

**HYBRID POROUS CARBON NANOCOMPOSITES: EFFECT OF AMINE
AND SURFACTANT ON POROUS CARBON STRUCTURE**

Sirapop Prathumthone

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

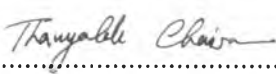
2013

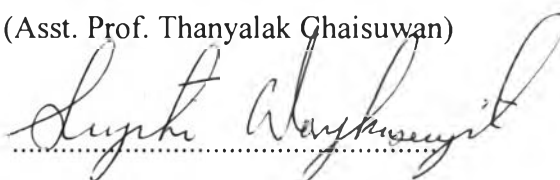
Thesis Title: Hybrid Porous Carbon Nanocomposites : Effect of Amine and Surfactant on Carbon Porous Structure
By: Sirapop Pratoomtone
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan
Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit

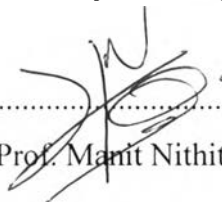
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

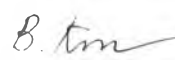

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


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


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


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


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

ABSTRACT

5472040063: Polymer Science Program

Sirapop Pratoomtong: Hybrid Porous Carbon Nanocomposites :

Effect of Amine and Surfactant on Carbon Porous Structure

Thesis Advisors: Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, and Assoc. Prof.

Sujitra Wongkasemjit 46 pp.

Keywords: Polybenzoxazine, Surfactant, Porous material, Nanoporous

Polybenzoxazine (PBZ), a new type of additional-cure phenolic system, has been successfully synthesized by sol-gel method and ambient drying process to use as a precursor for producing carbon xerogels. In this work, we aim to study the effect of non-ionic (Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol)) on the pore structure of polybenzoxazine-based carbon xerogels. The chemical structure of the polybenzoxazine xerogel was confirmed by FTIR measurements. Thermal properties were characterized by DSC and TGA. The microstructure of organic xerogels was observed by field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi/S-4800 model) and Quantachrome-Autosorp1-MP. The mesopore diameters in the range of 3.59-4.58 nm was obtained by using different concentrations of (Poly(ethylene glycol)-*block*-poly(propylene glycol)-*block*-poly(ethylene glycol)). At the concentration 0.030 M of surfactant showed the highest mesoporosity of 0.11 cc/g and At the concentration 0.090 M show the highest BET surface area of 19 m²/g.

บทคัดย่อ

นายสิรภพ ประทุมโทน: ไฮบริดพอร์สคาร์บอนนาโนคอมโพสิต : การศึกษาสมบัติของโครงสร้างคาร์บอนโดยผลของเอมีนและสารลดแรงตึงผิว (Hybrid Porous Carbon Nanocomposites : Effect of Amine and Surfactant on Carbon Porous Structure) อ. ที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ และ รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ 46 หน้า

พอลิเบนซอกซาซีน, สารระบบพีโนลิกที่มีการแอตติชั้่นนอลเดี่ยวชนิดใหม่ สามารถสังเคราะห์ได้สำเร็จด้วยวิธี โซล-เจล และ ทำให้แห้งด้วยวิธีการแอมเบียนท์เพื่อใช้สารตั้งต้นในการผลิตคาร์บอนซีโรเจล ในงานวิจัยนี้ตั้งเป้าหมายว่าจะศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ (บลิ๊อคโคพอลิเมอร์ของพอลิเอทิลีนไกลคอล/พอลิโพรพิลีนไกลคอล/พอลิเอทิลีนไกลคอล) ในด้านโครงสร้างรูพรุนของคาร์บอนซีโรเจลที่ผลิตจากพอลิเบนซอกซาซีน โครงสร้างทางเคมีสามารถตรวจสอบและยืนยันได้จากเครื่อง FTIR สมบัติทางความร้อนสามารถศึกษาได้จากเครื่อง DSC และ TGA ส่วนโครงสร้างระดับไมโครสามารถสังเกตได้จากเครื่อง SEM (FE-SEM, Hitachi รุ่น S-4800) และ Quantachrome-Autosorp1-MP. รูพรุนขนาดเมโซมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 3.59-4.58 นาโนเมตร โดยได้จากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ที่ความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ของสารลดแรงตึงผิวแสดงให้เห็นปริมาณที่มากที่สุดของรูขนาดเมโซ 0.11 cc/g และที่ความเข้มข้น 0.09 จะได้พื้นที่ผิวมากที่สุดที่ 19 m²/g

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to take this opportunity to thank Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Ph.D. Students, PPC staffs, and all of my friends for their kind assistance, good advice, and great support during my research times. I had pleasant working time with all of them. The acknowledgments would not be complete without saying how much I appreciate the moral support that I have received from my family.

Finally, I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the Center of Excellence for Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
Abbreviations	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 16
3.1 Materials	16
3.2 Equipment	16
3.3 Methodology	17
3.3.1 Synthesis of polybenzoxazine-based carbon xerogels	17
3.3.2 Identification of microstructure and morphology	19
 IV RESULTS AND DISCUSSION	 21
4.1 The chemical and physical structure of polybenzoxazine	21
4.2 Thermal behaviors of polybenzoxazine precursors	24
4.3 The density and porosity of material from gas pycnometer	26
4.4 Effects of Nonionic surfactant on porous structure	29

CHAPTER	PAGE
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	40
REFERENCES	42
CURRICULUM VITAE	46

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Definitions about porous solids	3
2.2	Pore structure of PBZ-based carbon xerogels prepared from 10%w/w of benzoxazine precursor using different concentrations of CTAB	12
2.3	Pore structure of PBZ-based carbon xerogels prepared from 10%w/w of benzoxazine precursor using different concentrations of NP30	13
4.1	Average density and % porosity of various amine	27
4.2	Pore characteristics of organic xerogels by ambient pressure drying at different concentrations of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol)	39

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	Curing reaction of benzoxazine monomer to polybenzoxazine. 6
2.2	Synthesis of 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines. 8
2.3	Chemical structure of benzoxazine (B-m) monomer. 9
2.4	Preparation of mesoporous carbon foams by a surfactant templating approach. 9
2.5	Effect of surfactants on the polymer pore size. (A) cationic surfactant; (B) anionic surfactant. 11
2.6	Mesopore size distributions of polybenzoxazine-based carbon xerogels using different concentrations of CTAB, determined by BJH method. 14
2.7	Mesopore size distributions of polybenzoxazine-based carbon xerogels using different concentrations of Synperonic NP30, determined by BJH method. 15
3.1	Structure of the benzoxazine precursor 17
3.2	The synthesis of carbon xerogels from polybenzoxazine precursors. 18
3.3	Schematic of a step of curing. 19
4.1	Pictures of Polybenzoxazine (a) polybenzoxazine, (b) polybenzoxazine after drying (c) polybenzoxazine after curing. 21
4.2	FTIR spectra of 25% w/w of benzoxazine precursor added with Poly (ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol) 0.09M using different step 23

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.3	DSC thermograms of (a) the polybenzoxazine precursor after drying at 80°C (pre-cured) for 2 days and (b) after heat treatment at 180 °C (fully-cured).	24
4.4	TGA thermogram of PBZ xerogels (—) and PBZ xerogels added with Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol) 0.09M (.....).	25
4.5	Fuse carbon xerogel of 4,4-Diaminodiphenylmethane.	26
4.6	SEM micrograph of the carbon xerogel derived from 25 wt% of polybenzoxazine with Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol).	27
4.7	Formation model of microsphere of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol) system.	29
4.8	N ₂ adsorption-desorption isotherms of polybenzoxazine-based organic xerogels using 0.003 M of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol).	31
4.9	Mesopore size distributions of polybenzoxazine-based organic xerogels using 0.003 M of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol), determined by BJH method.	32
4.10	N ₂ adsorption-desorption isotherms of polybenzoxazine-based organic xerogels using 0.009 M of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol).	33

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
4.11	Mesopore size distributions of polybenzoxazine-based organic xerogels using 0.009 M of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol), determined by BJH method.	34
4.12	N ₂ adsorption-desorption isotherms of polybenzoxazine-based organic xerogels using 0.030 M of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol).	35
4.13	Mesopore size distributions of polybenzoxazine-based organic xerogels using 0.030 M of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol), determined by BJH method.	36
4.14	N ₂ adsorption-desorption isotherms of polybenzoxazine-based organic xerogels using 0.090 M of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol).	37
4.15	Mesopore size distributions of polybenzoxazine-based organic xerogels using 0.090 M of Poly(ethylene glycol)- <i>block</i> -poly(propylene glycol)- <i>block</i> -poly(ethylene glycol), determined by BJH method.	38

ABBREVIATIONS

BET	Brunauer Emmitt Teller
DMF	Dimethylformamide
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
OX	Organic xerogel
PBZ	Polybenzoxazine
SEM	Scanning electron microscopy
TGA	Thermogravimetric analysis