

**MORPHOLOGICAL DESIGN OF POLYBENZOXAZINE BY
SOFT TEMPLATING METHOD**

Pornpichaya Thawepornpuriphong


A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University
2015

I28369415


580077

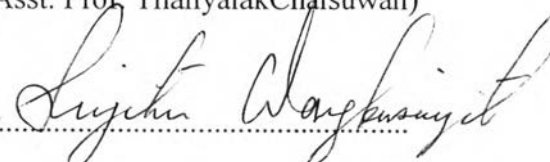
Thesis Title: Morphological Design of Polybenzoxazine by Soft Templating Method
By: Ms. Pornpichaya Thawepornpuriphong
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit
Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr


Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science.

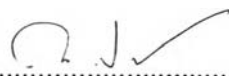

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

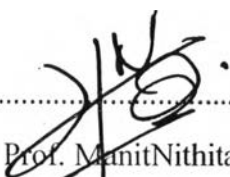
Thesis Committee:


.....
(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


.....
(Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr)


.....
(Asst. Prof. Manop Panapoy)


.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

ABSTRACT

5672020063: Polymer Science
Pornpichaya Thawepornpuriphong: Morphological Design of Polybenzoxazine by Soft Templating Method.
Thesis advisers: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr 56 pp.
Keywords: Polybenzoxazine/ Porous carbon/ Soft-templating method

Nanoporous material, especially porous carbon can be synthesized via many methods. However, some methods produced a broad pore-size distribution which might not be appropriate for certain application that required selective pore size. To overcome this drawback soft-template synthesis method, facile synthesis, has been used. Polybenzoxazine, a new type of phenolic resins that provided properties over conventional novolac and resole type of phenolic resin was used as a carbon precursor to synthesize carbon gel and triblock co-polymer, Pluronic P123, was used as a template. Polybenzoxazine-based carbon xerogel with different properties were obtained by varying different synthesis parameters including solvents, concentrations of polybenzoxazine and concentrations of surfactant, etc. The specific surface area and micropore volume could be improved by varying the concentration of surfactant and optimizing the surfactant concentration to get the highest specific surface area and large micropore volume was achieved. In addition, the condition which the carbon with highest specific surface area was reported after varying pyrolysis temperature and CO₂ activation treatment. After activation under CO₂ at 900 °C, the specific surface area and micropore volume were about four times higher than that of polybenzoxazine-based carbon xerogel without activation process. The resulting carbon can be classified as microporous carbon and can be used for gas adsorption/separation process

บทคัดย่อ

ภรณ์พิชชา ทวีพรภูริพงษ์ : (Morphological Design of Polybenzoxazine by Soft Templating Method) อ.ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เหมะปะบุตร 56 หน้า

วัสดุรูพรุนขนาดนาโน โดยเฉพาะคาร์บอนที่มีรูพรุนสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี แต่อย่างไรก็ตาม บางวิธีการนั้นให้รูพรุนที่มีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนที่หลากหลาย ซึ่งอาจจะไม่เหมาะสมสำหรับการใช้งานบางประเภท ซึ่งจำเป็นต้องเลือกใช้วิธีสังเคราะห์ที่สามารถควบคุมขนาดรูพรุนและควรเป็นวิธีที่ง่ายไม่ยุ่งยาก นั่นคือ วิธีซอฟต์แวร์เทมเพลต ในงานนี้พอลิเบนซอกซาซีนเป็นเรซินชนิดใหม่ที่ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์คาร์บอนเจลแทนเรซินฟีนอล เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ดีกว่าโนโวแลกและรีโซลจากเรซินฟีนอล นอกจากนี้ไตรบิล็อกโคโพลิเมอร์ พูโรนิคพี 123 ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวชนิดหนึ่ง ถูกนำมาใช้เป็นซอฟต์แวร์เทมเพลต โดยคณะวิจัยสามารถสังเคราะห์คาร์บอนซีโรเจล จากพอลิเบนซอกซาซีน ที่มีคุณสมบัติที่แตกต่างกันจากการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์ต่างๆ เช่น ตัวทำละลาย ความเข้มข้นของพอลิเบนซอกซาซีน และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ฯลฯ ซึ่งพบว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว จะมีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรของรูพรุนขนาดไมโคร โดยเมื่อใช้ความเข้มข้นที่เหมาะสมจะสามารถทำให้ได้พื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น และปริมาตรรูพรุนชนิดไมโครขนาดใหญ่ นอกจากนี้ เมื่อนำพรีเคอร์เซอร์เบนซอกซาซีนไปเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกันและการเผาเพื่อเพิ่มรูพรุนภายใต้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 900 องศาเซลเซียส พบว่าคาร์บอนมีพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุนขนาดไมโครเพิ่มเป็นสี่เท่าของคาร์บอนที่ไม่ผ่านการเผาเพื่อเพิ่มรูพรุนภายใต้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 900 องศาเซลเซียส โดยคาร์บอน ที่เกิดขึ้นนี้สามารถจัดเป็นคาร์บอนที่มีรูพรุนขนาดไมโคร และด้วยคุณสมบัตินี้คาร์บอนชนิดนี้สามารถนำมาใช้ในการดูดซับก๊าซและกระบวนการแยกได้

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank her advisor Assistant Professor Thanyalak Chaisuwan and co-advisors; Assistant Professor Bussarin Ksapabutr and Associate Professor Sujitra Wongkasemjit who not only originated this work, but also gave her continuous support, good suggestion, intensive recommendation and for the help, patience, encouragement they have shown during her one year in their research group.

She also would like to express her appreciation to Associate Professor Manop Panapoy, her committee, for the wonderful comments, worth advices, his kindness and help.

She wishes to thank other thesis committee; Assistant Professor Manit Nithitanakul for his suggestions. A deep appreciation is expressed to Dr. Ampira Charoensaeng for the acknowledgement and suggestion.

She would like to thanks Associate Professor Manop Panapoy and Department of Materials science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial technology, Silpakorn University for kindly support element used in this research.

This thesis work is funded by The Petroleum and Petrochemical College and by The National of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand. Moreover, this research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompote Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-26-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012)

Her thanks are also to all Sujitra's and Thanyalak's group members both her seniors and her friends. for their helps, good suggestions, friendship, and all the good memories.

Last, but not least, she thanks her family for giving her life, for educating her and giving the unconditional support to pursue her interests, and also for their love and encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
Abbreviations	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	 3
2.1 Nanoporous Material	3
2.2 Template Synthesis Method	3
2.2.1 Hard Template Method	3
2.2.2 Soft Template Method	5
2.3 Polybenzoxazine	6
2.3.1 Chemical Methodologies for Synthesis Polybenzoxazine Monomer	 7
2.4 Preparation of High Molecular Weight Benzoxazine Precursor	9
2.5 Application of Polybenzoxazine	12
2.6 Designing the Morphology of Porous Carbon	13

CHAPTER	PAGE
III EXPERIMENTAL	15
3.1 Materials	15
3.1.1 Chemicals	15
3.2 Equipment	15
3.2.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	15
3.2.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)	15
3.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	15
3.2.4 Scanning Electron Microscope (SEM)	16
3.2.5 Surface Area Analyzer (SAA)	16
3.2.6 Wide Angle X-Ray Diffraction (WAXD)	16
3.3 Experimental Procedures	17
3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine Precursor	17
3.3.2 Preparation of Carbon Xerogel	20
3.3.3 Preparation of Activated Carbon Xerogel	20
3.3.4 CO ₂ Adsorption	20
IV MORPHOLOGICAL DESIGN OF POLYBENZOXAZINE BY SOFT TEMPLATING METHOD	21
4.1 Abstract	21
4.2 Introduction	22
4.3 Experimental	23
4.3.1 Materials	23
4.3.2 Equipment	23
4.3.3 Methodology	25
4.4 Result and Discussion	28
4.4.1 The Chemical Structure of the Precursors	28
4.4.2 Thermal Behaviors of Precursors	29
4.4.3 Morphology of Polybenzoxazine-Based Porous Carbon	33

CHAPTER	PAGE
4.4.4 Surface Characterization of Polybenzoxazine-Based Porous Carbon	39
4.4.5 Order Structure of Polybenzoxazine-Based Porous Carbon	43
4.4.6 CO ₂ Adsorption	45
4.5 Conclusion	46
4.6 Acknowledgements	47
4.7 References	47
V CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS	50
REFERENCE	52
CURRICULUM VITAE	56

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
3.1	Template loading content of each sample in N, N-dimethylformamine	18
3.2	Template loading content of each sample in isopropanol	19
3.3	Template loading content of each sample in dioxane	19
4.1	Template loading content of each sample in N, N-dimethylformamine	26
4.2	Template loading content of each sample in isopropanol	27
4.3	Template loading content of each sample in dioxane	27
4.4	Gelation time of polybenzoxazine in different solvents	36
4.5	The BET analysis of carbon of polybenzoxazine in different P123 loading	40
4.6	The BET analysis of carbon of polybenzoxazine at different pyrolysis temperature	41
4.7	The BET analysis of activated carbon of polybenzoxazine at different pyrolysis temperature	42
4.8	The Lc value of polybenzoxazine based porous carbon in different solvent systems and pyrolysis temperature	44
4.9	The amount of CO ₂ adsorption at 1 ATM	46

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Preparation of porous carbon by using hard-templating method.	3
2.2	Schematic diagram for the synthesis of MCNF. AAO stands for anodic aluminum oxide and NPs for nanoparticles.	4
2.3	Preparation of porous carbon by using soft-templating method.	5
2.4	Synthesis of benzoxazine resin, where X and R are substituents. R' includes a group such as C ₂ H ₅ , CH ₃ , and benzene ring.	6
2.5	Synthesis of monofunctional benzoxazine.	7
2.6	Synthesis of bisphenol A- and methylamine-based benzoxazine.	7
2.7	Synthesis of methylenedianiline (DDM)-based benzoxazine monomer (P-ddm).	8
2.8	Chemical structure of benzoxazine (B-m) monomer.	8
2.9	Preparation of polybenzoxazine precursors.	9
2.10	Structures of B-a and PB-a.	10
2.11	Preparation of poly BA-teta precursor.	11
2.12	The structure of poly BA-teta in the fully cured state.	11
2.13	SEM images of the ordered porous carbon nanoparticles with different morphologies (A) 3wt.% (B) 6wt.% (C) 9wt.% (D) 12wt.% F127 (Li and Xue, 2012).	13
2.14	SEM images of the polybenzoxazine porous carbon nanoparticles with different morphologies a) C-DX-25: carbon from 25% polybenzoxazine in dimethylformamine (b) C-IX-25: carbon from 25% polybenzoxazine in isopropanol (c) C-DiX-25: carbon from 25% polybenzoxazine in dioxane.	14
3.1	Preparation of polybenzoxazine precursor.	17
4.1	Preparation of polybenzoxazine precursor.	25
4.2	FTIR spectrum of benzoxazine precursor and polybenzoxazine.	29

FIGURE	PAGE
4.3 DSC thermograms of partially-polymerized and fully-polymerized benzoxazine.	30
4.4 DSC thermograms of polybenzoxazine precursor in different solvent.	30
4.5 TGA thermogram of polybenzoxazine precursor and Pluronic P123.	31
4.6 TGA thermogram of polybenzoxazine in different solvents.	32
4.7 TGA thermogram of polybenzoxazine/P123 composite.	32
4.8 SEM micrographs of carbon xerogel using DMF as a solvent. (a.) 20 %wt benzoxazine (b.) 25 %wt benzoxazine. (c.) 30 %wt benzoxazine (d.) 35%wt benzoxazine.	34
4.9 Schematic micelle formation of isopropanol.	36
4.10 (a) carbon xerogel in dioxane, (b) carbon xerogel in DMF and (c) carbon xerogel in isopropanol.	37
4.11 Morphology of polybenzoxazine-based porous carbon: (a) carbon xerogel at 25 %wt PBZ without Pluronic P123 template, carbon xerogel at 25 %wt PBZ with Pluronic P123 loading. (b)1%, (c) 6%, (d) 9%, (e) 12 %, (f) 20%, (g) 22% and (h) 25%.	38
4.12 Scheme of the benzoxazine-micelle formation.	39
4.13 The N ₂ adsorption-desorption isotherm of polybenzoxazine carbon in different P123 loading.	40
4.14 The N ₂ adsorption-desorption isotherm of polybenzoxazine carbon using different pyrolysis temperature.	42
4.15 The N ₂ adsorption-desorption isotherm of polybenzoxazine activated carbon using different pyrolysis temperature.	43
4.16 XRD pattern of polybenzoxazine based porous carbon in different solvent.	44
4.17 XRD pattern of polybenzoxazine based porous carbon in different pyrolysis temperature.	45

ABBREVIATION

DMF	Dimethylformamide
Isopro	Isopropanol
TEPA	Tetraethylenepentaamine
Pluronic P123	Poly (ethylene glycol)-poly (propylene glycol)-poly (ethylene glycol)
PBZ	Polybenzoxazine