SILICA SURFACE MODIFIED BENZOXAZINE DIMER VIA MONOOXAZINE PATHWAY

Ms. Yean Sok Chea

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,
and Case Western Reserve University
2000

ISBN 974-334-202-8

Thesis Title : Silica Surface Modified Benzoxazine Dimer via Monooxazine Pathway

By : Ms. Yean Sok Chea

Program : Polymer Science

Thesis Advisors : Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai

Prof. Hatsuo Ishida

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

College Director

(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee:

(Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai)

(Prof. Hatsuo Ishida)

(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

ABSTRACT

4172036063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM

KEYWORDS : Benzoxazine/ Monooxazine Dimer/ Silane Coupling Agent /Silica Surface / Ion Extraction Resin

Yean Sok Chea: Silica Surface Modified Benzoxazine Dimer via Monooxazine Pathway. Thesis Advisors: Asst.Prof. Dr. Suwabun Chirachanchai and Prof. Hatsuo Ishida, 36 pp, ISBN 974-334-202-8

Silylbenzoxazine of 3,4-dihydro-3-triethoxysilyl-n-propyl-6-methyl-8-[(2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)cyclohexylaminomethyl]-2H-1,3-benzoxazine **2** was prepared to be a reactive precursor. Silica surface modified benzoxazine **3** was successfully obtained by coupling **2** onto fumed silica. The structural analysis by FT-IR showed characteristic peaks at 1030 cm^{-1}, 1503 cm^{-1}, 1489 cm^{-1}, which were assigned to Si-O-Si linkage, oxazine ring, and -C-N-C, respectively. ^{1}H-NMR and NOESY ^{1}H-NMR studies suggested that the preparation of **2** was successful. Elemental analysis showed that **3** was coupled onto silica surface at the hydroxyl group with the ratio of Si: **2** = 1:20. The ion extraction studies of transition metal ions by using **2**, and **3** showed the same trends, significantly in extraction for Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, and Mn^{2+}.

บทคัดย่อ

เยียน ซก เจีย : ซิลิก้าเรซิ่นที่ปรับผิวด้วยเบนซอกซาซีนไดเมอร์ด้วยวิธีการผ่านโมโนออกซาซีน (Silica Surface Modified Benzoxazine Dimer via Monooxazine Pathway) อ. ที่ปรึกษา ผศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย, ศ.ดร. ฮัตซูโอะ อิชิดะ 36 หน้า ISBN 974-334-202-8

สารประกอบไซลิลเบนซอกซาซีน 3,4-dihydro-3-triethoxysilyl-n-propyl-6-methyl-8-[(2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)cyclohexylaminomethyl]-2H-1,3-benzoxazine **2** ได้ถูกเตรียมขึ้นเพื่อเป็นสารตัวกลางที่ว่องไว สารประกอบ **3** ถูกเตรียมจากการตรึง **2** บนผิวฟูมซิลิก้า การวิเคราะห์โครงสร้างด้วย FT-IR พบพีกแสดงถึง Si-O-Si ที่ 1030 เลขคลื่น วงแหวนออกซาซีนที่ 1503 เลขคลื่น และ –C-N-C- ที่ 1489 เลขคลื่น ผลการวิเคราะห์ด้วย ^{1}H-NMR และ NOESY ^{1}H-NMR แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเกิดวงแหวนเบนซอกซาซีนเพียงด้านเดียวของไดเมอร์ ในขณะที่ผลการประเมินค่าธาตุของสารประกอบ 3 พบว่ามีการตรึงของสารประกอบ **2** บนผิวฟูมซิลิก้าประมาณ 1 โมเลกุลต่อซิลิก้า 20 โมเลกุลที่หมู่ไฮดรอกซีล การตรวจสอบสมบัติในการสกัดไอออนพบว่า สารประกอบ **2** และ **3** แสดงความสามารถในการสกัดไอออนที่คล้ายคลึงกัน คือ Pb^{2+} ได้สูงที่สุด รองลงมาคือ Cd^{2+}, Zn^{2+}, และ Mn^{2+}

ACKNOWLEDGEMENTS

She would like to express her special thanks to her Thai advisor, Asst. Prof. Suwabun Chirachanchai, who not only originated this thesis work, but also gave her intensive suggestion, invaluable guidance, constructive advice and vital help throughout this research work. She also deeply thanks to her U.S. advisor, Prof. Hatsuo Ishida for precious recommendation on the research work.

She greatly appreciates all professors for the tendered invaluable knowledge. Her gratitude is extended to Dr. Ratana Rujivanit and Dr. Nantaya Yanumet for helps during her advisor was in abroad. She also thanks for the staff at the Petroleum and Petrochemical College.

She would like to give her special thanks to Prof. Kohji Tashiro, Graduate School of Macromolecular Science, Osaka University, Japan, for the NMR and elemental analyses.

She would like to express her thanks to Dr. Neth Barom, who is her Vice-rector at her mother university, for the respective recommendation, suggestion, and discussion.

In addition, she would like to thank Mr. Apirat Laobuthee, who gave some invaluable suggestions throughout this research work. She also would like to thank to all of her friends for the warm supports and friendship.

She would like to give her grateful thank to the Department of Technical and Economic Corporation (DTEC) for the allowance to study in Thailand.

Last but not least, the sincerest appreciation is expressed for her family for the love, understanding, encouragement, and financial support.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

LIST OF SCHEMES

SCHEME PAGE