HIGHLY POROUS MATERIAL FROM POLY(S/DVB)POLYHIPE MODIFIED BY LAYER-BY-LAYER SURFACE MODIFICATION FOR CO_2 ADSORPTION

Saifon Chongthub

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

I28369890 570040

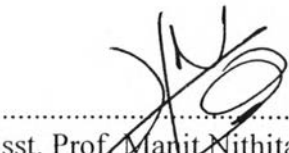
Thesis Title:	Highly Porous Material from Poly(S/DVB)polyHIPE Modified by Layer-by-Layer Surface Modification for CO_2 Gas Adsorption
By:	Saifon Chongthub
Program:	Polymer Science
Thesis advisors:	Asst. Prof. Manit Nithitanakul
	Asst. Prof. Pomthong Malakul
	Dr. Stephan T Dubas

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

..... College Dean

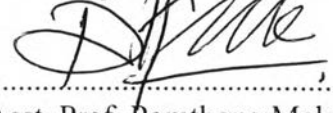
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:



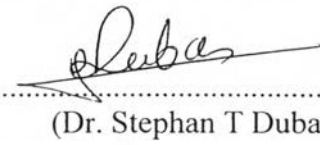
.....

(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)



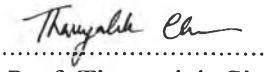
.....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)



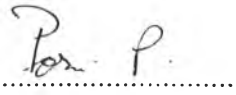
.....

(Dr. Stephan T Dubas)



.....

(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)



.....

(Dr. Pornsri Pakeyangkoon)

ABSTRACT

5572020063: Polymer Science Program
Saifon Chongthub: Highly Porous Material from Poly(S/DVB)polyHIPE Modified by Layer-by-Layer Surface Modification for CO_2 Gas Adsorption
Thesis Advisors: Asst. Prof. Manit Nithitanakul, and Dr. Stephan T Dubas, 55 pp.
Keywords: Porous polymer/ PolyHIPE/ Layer by layer/ CO_2 adsorption

A new type of absorbent for CO_2 adsorption was synthesized via emulsion polymerization. The polymer obtained from divinylbezene (DVB) and styrene (S) at ratio of 0:100, 80:20, 20:80. PolyHIPE were prepared using Span 80: CTAB: DDBSS (6.3 wt%: 0.3 wt%: 0.4 wt%) as surfactants. Poly(diallyldimetyl-ammonium chloride) (PDADMAC) and Polystyrenesulfonate (PSS) and Polyethyleneimine (PEI) was used to modify the surface using the layer-by-layer technique to improve polyHIPE for CO_2 adsorption; the modified polyHIPE were characterized for phase morphology, surface area, thermal behavior, mechanical properties, and CO_2 adsorption by using SEM, N_2 adsorption-desorption, TG-DTA, LLOYD universal testing machine, and CO_2 adsorption, respectively. Phase morphology of poly(S/DVB) exhibited high amounts of DVB showed small pore size and high surface area in N_2 adsorption-desorption testing. The mechanical property, Young's modulus, was increased with increasing amounts of DVB. The sample displayed a mass loss of about 50% and decomposition of the material above 300°C. CO_2 adsorption was 0.0002 mmol/g which high amounts of DVB in monomer ratio.CO_2 adsorption is poor due to the morphology change after modified the surface and The polyelectrolyte does not take place into the pore but take place on the surface.

บทคัดย่อ

สายฝน ฉ้งทับ : การศึกษาการดัดแปรพื้นผิวของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างรูพรุนสูงสำหรับดูดจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Highly Porous Material from Poly(S/DVB)polyHIPE Modified by Layer-by-Layer Surface Modification for CO_2 gas Adsorption) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. มานิตย์ นิธิธนากุล ผศ.ดร. ปมทอง มลากุล และ ดร. สเตฟราน ที ดูบัส 55 หน้า

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์วัสดุชนิดใหม่เพื่อใช้สำหรับการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีรูพรุนสูงหรือที่เรียกว่าโพลีฮีพ ถูกนำมาใช้ในงานวิจัยนี้ เนื่องจากวัสดุนี้มีข้อดีหลายด้าน เช่น มีพื้นที่ผิวสูง เป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อการดูดซับของก๊าซโพลีฮีพสามารถเตรียมโดยปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยมีองค์ประกอบของสองเฟสคือ เฟสของน้ำและเฟสของออแกนิก โดยใช้มอนอเมอร์คือ ไดไวนิลเบนซีน และ สไตรีน จากมอเนอเมอร์ที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่ส่งผลให้ลักษณะของวัสดุทำให้มีความไม่ชอบน้ำสูง ดังนั้นจึงหาวิธีดัดแปรพื้นผิวของพอลีฮีพให้มีความชอบน้ำเพิ่มขึ้น โดยเทคนิคที่เรียกว่า เลเยอร์บายเลเยอร์ สามารถทำได้โดยวิธีสร้างฟิล์มทีละชั้นด้วยสารละลายที่มีขั้วเกิดขึ้นสองส่วนหลักคือ ส่วนแรกประกอบด้วยสารละลายของโพลีอัลลีลไดเมทธิลแอมโมเนียมคลอไรด์ เป็นสารละลายขั้วบวกและโพลีสไตรีนซัลโฟเนต เป็นสารละลายขั้วลบ ส่วนที่สองประกอบด้วยสารละลาย โพลิเอทิลีนอิมีน ชั้นบนสุดของพื้นผิวคือ พอลิเอทีลีนอิมีน เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอมีนอยู่ในโครงสร้างที่สามารถนำไปใช้สำหรับดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ตรวจสอบความเป็นขั้วที่มากขึ้นโดยเครื่องทดสอบมุมสัมผัส สำหรับผลของอัตราส่วนระหว่างมอนอเมอร์ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างไดไวนิลเบนซีน ผลของพื้นที่ผิวสูงสุดก็คือ ร้อยเปอร์เซนต์ไดไวนิลเบนซีน โดยมีพื้นที่ผิว ห้าร้อยเก้า ตารางเมตรต่อกรัม และผลของการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ก็คือ ศูนย์จุดศูนย์ศูนย์ศูนย์สอง มิลลิโมลต่อกรัม

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would not have been accomplished without the assistance and the support from many persons to the following individuals:

First and foremost, I would like to thank Asst. Prof. Manit Nithitanakul, my advisor for providing invaluable knowledge, creative comment, untouchable experience in guiding research, and the generous support this research work.

I would like to thank Pomthong Malakul and Dr. Stephan T. Dubas, my co-advisor for good suggestion and comments for my work. He sacrificed his time to teach and help me in this work.

I would like to thank Asst prof Thanyalak Chaisuwan for serving my thesis committees. Their suggestions and comments are very beneficial for me and this work.

I would like to thank Dr. Pornsri Pakeyangkoon for her valuable time and priceless advices. She sacrificed her time to teach and help me in my work. She has always suggested and commented is very beneficial for me and this work.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical and the National Center of Excellence of Petroleum, Petrochemical and Advanced Materials, Thailand.

I greatly appreciate all PPC staff and all members of the MN group for their help and encouragement and very good friend.

Finally, I would like to thank this opportunity for expressing my deepest gratitude and very grateful to my family. I will always be genuinely thankful to them for working hard to provide a good education for me.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		vii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	
	2.1 High Internal Phase Emulsion	3
	2.2 Surface Modification	8
	2.3 CO_2 adsorption capacity of polyHIPEs	13
III	**EXPERIMENTAL**	
	3.1 Materials	16
	3.2 Equipments	16
	3.2.1 Scanning Electron Microscope (SEM)	16
	3.2.2 Autosorb-1MP	16
	3.2.3 Mechanical Properties	17
	3.2.4 Thermogravimetric Analysis (TGA)	17
	3.2.5 Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR)	17
	3.2.6 Carbon dioxide(CO_2) adsorption	17
	3.2.7 Contact angle measurement	17

CHAPTER		PAGE
	3.3 Experimental Procedures	18
	3.3.1 Preparation of poly(S/DVB)polyHIPE	18
	3.3.2 Poly(S/DVB)HIPEs Modify surface	18
	3.3.3 Characterization of Poly(S/DVB)HIPE	19
IV	**Highly Porous Material from Poly(S/DVB)polyHIPE Modified by Layer-by-Layer Surface Modification for CO_2 gas Adsorption**	20
	4.1 Abstract	20
	4.2 Introduction	20
	4.3 Experiment	22
	4.3.1 Materials	22
	4.3.2 Equipments	22
	4.3.3 Experimental Procedures	24
	4.4. Results and Discussion	26
	4.4.1 Preparation of polyHIPE	26
	4.4.2 Surface modification of poly(S/DVB)polyHIPE	30
	4.4.3 Adsorption capacities	33
V	**CONCLUSIONS**	
	5.1 Conclusions	37
	5.2 Recommendations	37
	5.2.1 Suggestion for modification on polyHIPE	37
	5.2.2. Suggestion for CO_2 adsorption	38
	REFERENCES	39
	APPENDIX	42
	Appendix A Experimental Data	42

Appendix B Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) 53

Appendix C Calculation CO_2 adsorption 54

CURRICULUM VITAE 55

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Surface area and pore size characteristics of polyHIPE in different S/DVB ratio	27
4.2	Degradation temperature (T_d) and residue yield (%) of polyHIPE filled with different S/DVB ratio	29
4.3	Mechanical properties of poly(S/DVB)polyHIPE between compressive stress(MPa) and young's modulus (MPa) filled with different a ratio	29
4.4	Contact angle of polyHIPE fiied with different S/DVB before and after modified by using LbL technique	33
4.5	CO_2 adsorption of polyHIPE filled with different S/DVB ratio	35

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic diagram for the preparation of water in oil HIPE system	3
2.2	SEM picture showing typical structure of polyHIPE pores and interconnected pores	4
2.3	The structure of Divinylbenzene (DVB)	6
2.4	The structure of polystyrene	7
2.5	Polymerization reaction of polystyrene	7
2.6	Polysulfone repeating unit	8
2.7	The Structure of Polystyrenesulfonate (PSS)	8
2.8	The structure of Poly(diallyldimethylammonium chloride)	9
2.9	The structure of Polyethylenimine (PEI)	9
2.10	Schematic of the layer by layer self-assembly, alternated adsorption of polycations and polyanions on the solid substrate	10
2.11	Schematic of Thickness vs. Salt Concentration	11
2.12	Schematic of Thickness vs. layer number vary concentration of salt	12
2.13	Schematic of the film deposition process	12
2.14	Surface area and adsorptive capacity of poly(DVB)HIPE filled with acid treated clay	14
4.1	SEM micrograph of polyHIPE in different S/DVB ratio of (a) 0:100 (b) 20:80 (c) 80:20	26
4.2	A typical example of the type of nitrogen adsorption/desorption isotherm of polyHIPE in different S/DVB monomer ratio of 0:100	28
4.3	TGA thermograms of poly(S/DVB)polyHIPE filled with different a ratio	28
4.4	Absorbance vs number of layer for PDAD/PSS deposited 1.0 M NaCl	30
4.5	Absorbance vs number of layer for PEI/PSS deposited from 1.0 M NaCl	31

FIGURE **PAGE**

4.6	Photograph of polyHIPE coated surface of PDADMAC-PSS	31
4.7	Photograph of polyHIPE coated surface of PEI-PSS	31
4.8	Photographs of water droplets before and after polyHIPE filled with different S/DVB ratio of (A) 0:100, (B) 20:80, and (C) 80:20	32
4.9	Comparison of the CO_2 breakthrough curve of polyHIPE filled with different S/DVB ratio of 0:100, 20:80, 80:20	34
4.10	SEM micrograph of polyHIPE after modified the surface.	36