomer.....	6
Figure 2.3 Structures of calix[6]arene (a), calix[4]arene (b), and p- <i>tert</i> -butylcalix[4]arene (c).....	7
Figure 2.4 Structures of "hemi-calixarenes" and "pseudo-calixarenes": hemi-calix[4]arene (a), hemi-calix[6]arene (b), hemi-calix[8]arene (c), pseudo-calix[4]arene (d), pseudo-calix[6]arene (e), and pseudo-calix[8]arene (f).....	8
Figure 2.5 Molecular structures of phenol (a), p-cresol (b), 2,4,6-trimethylphenol (c), novolac (d), and p-cresol formaldehyde (PCF) resin (e).....	9
Figure 2.6 FTIR spectra of p-cresol formaldehyde (PCF) resin (a), novolac (b), 2,4,6-trimethylphenol (c), p-cresol (d), and phenol (e).....	9
Figure 2.7 Cyclic structures of p-cresol formaldehyde (PCF) resin; "pseudo-calixarene" structure (a), and "hemi-calixarene" structure (b).....	10
Figure 2.8 The DSC thermograms from experiments # 1 to 3.....	10
Figure 2.9 FTIR spectra of PCF resin (a), p- <i>tert</i> -butylcalix[4]arene (b), calix[4]arene (c), and calix[6]arene (d).....	12
Figure 2.10 FTIR spectra of the temperature study of calix[4]arene; 25 °C (a), and 175 °C (b).....	13
Figure 2.11 FTIR spectra of the temperature study of PCF (heating to 175 °C); 25 °C (a), 175 °C (b), and 25 °C cooled down (c).....	14
Figure 2.12 FTIR spectra of the temperature study of PCF (heating to 200°C); 25°C (a), 200°C (b), 25°C cooled down (c), and recast film (d).....	15
Figure 2.13 Summary of conformation distributions of PCF resin.....	16
Figure 3.1 Chemical structures of B2HPM (a), and B4HPM (b).....	17
Figure 3.2 FTIR spectra in a solid phase of B2HPM (a), and B4HPM (b).....	18
Figure 3.3 Infrared characteristic of OH groups in B4HPM as a function of solution concentrations.....	19
Figure 3.4 Infrared characteristic of OH groups in B2HPM as a function of solution concentrations.....	20
Figure 3.5 Rotational potential of the dihedral angle α of B4HPM.....	21
Figure 3.6 Rotational potential of the dihedral angle α of B2HPM.....	22
Figure 3.7 Contour plot of the energy hypersurface of B2HPM defined by the dihedral angles β and γ ; the absolute energy minimum is set to zero, the energy difference between the individual contour lines is 5 kJ/mol.....	22