MORPHOLOGICAL DESIGN OF POLYBENZOXAZINE-BASED CARBON BY SOFT TEMPLATING METHOD

Nattikarn Moonpho

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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
2014

I28370673 570100

Thesis Title:	Morphological Design of Polybenzoxazine-based Carbon by Soft Templating Method
By:	Nattikarn Moonpho
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assist. Prof. Thanyalak Chaisuwan
	Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

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. Manit Nithitanakul)

.....

(Assoc. Prof. Manop Panapoy)

ABSTRACT

5572012063: Polymer Science Program

Nattikarn Moonpho: Morphological Design of Polybenzoxazine-based Carbon by Soft Templating Method

Thesis advisor: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, and Assoc. Prof. Sujitra Wongkesemjit 42 pp.

Keywords: Polybenzoxazine/ Soft-template Method

Porous materials, especially porous carbon have received much attention in the past decade because of their indispensable applications in energy storage and conversion, catalysis, adsorption, and others. Template method is the preparation of carbon materials with controlled architecture and relatively narrow pore size distribution. Two types of templates, classified as soft template or hard template, are used as molds to form porous materials. However, the drawbacks of hard template are multi-step and high cost. Which may cause a barrier to industrial applications. So, in this research, we report a facile process to synthesized porous carbon by using soft template method. Polybenzoxazine, a novel phenolic resin was used as a carbon precursor and triblock copolymer, Pluronic P123 was used as a template. The morphology of carbon particles could be design by adjusting the concentration of P123. The results from SEM micrographs showed that the carbon from polybenzoxazine/6.000%P123 composite exhibited a rod-like structure. Moreover, this research also study the effect of activation process by CO_2 at 900 °C in order to increase the specific surface area of the resulting carbon.

บทคัดย่อ

นัฏฐิกานต์ มูลโพธิ์ : การออกแบบโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของวัสดุคาร์บอน จากพอลิเบนซอกซาซีนโดยใช้วิธีซอฟเทมเพลต (Morphological Design of Polybenzoxazine-based Carbon by Soft Templating Method) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ์ และ รศ.ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 42 หน้า

วัสดุรูพรุน เช่น คาร์บอนที่มีรูพรุนได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีความสามารถและมีคุณสมบัติที่ใช้งานได้หลากหลาย เช่น วัสดุดูดซับ, ขั้วไฟฟ้า, และการประยุกต์ใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา เทคโนโลยีการสังเคราะห์วัสดุมีความก้าวหน้าเป็นอย่างมาก ดังนั้นจึงมีวิธีการผลิตวัสดุรูพรุน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง คาร์บอนที่มีรูพรุน หลากหลายวิธี หนึ่งในนั้นคือ การใช้วัสดุเทมเพลต การใช้วัสดุเทมเพลตสามารถแบ่งได้ 2 วิธี คือ การใช้สารอนินทรีย์เป็นเทมเพลต และใช้สารอินทรีย์เป็นเทมเพลต ซึ่งการใช้สารอนินทรีย์เป็นเทมเพลตนั้นมีข้องเสียอยู่มาก เช่น การใช้กรดหรือด่างที่มีความเข้มข้นสูงกำจัดเทมเพลตทิ้งในภายหลัง รวมไปถึงโครงสร้างรูพรุนของคาร์บอนที่ได้ยังขึ้นอยู่กับโครงสร้างของเทมเพลตอีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นการค้นคว้าหาวิธีการเตรียมวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนโดยใช้สารอินทรีย์เป็นเทมเพลต พอลิเบนซอกซาซีนเป็นเรซินที่มีประสิทธิภาพสูงถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นคาร์บอน โดยมีไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ (พรูโรนิค พี123) เป็นเท่มเพลต โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของคาร์บอน สามารถออกแบบได้โดยการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารเทมเพลต จากการการศึกษาโครงสร้างของคาร์บอนโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบส่องกราดพบว่า คาร์บอนที่ได้จากการใช้สารเทมเพลตสูงสุดที่ 6.000% ให้รูปร่างทางสัณฐานวิทยาเป็นแบบแท่ง ในขณะที่ความเข้มข้นอื่นๆให้รูปร่างในลักษณะคล้ายปะการังและแผ่น นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของกรรมวิธีก่อกัมมันต์ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้กับวัสดุคาร์บอนที่มีรูพรุนอีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

The auther would like to thank Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit for any help, suggestion, recommendation, and support.

She appreciate Mr. Uthen Thubsuang, her senior, for his useful suggestions, help, and friendship.

She would also like to thank all the member of Sujitra's and Thanyalak's group for their helps, good suggestions, friendship, and all the good memories.

She would like to thank the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand for any supported.

Last, but not least, She deeply indebted to her family for their love, care 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	**LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	16
	3.1 Materials	16
	3.1.1 Chemicals	16
	3.2 Equipments	16
	3.2.1 Fourier Tranform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	16
	3.2.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)	16
	3.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	17
	3.2.4 Scanning Electon Microscope (SEM)	17
	3.2.5 Surface Area Analyzer (SAA)	17
	3.3 Experimental Procedures	17
	3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine Precursor	17
	3.3.2 Preparation of Carbon Xerogel	19
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	20
	4.1 Abstract	20

CHAPTER **PAGE**

4.2 Introduction 21

4.3 Experimental 22

4.3.1 Materials 22

4.3.2 Equipments 22

4.3.2.1 Fourier Tranform Infrared Spectroscopy (FT-IR) 22

4.3.2.2 Thermogravimetric Analysis (TGA) 22

4.3.2.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 23

4.3.2.4 Scanning Electon Microscope (SEM) 23

4.3.2.5 Surface Area Analyzer (SAA) 23

4.3.3 Experimental Procedures 23

4.3.3.1 Synthesis of Polybenzoxazine Precursor 23

4.3.3.2 Preparation of Carbon Xerogel 25

4.4 Results and Discussions 25

4.4.1 The Chemical Structure of the Precursors 25

4.4.2 Thermal Behaviors of Precursors 26

4.4.3 Morphology of Carbon Xerogel 30

4.4.3.1 Morphology of Carbon Xerogel Derived from Polybenzoxazine and Polybenzoxazine /P123 Composite 30

4.4.3.2 Morphology of Activated Carbon Xerogel 32

4.4.4 Surface Characterization of Polybenzoxazine-derived Carbon Xerogel 32

4.5 Conclusions 35

4.6 Acknowledgements 35

4.7 References 35

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 37

REFFENCES 38

CHAPTER		PAGE
	CURRICULUMVITAE	42

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	The Molar Ratio of Bisphenol-A (BA), Amines, and Aldehydes in Each Precursor	12
3.1	Template Loading Content of Each Sample	18
4.2	Surface Area, Total Pore Volume, and Average Pore Diameter of Carbon Xerogel Prepared from Polybenzoxazine and Nanoporous Carbon Derived from Polybenzoxazine by Using P123 as a Soft Template	33
4.3	Surface Area, Total Pore Volume, and Average Pore Diameter of Carbon Xerogel Prepared from Polybenzoxazine and Nanoporous Carbon Derived from Polybenzoxazine by Using P123 as a Soft Template After Activated by CO_2 at 900 °C	33

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Preparation of Porous Carbon by Using Hard-templating Method	4
2.2	Preparation of Porous Carbon by Using Soft-templating Method	5
2.3	Preparation of Porous Carbon by Using Polystyrene-block-Poly(4-vinylpyridine) as a Soft Template	6
2.4	Preparation of Porous Carbon. (a) Self-assembly of Carbon Precursor and Surfactant. (b) Obtaining of COU-1 via Removal of Surfactant by Direct Carbonization	7
2.5	Synthesis of Benzoxazine Resin, Where X and R are Subtituents. R includes a Group such as Benzene, CH_3, and C_2H_5	7
2.6	Synthesis of 3,4-Dihydro-2H-1,3-Benzoxazines	8
2.7	Chemical Structure of Benzoxazine (B-m) Monomer	10
2.8	Preparation of Polybenzoxazine Precursors	11
2.9	Preparation of AB-ρ-Aminophenol (AB-PAP) as a Polybenzoxazine Prepolymer	11
2.10	Preparation of Poly BA-Teta Precursor	12
2.11	The Structure of Poly BA-Teta in The Fully Cured Stage	13
2.12	SEM Images of the Ordered Porous Carbon Nanoparticles with Different Morphologies: (A) 3 wt%, (B) 6 wt%, (C) 9 wt%, (D) 12 wt% F127	14
2.13	TEM Images of the Ordered Porous Carbon Nanoparticles With Different Morphologies: (A) 3 wt%, (B) 6 wt%, (C) 9 wt%, (D) 12 wt% F127	15
3.1	Preparation of Polybenzoxazine Precursor	18
4.2	FT-IR Spectrum of Polybenzoxazine Precursors	25
4.3	DSC Thermograms of Polybenzoxazine Precursor	26
4.4	DSC Patterns of Polybenzoxazine/P123 Composite at a Various Compositions: 0.188%, 0.375%, 0.750%, 1.500%, 3.000% and 6.000% P123	27

4.5	DSC Patterns of Polybenzoxazine/P123 Composite at a Various Compositions: 0.188%, 0.375%, 0.750%, 1.500%, 3.000%, and 6.000% P123 After Curing at 220°C	27
4.6	TGA Thermogram of Polybenzoxaine Precursor and Pluronic P123	28
4.7	TGA Thermogram of Polybenzoxazine/P123 Composite	28
4.8	Morphology of Polybenzoxazine-based Carbon Xerogel: (a) Carbon Xerogel without Pluronic P123 Template, (b) Carbon Xerogel with Pluronic P123 Loading 0.188%, (c) 0.375%, (d) 0.750%, (e) 1.500%, (f) 3.000%, and (g) 6.000%.	30
4.9	Scheme of The Benzoxazine-P123 System	31
4.10	Morphology of Activated Carbon Derive from Polybenzoxazine/ 6.000% P123 Composite: (a) 4000 Magnificant, (b) 15000 Magnificant	32
4.11	N_2 Adsorption-Desorption Isotherms of Polybenzoxazine-based (a.) Porous Carbon and (b.) Activated Porous Carbon Using Different Concentration of P123 Template.	34

ABBREVIATIONS

CX	Carbon xerogel
AC	Activated carbon