

**SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF POLYBENZOXAZINE  
MEMBRANES**



Kansiri Pakkethati

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Doctor of Philosophy  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
and Case Western Reserve University

2012

551759


**Thesis Title:** Synthesis and Applications of Polybenzoxazine Membranes  
**By:** Kansiri Pakkethati  
**Program:** Polymer Science  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit  
Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan


---

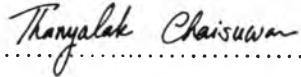
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.


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


**Thesis Committee:**

  
.....  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

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

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

  
.....  
(Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai)

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

## ABSTRACT

4982005063: Polymer Science Program

Kansiri Pakkethati: Synthesis and Applications of Polybenzoxazine Membranes.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan, 100 pages

Keywords: Polybenzoxazine/ Static light scattering/ Dynamic light scattering/ Pervaporation/ Swelling/ Sorption/ Permeation flux/ Separation factor

The present work focuses on synthesizing polybenzoxazine via a facile “quasi-solventless” method by using bisphenol-A, formaldehyde and diamine to fabricate as a membrane for separation application. Four different diamines, viz. hexa-methylenediamine (hda), tetraethylenepentamine (tepa), ethylenediamine (eda), and triethylenetetramine (teta), were used to prepare polybenzoxazine membranes, denoted as poly(BA-had), poly(BA-tepa), poly(BA-eda), and poly(BA-teta), respectively, for pervaporation testing. It was found that both poly(BA-hda) and poly(BA-eda) showed a very good performance with separation factor of higher than 10,000 and permeation flux of higher than 1.00 kg/m<sup>2</sup>h at 70 °C using 10:90 ethanol:water feeding mixture and 200 μm membrane thickness. However, the poly(BA-eda) membrane provided higher permeation flux and separation factor with increasing ethanol concentration. Moreover, the poly(BA-hda) was also used to mix with ZSM-5 to prepare a mixed matrix membrane (MMM) for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation, and the results show that 5 wt.% of ZSM-5 loading showed great CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> permeability and selectivity when comparing with those with other ZSM-5 loading content. Among the synthesized membranes, the poly(BA-hda) gave the best separation performance, thus, its property details, viz. molecular weight, radius of gyration and hydrodynamic radius, were studied using static and dynamic light scattering as function of time. The swelling and sorption behaviours of the polybenzoxazine membranes were also studied.

## บทคัดย่อ

กานต์สิริ ปีกเถาติ: การสังเคราะห์และการประยุกต์ใช้แผ่นเยื่อบางพอลิเมอร์เบนซอกซาซีน (Synthesis and Applications of Polybenzoxazine Membranes) อ. ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร. สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. รัชฎ์ฤกษ์ ฉายสุวรรณ, 100 หน้า

งานวิจัยนี้ มุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์แผ่นเยื่อบางพอลิเมอร์เบนซอกซาซีนผ่านกรรมวิธีที่เรียกว่า “quasi-solventless” โดยใช้สารตั้งต้น บิสฟีนอล-เอ, ฟอรัมอลดีไฮด์ และไดเอมีน เพื่อประยุกต์ใช้ในกระบวนการแยกสาร ไดเอมีนที่นำมาศึกษามี 4 ชนิดคือ เฮกซะเมทิลไดเอมีน (hda), เตตระเอซิลีนเพนตะมีน (tepa) เอซิลีนไดเอมีน (eda) และไตรเอซิลีนเตตรามีน (teta) เพื่อสังเคราะห์แผ่นเยื่อบางพอลิเมอร์เบนซอกซาซีนที่ให้ชื่อย่อว่า poly(BA-hda), poly(BA-tepa), poly(BA-eda), และ poly(BA-teta) ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า แผ่นเยื่อบาง poly(BA-hda) และ poly(BA-eda) ให้ประสิทธิภาพในการแยก 10:90 เอทานอลและน้ำ ด้วยกระบวนการเพอร์เวพอเรชันได้ดีมาก โดยให้ค่าการแยกผ่านมากกว่า 10,000 และความสามารถในการผ่านมากกว่า 1.00 กิโลกรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง ภายใต้สภาวะของอุณหภูมิของสารละลายผสมเอทานอล ที่ 70 องศาเซลเซียส และความหนาของแผ่นเยื่อบางที่ 200 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตาม แผ่นเยื่อบาง poly(BA-eda) ให้ผลของการแยกผ่าน และความสามารถในการผ่านได้สูงกว่า เมื่อปริมาณของเอทานอลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ยังได้มีการสังเคราะห์แผ่นเยื่อบางที่เรียกว่า มิกซ์เมทริกเมมเบรน (MMM) โดยการผสม poly(BA-hda) กับซีโอไลต์ ZSM-5 เพื่อนำมาศึกษาการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซมีเทน และจากการทดลองพบว่า แผ่นเยื่อบางที่มีซีโอไลต์ผสมอยู่เป็นปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก ให้ประสิทธิภาพในการแยกที่ดีที่สุด จากการศึกษาแผ่นเยื่อบางทั้ง 4 ชนิดนี้ รวมทั้งศึกษาพฤติกรรมการบวมและการซึมซับ พบว่า poly(BA-hda) ให้ประสิทธิภาพในการแยกที่ดีที่สุด ดังนั้น จึงได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับน้ำหนักและขนาดของพอลิเมอร์โมเลกุล ซึ่งเปลี่ยนแปลงตามเวลา โดยใช้เทคนิคการกระเจิงแสง

## ACKNOWLEDGEMENTS

The present dissertation would not have been completed without the participation of the following people and organizations. The author would like to thank all for making this research accomplished.

The author deeply appreciates Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit and Asst Prof. Thanyalak Chaisuwan, her research supervisors, who gave her an opportunity to study Ph.D program, for their kind advice, motivation, inspiration, help, encouragement, valuable suggestion, positive criticism, and proof-reading all of her works, manuscripts, and dissertation. She also would like to give her best regard to Prof. Alexander M. Jamieson at Case Western Reserve University, United States, for giving her an opportunity to do some research work in his laboratory. The author would like to give special thanks to Asst. Pomthong Malakul, Asst. Prof. Apanee Luengnaruemitchai and Asst. Prof. Bussarin Ksapabutr.

The author would like to express her appreciation to the Development and Promotion Science and Technology Thailand Project (DPST) for providing her a scholarship to continue her Ph.D. study, including expenses during being at Case Western Reserve University. She also would like to acknowledge the partial scholarship and partial funding of the research work provided by the Ratchadapisak Sompote Fund and the National Reserch Council of Thailand (NRCT). This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, and by the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

The author would like to thank all of her friends who always encouraged her throughout the study. She also enlarges her thanks to all PPC staffs for their laboratory and official supports.

Finally, she wishes to express her appreciation to her family for their support, understanding, encouragement, and advice whenever she falls and needs someone to stand beside her.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Schemes	ix
List of Figures	x
List of Table	xiii

### CHAPTER

<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	1
	1.1 Introduction to polybenzoxazine	1
	1.2 Membrane separation	1
	1.3 Pervaporation	2
	1.4 Gas separation process	3
	1.5 Static light scattering	3
	1.6 Dynamic light scattering	3
	1.7 Objectives	4
<b>II</b>	<b>LITERATURE REVIEW</b>	5
	2.1 Literature review	5
	2.2 Characterization	9
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	11
	3.1 Material	11
	3.2 Measurements	11
	3.3 Methodology	12
	3.4 Characterization	13

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
3.5 Pervaporation studies	13
3.6 Gas separation studies	14
3.7 Light scattering studies	16
<b>IV DEVELOPMENT OF POLYBENZOXAZINE MEMBRANES FOR ETHANOL ETHNOL–WATER SEPARATION VIA PERVAPORATION</b>	<b>17</b>
4.1 Abstract	17
4.2 Introduction	18
4.3 Experimental	19
4.4 Results and discussion	23
4.5 Conclusions	36
4.6 Acknowledgement	38
4.7 References	38
<b>V HIGH PERFORMANCE OF POLYBENZOXAZINE MEMBRANES FOR ETHANOL–WATER SEPARATION VIA PERVAPORATION TECHNIQUE</b>	<b>40</b>
5.1 Abstract	40
5.2 Introduction	41
5.3 Experimental	42
5.4 Results and discussion	45
5.5 Conclusions	54
5.6 Acknowledgements	54
5.7 References	55
<b>VI HYBRID POLYBENZOXAZINE COMPOSITE MEMBRANE FOR CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> SEPARATION</b>	<b>56</b>
6.1 Abstract	56
6.2 Introduction	57

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
6.3 Experimental	57
6.4 Results and discussion	62
6.5 Conclusions	72
6.6 Acknowledgements	73
6.7 References	73
<b>VII STATIC AND DYNAMIC LIGHT SCATTERING STUDY OF POLYBENZOXAZINE IN DIOXANE</b>	<b>75</b>
7.1 Abstract	75
7.2 Introduction	76
7.3 Experimental	76
7.4 Results and discussion	78
7.5 Conclusions	85
7.6 Acknowledgements	85
7.7 References	85
<b>VIII CONCLUSIONS</b>	<b>88</b>
8.1 Conclusions	88
8.2 Recommendations for future work	88
<b>REFERENCES</b>	<b>90</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>99</b>



## LIST OF SCHEMES

SCHEMES	PAGE
<b>CHAPTER I</b>	
1.1 Simple synthesis reaction of polybenzoxazine	1
<b>CHAPTER VI</b>	
6.1 The synthesis of benzoxazine precursor.	60
6.2 Chemical structures of ZSM-5 (a) and Poly(BA-hda) (b).	67
<b>CHAPTER VII</b>	
7.1 Synthesis of poly(BA-hda)	79
7.2 The possible crosslink in poly(BA-hda) : (a) intermolecular crosslinking reaction, (b) intramolecular crosslinking reaction.	83

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
<b>CHAPTER I</b>		
1.1	Overview of pervaporation	2
<b>CHAPTER III</b>		
3.1	Experimental set up for the pervaporation apparatus.	14
3.2	Experimental set up for a gas permeability apparatus.	15
3.3	Schematic of a membrane testing unit.	15
3.4	Experimental set up of light scattering	16
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	Experimental set up for the pervaporation apparatus.	22
4.2	<sup>1</sup> H-NMR spectra of polybenzoxazine precursors: poly(BA-hda) (a), poly(BA-teta) (b), and poly(BA-tepa) (c).	25
4.3	DSC thermograms of polybenzoxazine membranes: poly(BA-hda) (a), poly(BA-teta) (b), and poly(BA-tepa) (c).	26
4.4	SEM micrographs of surface, cross-section and appearances of poly(BA-hda) (a and d), poly(BA-teta) (b and e), and poly(BA-tepa) (c and f).	28
4.5	Swelling degrees of polybenzoxazine membranes in water (a) and ethanol (b) with time, and in the ethanol–water mixtures (c).	30
4.6	ATR-IR spectra of the poly(BA-tepa) membrane immersed in the ethanol–water mixtures and the characteristic peaks of ethanol (a) and water (b).	32
4.7	% Ethanol in the retentate side of the poly(BA-hda) (a), poly(BA-teta) (b), and poly(BA-tepa) (c) membranes in the pervaporation process as a function of the operating time.	33

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.8 Total permeation flux (a) and Arrhenius plot (b) of the poly(BA-hda) membrane in the pervaporation process as a function of the feed solution temperature.	34
4.9 Total permeation flux of the poly(BA-hda) membrane in the pervaporation process as a function of the membrane thickness.	35
<b>CHAPTER V</b>	
5.1 Experimental set up for the pervaporation apparatus.	44
5.2 <sup>1</sup> H-NMR spectra of polybenzoxazine precursors: poly(BA-eda) (A) and poly(BA-hda) (B).	46
5.3 SEM micrographs of surface and cross-section of poly(BA-eda) (a)(c) and poly(BA-hda) (b)(d), respectively	47
5.4 Total permeation fluxes of poly(BA-eda) and poly(BA-hda) membranes as a function of the feed temperature.	48
5.5 Total permeation fluxes of poly(BA-eda) and poly(BA-hda) membranes as a function of the feed concentration.	52
5.6 Total permeation fluxes of poly(BA-eda) and poly(BA-hda) membranes as a function of the membrane thickness.	53
<b>CHAPTER VI</b>	
6.1 Experimental setup for a gas permeability apparatus and Schematic diagram of a membrane testing unit.	59
6.2 <sup>1</sup> H NMR spectra of polybenzoxazine precursors: Poly(BA-hda).	62
6.3 Appearance of polybenzoxazine membrane: Poly(BA-hda) and mixed matrix membranes: Poly(BA-hda)-ZSM-5 MMMs.	63

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
6.4 SEM micrographs of surface and cross-section of Poly(BA-hda) membrane: (a) and (b), and poly(BA-hda)-ZSM-5 MMMs with 1 (c) and (d), 5 (e) and (f), and 10 wt. % (g) and (h) of ZSM-5 loadings.	64
6.5 XRD patterns of ZSM-5 and MMMs.	65
6.6 The FT-IR spectra of ZSM-5, Poly(BA-hda) and MMMs.	66
6.7 Effect of ZSM-5 loading on CO <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> permeability and selectivity.	68
6.8 The FT-IR spectra of MMMs in CO <sub>2</sub> and after degas.	70
6.9 The FT-IR spectra of MMMs in CH <sub>4</sub> and after degas.	71
 <b>CHAPTER VII</b> 	
7.1 <sup>1</sup> H NMR spectrum of poly(BA-hda)	79
7.2 Differential refractive index versus 1/λ <sup>2</sup>	80
7.3 Zimm plot of poly(BA-hda) at 48 h.	81
7.4 Molecular weight of poly(BA-hda) versus time	82
7.5 Correlation functions of poly(BA-hda) for various times.	84
7.6 Correlation function of poly(BA-hda) at 48 h.	84

## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
<b>CHAPTER IV</b>		
4.1	Thermal stability of the polybenzoxazine membranes	26
4.2	Tensile properties of the polybenzoxazine membranes	27
4.3	Separation factors of the poly(BA-hda) membrane in the pervaporation process as a function of the membrane thickness.	36
4.4	Performance of the poly membranes in ethanol–water separation By pervaporation	37
<b>CHAPTER V</b>		
5.1	Separation factors of ethanol-water using poly(BA-eda) and poly(BA-hda) membranes as a function of the feed temperature	48
5.2	Solubilities of water, ethanol, poly(BA-hda), and poly(BA-eda)	50
5.3	Separation factors of poly(BA-eda) and poly(BA-hda) membranes as a function of membrane thickness	54
<b>CHAPTER VI</b>		
6.1	Performance of the polymer membranes in CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> separation	72
<b>CHAPTER VII</b>		
7.1	Molecular weight M <sub>w</sub> , Radius of gyration R <sub>g</sub> and hydrodynamic radius R <sub>h</sub> of poly(BA-hda)	82