

**A NOVEL TYPE OF ION EXTRACTION MATERIAL USING
HOST - GUEST PROPERTIES OF POLYBENZOXAZINE
LOCAL STRUCTURE**

Ms. Wanida Siripattanasarakit

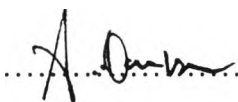
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University

1997

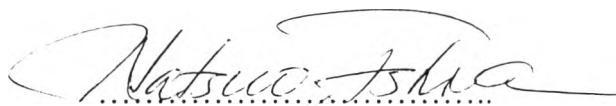
ISBN 974-636-181-3


Thesis Title : A Novel Type of Ion Separation Material Using
Host-Guest Properties of Polybenzoxazine Local
Structure
By : Ms. Wanida Siripattanasarakit
Program : Polymer Science
Thesis Advisors : Prof. Hatsuo Ishida
Dr. Suwanbun Chirachanchai


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

.....Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee


.....
(Prof. Hatsuo Ishida)


.....
(Dr. Suwanbun Chirachanchai)


.....
(Asst. Prof. Sujitra Wongkasemjit)

ABSTRACT

##952017 : POLYMER SCIENCE PROGRAM
KEYWORD : INCLUSION COMPOUND / POLYBENZOXAZINE /
METAL ION EXTRACTION PROPERTIES /
WANIDA SIRIPATTANASARAKIT : A NOVEL TYPE OF
ION SEPARATION MATERIAL USING HOST-GUEST
PROPERTIES OF POLYBENZOXAZINE LOCAL STRUCTURE.
THESIS ADVISORS : PROF. HATSUO ISHIDA AND
DR. SUWABUN CHIRACHANCHAI. 33 pp. ISBN 974-636-181-3

Calixarene, cyclodextrin or crown ether are well known to form inclusion compounds with various guest molecules. The development of inclusion compound as an ion extraction material has received much attention as a mean to improve efficient industrial applications. Recently, Ishida et al. proposed the preparation of a novel type phenolic resins, the polybenzoxazines and the applications for composite materials. However, it is expected that polybenzoxazines show the interaction between metal ions due to their specific structures as known in the case of ordinary phenolic materials. The present work explores polybenzoxazine as an inclusion compound by investigating the ion interaction among various metal cations. It is found that the ion extraction phenomena in liquid / liquid phase system is controlled by the concentration of polybenzoxazine, the type of the organic phase and the type of metal ions. It can be concluded that the polybenzoxazine can be expected for a use as a novel type of ion separation material, owing to the host-guest specific properties.

บทคัดย่อ

วนิดา ศิริพัฒนสารกิจ : การพัฒนาสารประกอบชนิดใหม่เพื่อการแยกสกัด
ไอออนโดยใช้สมบัติ โฮสต์-เกสต์ ของพอลิเบนซอกซาซีน (A Novel Type of
Ion Separation Material Using Host-Guest Properties of
Polybenzoxazine Local Structure) อ.ที่ปรึกษา : ศ. ฮัตสึโอะ อิชิดะ
(Prof. Hatsuo Ishida) และ ดร. สุวบุญ จิระชาญชัย 33 หน้า
ISBN 974-636-181-3

คาลิกซาริน, ไซโคลเด็กซทริน และควรวานอีเธอร์ เป็นสารประกอบที่เป็นที่รู้จักกันอย่างดี
ในการรวมตัวเป็นสารประกอบอินคลูชันกับโมเลกุลต่างๆ การพัฒนาสารประกอบอินคลูชันเพื่อ
เป็นวัสดุตัวกลางที่ใช้ในการแยกสกัดไอออนได้รับความสนใจในการนำไปประยุกต์เพื่อใช้ในระดับ
อุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก ในช่วงเวลาที่ผ่านมากลุ่มวิจัยอิชิดะได้เสนอการเตรียมพอลิเบนซอกซา
ซีนซึ่งเป็นเรซินประเภทฟีนอลและการใช้งานด้านคอมโพสิต อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสนใจว่า พอลิ
เบนซอกซาซีนจะสร้างสภาวะเฉพาะในการรวมกับโมเลกุลหรือไอออนของโลหะในรูปแบบของสาร
ประกอบอินคลูชัน เนื่องจากโครงสร้างพิเศษที่มีลักษณะคล้ายกับสารประกอบฟีนอล โดยเฉพาะคาลิ
กซาริน ดังนั้นงานวิจัยนี้จะเป็นการค้นพบสมบัติในเชิงสารประกอบอินคลูชันของพอลิเบนซอกซา
ซีน โดยการวิเคราะห์การสร้างพันธะระหว่างไอออนบวกของโลหะประเภทต่างๆ จากผลการศึกษา
ได้พบปรากฏการณ์อินคลูชันในระบบการแยกแบบของเหลว / ของเหลว ซึ่งพบว่าจะถูกควบคุมโดย
ความเข้มข้นของพอลิเบนซอกซาซีน, ชนิดของตัวทำละลายอินทรีย์และชนิดของไอออนของโลหะ
จึงสรุปได้ว่า พอลิเบนซอกซาซีนจะเป็นความหวังในการนำไปประยุกต์เป็นวัสดุสำหรับแยกสกัด
ไอออนประเภทใหม่โดยอาศัยสมบัติการเป็นโฮสต์-เกสต์ที่เฉพาะนี้

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to express the deepest gratitude to her advisors, Prof. Hatsu Ishida and Dr. Suwabun Chirachanchai for their constant enthusiasm and support throughout this study. Their invaluable guidance has been essential for the completion of this thesis.

She greatly appreciates all professors who taught her and helped to establish the knowledge used in this work through their courses. She is also greatly indebted to teachers and all the staffs of the college who contributed in various degrees to the success of her thesis.

She would like to thank Siam Chemical Industry (Thailand) for providing the chemicals to support her work, the National Metal Materials Technology Center (MTEC) for running light scattering instrument for molecular weight measurement.

She also wishes to thank Douglas J. Allen, Hong Yee Low, Ratjana Srithawatpong, Nithinart Suppakarn and Sukit Limpijumnong for helping her do experiments during her visit at Case Western Reserve University.

Finally, she is indebted to her father, mother, brothers, sisters and friends whose love, concern, encouragement and understanding played the greatest role in her success.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER	PAGE
Title Page	i
Abstract	iii
Acknowledgments	v
Table of Contents	vi
List of Table	viii
List of Figures	ix
I INTRODUCTION	1
II EXPERIMENTAL SECTION	
2.1 Materials	7
2.2 Material Characterization	7
2.3 Preparation of Benzoxazine	8
2.4 Preparation of Ion Solution	9
2.5 Ion Extraction Observation	9
III RESULTS AND DISCUSSION	
3.1 Characterization of Benzoxazine	10
3.2 Molecular Weight Determination	12
3.3 Ion Extraction Property	12
3.3.1 Factor of Molecular Assembly	14
3.3.2 Factor of Organic Phase in Liquid/Liquid System	16
3.3.3 Factor of Metal Ion Species	22
3.3.4 Factor of B-m Concentration	24

CHAPTER	PAGE
3.4 The Comparison between B-m and Other Ionophore	24
IV CONCLUSION	29
V FUTURE ASPECT	30
REFERENCES	31
CURRICULUM VITAE	33

LIST OF TABLE

TABLE		PAGE
1	Size of metal ion species	23

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1	Crown macroring inclusion compounds (Coronates)	3
2	A : Cyclodextrins	
	B : Three-dimensional cone-structure of β -cyclodextrin	3
3	A : Calixarenes	
	B : Cone- or calix-like conformation of calixarenes	4
4	Benzoxazine structure	5
5	Picric acid	9
6	FTIR spectra of B-m oligomer	11
7	Extraction percentage of metal picrate by B-m monomer in CH_2Cl_2	15
8	Extraction percentage of metal picrate by B-m monomer in CHCl_3	17
9	Extraction percentage of metal picrate by B-m monomer in toluene	18
10	Extraction percentage of metal picrate by B-m oligomer in CH_2Cl_2	19
11	Extraction percentage of metal picrate by B-m oligomer in CHCl_3	20
12	Extraction percentage of metal picrate by B-m oligomer in toluene	21
13	Comparison of the extraction percentage of calcium picrate	26
14	Comparison of the extraction percentage of lithium picrate	27
15	Comparison of the extraction percentage of sodium picrate	28