



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการพัฒนาแม่เบรณที่มีคุณสมบัติพิเศษในการแยกก๊าซผสม
จากพอลิเบนซอกซาซีนและไอออนของโลหะไฮบริดคอมพอสิต

โดย ผศ. ดร. ฐัญญุรักษ์ณ์ ฉายสุวรรณ

พฤษภาคม 2557

สัญญาเลขที่ MRG5180168

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการพัฒนาเมมเบรนที่มีคุณสมบัติพิเศษในการแยกก๊าซผสม
จากพอลิเบนซอกซาซีนและไอออนของโลหะไฮบริดคอมพอสิต

ผศ. ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ
วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย
สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

รูปแบบ Abstract (บทคัดย่อ)

Project Code : MRG5180168

(รหัสโครงการ)

Project Title : Development of Hybrid Composite Membrane from Polybenzoxazine and Silver Ion for Gas Separation

(ชื่อโครงการ) การพัฒนาเมมเบรนที่มีคุณสมบัติพิเศษในการแยกก๊าซผสมจากพอลิเบนซอกซาซีนและไอออนของโลหะไฮบริดคอมพอสิต

Investigator : ผศ. ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ

(ชื่อนักวิจัย) วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address : thanyalak.c@hotmail.com

Project Period : มิ.ย. 2551- พ.ค. 2557

(ระยะเวลาโครงการ)

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนรูพรุนที่มีขนาดรูพรุนในระดับนาโนเมตรโดยการเตรียมเยื่อเลือกผ่านจากพอลิเบนซอกซาซีน โดยวิธีการ sol-gel ก่อนนำมาเปลี่ยนรูปให้เป็นวัสดุคาร์บอนภายใต้บรรยากาศเฉื่อย ไอออนของโลหะเงินถูกนำมาใช้เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเยื่อเลือกผ่านในการแยกก๊าซที่ใช้ทดสอบ จากผลการทดลองพบว่าเยื่อเลือกผ่านที่ผสมไอออนของโลหะเงินจะเพิ่มประสิทธิภาพในการคัดแยกก๊าซ CO_2 เมื่อเทียบกับ CH_4 เนื่องจากไอออนของโลหะเงินสามารถเกิดพันธะแบบย้อนกลับได้กับพันธะคู่ของก๊าซ CO_2 ลักษณะการแพร่ผ่านของก๊าซสามารถควบคุมได้โดยการพิจารณาจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของโมเลกุลของก๊าซในขณะเคลื่อนที่ ในอนาคตคณะวิจัยจะนำวิธีปรับปรุงพื้นผิวของเยื่อเลือก

ผ่านโดยวิธี Layer-by-Layer (LBL) มาใช้แทนวิธี impregnation เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในการแยกก๊าซให้เพิ่มขึ้น

Keywords : Carbon membrane/ Polybenzoxazine/ Flue gas separation/ Silver inclusion

(คำหลัก)

บทนำ

อุตสาหกรรมปิโตรเคมีทำรายได้มหาศาลให้แก่ประเทศ ในขณะที่เดียวกันกระบวนการผลิตเป็นสาเหตุของมลภาวะสิ่งแวดล้อม ก๊าซที่ปล่อยจากโรงงานส่วนใหญ่จะเป็นก๊าซเชื้อเพลิง (Flue gas) ซึ่งปกติเกิดจากการเผาไหม้ของถ่านหิน ประกอบด้วย ก๊าซมีเทน คาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และก๊าซไฮโดรคาร์บอนชนิดที่หนักกว่า ($>C_2$)

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นต้นเหตุสำคัญของปรากฏการณ์เรือนกระจกซึ่งก่อให้เกิดผลกระทบอย่างรุนแรงต่อสภาวะแวดล้อมของโลกในปัจจุบันเช่นทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นและเกิดวิกฤติการณ์ภัยทางธรรมชาติ นอกจากนี้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ยังเป็นอันตรายต่อสุขภาพอีกด้วย (1-2) ในการผลิตก๊าซที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อใช้เป็นพลังงาน กระบวนการแยกก๊าซโดยการใช้เยื่อเลือกผ่านเป็นวิธีที่น่าสนใจ เนื่องจากการลงทุนที่ต่ำ การติดตั้งระบบไม่ซับซ้อนยุ่งยาก สามารถใช้งานและบำรุงรักษาทำได้ง่าย มีน้ำหนักเบาและใช้พื้นที่น้อย และสามารถปรับกระบวนการให้เข้าได้กับระบบก๊าซหลายประเภท (3)

เยื่อเลือกผ่านที่ทำจากวัสดุคอมพอสิต (Mixed Matrix Membrane, MMM) ซึ่งประกอบด้วยพอลิเมอร์เป็นสารหลักและสารอนินทรีย์ที่มีความสามารถในการคัดแยกโมเลกุลได้ (molecular sieve) เป็นสารเติมแต่ง จัดเป็นเยื่อเลือกผ่านที่ได้ความสนใจนำมาใช้ในการแยกก๊าซผสมอย่างมาก (4) อย่างไรก็ตามเนื่องจากเยื่อเลือกผ่านดังกล่าวเป็นวัสดุคอมพอสิต ทำให้ต้องคำนึงถึงความสามารถในการยึดเกาะระหว่างกันของพอลิเมอร์และสารอนินทรีย์ (5) นอกจากนี้ยังต้องคำนึงถึง plasticization effect ที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพในการคัดแยก (selectivity) ของเยื่อเลือกผ่านลดลงอีกด้วย (6)

ดังนั้นจึงมีการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านจากสารอนินทรีย์เช่น ซีโอไลต์ อะลูมินา และคาร์บอน เพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นจากการใช้เยื่อเลือกผ่านที่ทำจากวัสดุคอมพอสิตเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแยกผ่าน (separation performance) (7) เพราะเยื่อเลือกผ่านจากสารอนินทรีย์จะมีคุณสมบัติที่ดีคือ ทนความร้อน

และสารเคมีได้ดี ลักษณะโครงสร้างของรูพรุนแข็งแรงเมื่อเทียบกับเยื่อเลือกผ่านที่ทำจากพอลิเมอร์ และไม่เกิดปัญหา plasticization effect ที่เกิดจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (8-10)

ในบรรดาเยื่อเลือกผ่านที่ทำจากสารอนินทรีย์ เยื่อเลือกผ่านจากคาร์บอนเป็นชนิดที่น่าสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากเยื่อเลือกผ่านดังกล่าวสามารถเตรียมได้จากการเผาพอลิเมอร์ภายใต้บรรยากาศเฉื่อย โดยพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นได้แก่ พอลิอีมีด พอลิอะคริโลไนไทรล์ พอลิเฟอร์ฟิวริล แอลกอฮอล์ ฟีนอลิก เป็นต้น (11-15) จึงทำให้สามารถเตรียมเยื่อเลือกผ่านดังกล่าวได้ง่ายกว่าเยื่อเลือกผ่านที่ทำจากสารอนินทรีย์ชนิดอื่น

ในงานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านโดยใช้วัสดุคาร์บอนรูพรุนซึ่งเตรียมจากพอลิเบนซอกซาซีน ซึ่งเป็นเทอร์โมเซตติงชนิดใหม่ที่อยู่ในกลุ่มของฟีนอลิกเรซิน (16) ขนาดรูพรุนในระดับนาโนเมตรของวัสดุคาร์บอนทำให้มีพื้นที่ผิวในการแยกก๊าซเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ขนาดรูพรุนยังทำหน้าที่เป็นสารคัดแยก (molecular seive) ในการแยกก๊าซ อีกทั้งมีการผสมไอออนของโลหะเงิน (Ag^+) ซึ่งมีคุณสมบัติในการสร้างเกิด reversible π -bonded กับพันธะคู่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการแยกก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากก๊าซเชื้อเพลิงให้ดียิ่งขึ้น

วัตถุประสงค์

วิธีการทดลอง

สารเคมี

Bisphenol-A, Triethylenetetramine (TETA), สารละลาย Formaldehyde (37%), N,N-Dimethylformamide (DMF), สารละลายซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$)

การวิเคราะห์ผลและเครื่องมือ

การศึกษาปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของเบนซอกซาซีนโดยใช้เครื่อง Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter, DSC 7 โดยใช้สารประมาณ 5-10 มิลลิกรัม ใส่ในที่ใส่สารตัวอย่างที่ทำจากอะลูมิเนียม โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 300 องศาเซลเซียส โดยให้อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่มีอัตราการไหลของก๊าซเท่ากับ 10 มิลลิลิตรต่อนาที

การศึกษาการทนความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนโดยใช้เครื่อง Perkin Elmer Thermogravimetric/Differential Thermal Analyzer(TG-DTA) สารตัวอย่างถูกให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องจนถึง 900 องศาเซลเซียส โดยให้อัตราการให้ความร้อนที่ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่มีอัตราการไหลของก๊าซเท่ากับ 50 มิลลิลิตรต่อนาที

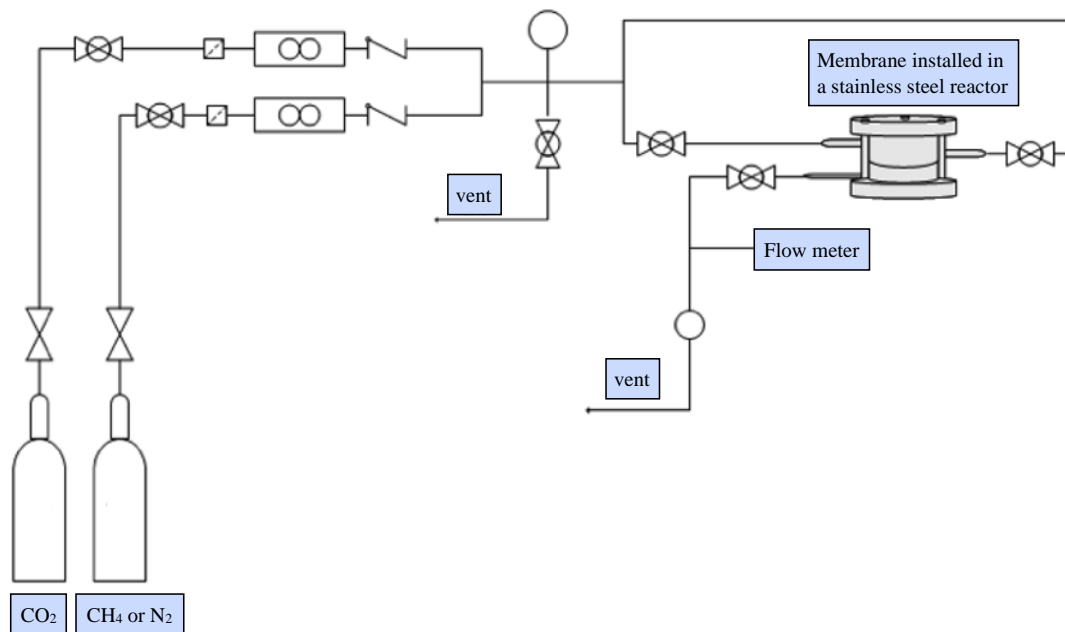
โครงสร้างทางเคมีของพรีเคอร์เซอร์ของพอลิเบนซอกซาซีน และ พอลิเบนซอกซาซีนที่ผสมไอออนของโลหะเงิน ตรวจสอบโดยใช้เครื่อง Fourier transform spectrometer (FTIR) Nicolet Nexus 670

โครงสร้างอณูฐาน (microstructure) ของ benzoxazine xerogel และ carbon xerogel ตรวจสอบโดยใช้เครื่อง Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, HITACHI S4800) โดยการเคลือบผิวของสารตัวอย่างด้วยแพลตตินัมภายใต้สุญญากาศก่อนทำการทดสอบ นอกจากนี้ ปริมาณของไอออนของโลหะเงินสามารถตรวจสอบโดยโหมด EDX และเครื่อง Elemental Analysis (Axios WD XRAF)

BET surface area และการกระจายตัวของขนาดรูพรุน (pore size distribution) ของ benzoxazine xerogel และ carbon xerogel คำนวณโดยใช้ข้อมูลจากกราฟ nitrogen adsorption isotherms ที่ 77 องศาเคลวิน โดยใช้เครื่อง Quantachrome/Autosorb-1 Surface Area Analyzer ตาม

สมการ Burnauer-Emmett-Teller (BET) และ Barret-Joyner-Halenda (BJH) ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้ก๊าซที่ใช้ในการทดสอบคือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ไนโตรเจน และมีเทน
เกรดที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยขั้นตอนการทดสอบแยกก๊าซเป็นไปตามรูปที่ 1



รูปที่ 1 แผนผังแสดงขั้นตอนการแยกก๊าซโดยใช้เยื่อเลือกผ่านจาก Polybenzoxazine derived

Nanoporous carbon

การทดสอบการแยกก๊าซทำ ณ อุณหภูมิห้องภายใต้ความดันบรรยากาศสมบูรณ์ 34.59
psia (คำนวณจาก Absolute pressure = guage pressure 20 psig + local atmospheric pressure
14.59 psi) โดยพื้นที่ผิวของเยื่อเลือกผ่านเท่ากับ 0.5024 ตารางเซนติเมตร ในการทดลองแต่ละครั้งจะ
ให้ก๊าซแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านเป็นเวลา 1 ชั่วโมงเพื่อให้ถึงสภาวะสมดุลก่อนทำการเก็บข้อมูลแล้วนำมา
คำนวณค่า gas selectivity และ gas permeability

ค่า ideal separation factor (Gas Selectivity, SA/B) สำหรับก๊าซ A และ B คำนวณได้
จากค่าอัตราส่วนของ permeance ของก๊าซแต่ละชนิดดังสมการที่ 1

$$S_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1)$$

ค่า permeance ของก๊าซคำนวณได้จากสมการที่ 2

$$\left(\frac{P}{\delta}\right)_i = \frac{Q_i \times 14.7 \times 10^6}{(A) \times (\Delta P) \times 76} \quad (2)$$

โดยที่ $\left(\frac{P}{\delta}\right)_i$ = permeance ของก๊าซ “I” (GPU)

P = permeability ของก๊าซ “I” ($10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s cm Hg}$)
 (1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm/cm}^2 \text{ s cm Hg} = 7.5 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)

δ = ความหนาของเยื่อเลือกผ่าน (ไมโครเมตร)

Q_i = volumetric flow rate ของก๊าซ “I”

A = ขนาดพื้นที่ผิวของเยื่อเลือกผ่าน (ตารางเซนติเมตร)

ΔP = ค่าความแตกต่างของความดันของก๊าซขาเข้าและขาออก (psia)

การสังเคราะห์ Benzoxazine Precursor

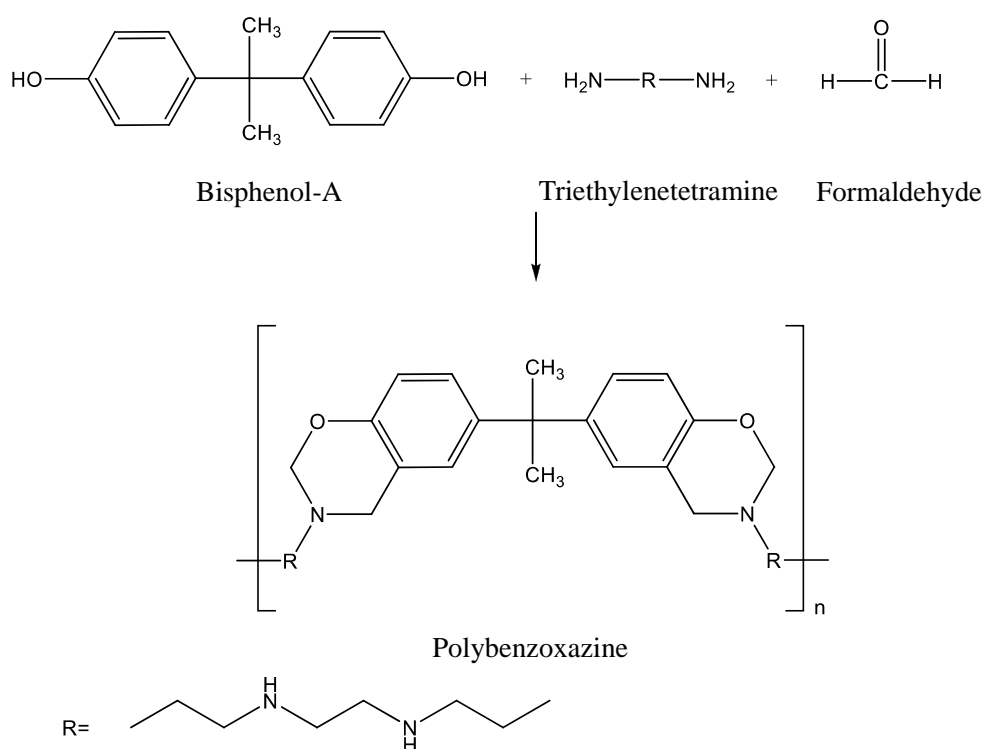
การสังเคราะห์ Benzoxazine precursor ทำโดยการผสม bisphenol-A (2.28 กรัม) ในตัวทำละลาย DMF (12.97 ml) จากนั้นจึงเติม formaldehyde (3.24 กรัม) และ triethylenetetramine (TETA, 1.46 กรัม) แล้วผสมให้เข้ากันโดยการคนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลาหนึ่งชั่วโมงในอ่างน้ำแข็งจนได้สารเหนียวสีเหลือง

การเตรียม Benzoxazine xerogel

ทดสอบหีตีสีเหลืองที่ได้ลงในขวดแก้วก่อนปิดฝาแล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 48 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปประเหยตัวทำละลาย

การเตรียมเยื่อเลือกผ่านจาก Benzoxazine xerogel

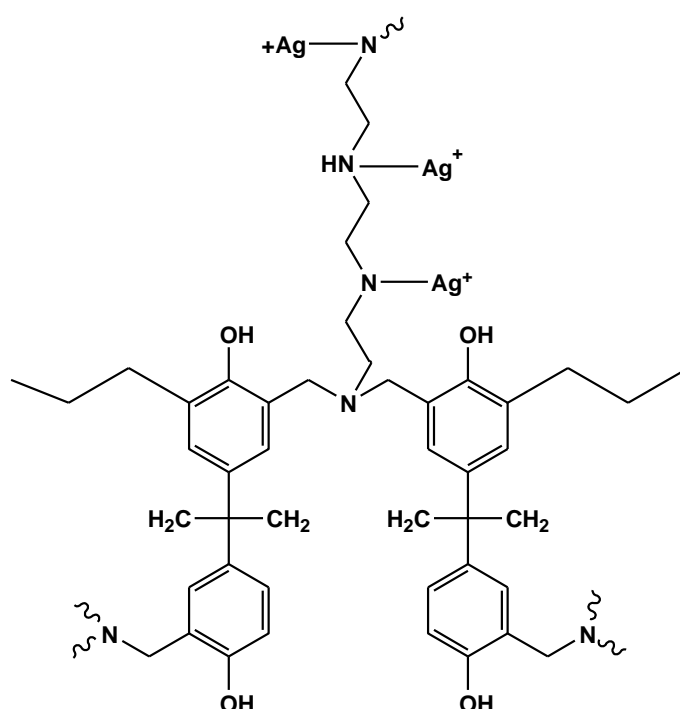
นำ organic xerogel ที่ได้ไปตัดด้วย diamond blade low speed cutter machine เพื่อให้ได้ความหนา 2 มิลลิเมตร โดยใช้ความเร็วรอบ 450 รอบต่อนาที ก่อนนำไปเข้าสู่อบเพื่อให้ เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันที่สมบูรณ์ที่ 140 160 และ 180 องศาเซลเซียส อุณหภูมิละ 2 ชั่วโมง และ ที่ 200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Benzoxazine Precursor

การเตรียมเยื่อเลือกผ่านจาก Benzoxazine xerogel ที่ผสมไอออนของโลหะเงิน

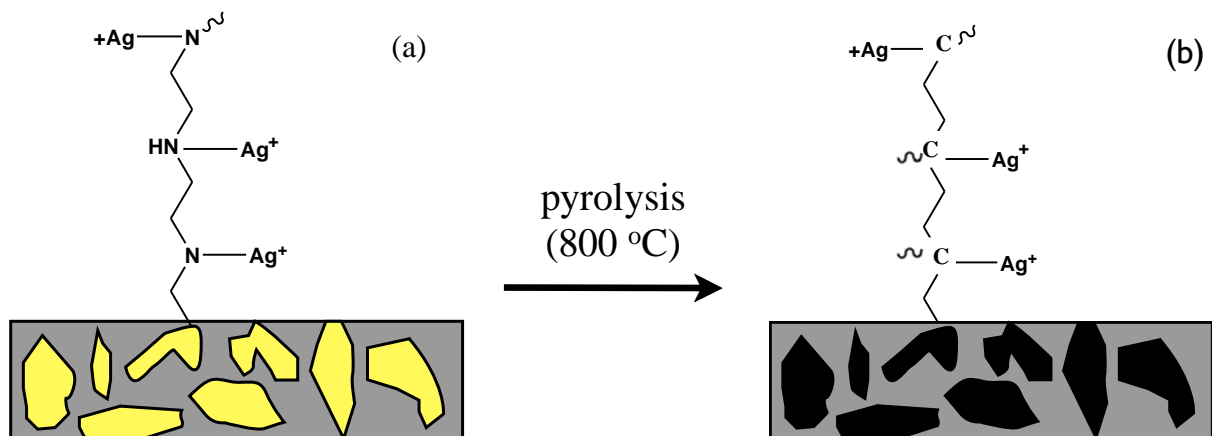
นำ benzoxazine xerogel ที่ได้ไปแช่ในสารละลายของ AgNO_3 ที่มีความเข้มข้น 0.5 และ 0.1 mol/dm^3 (เรียกโดยย่อว่า 0.5PBZX-Ag และ 1.0PBZX-Ag ตามลำดับ) หลังจากนั้นจึงคนสารละลายที่อุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน แล้วล้างด้วยน้ำบริสุทธิ์ (deionized water) เพื่อกำจัดไอออนโลหะที่เกินออกก่อนจะนำไปอบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 คืน นำเยื่อเลือกผ่านที่เตรียมได้ไปทดสอบด้วยเครื่อง FT-IR เพื่อยืนยันว่ามีไอออนของโลหะเงินผสมอยู่ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 โครงสร้างทางเคมีของ Benzoxazine ที่มีไอออนของโลหะเงินผสมอยู่

การเตรียมเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนจาก Benzoxazine xerogel

นำเยื่อเลือกผ่าน Benzoxazine xerogel, 0.5PBZX-Ag และ 1.0PBZX-Ag ไปเผาภายใต้ก๊าซไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซเท่ากับ $500 \text{ cm}^3/\text{min}$

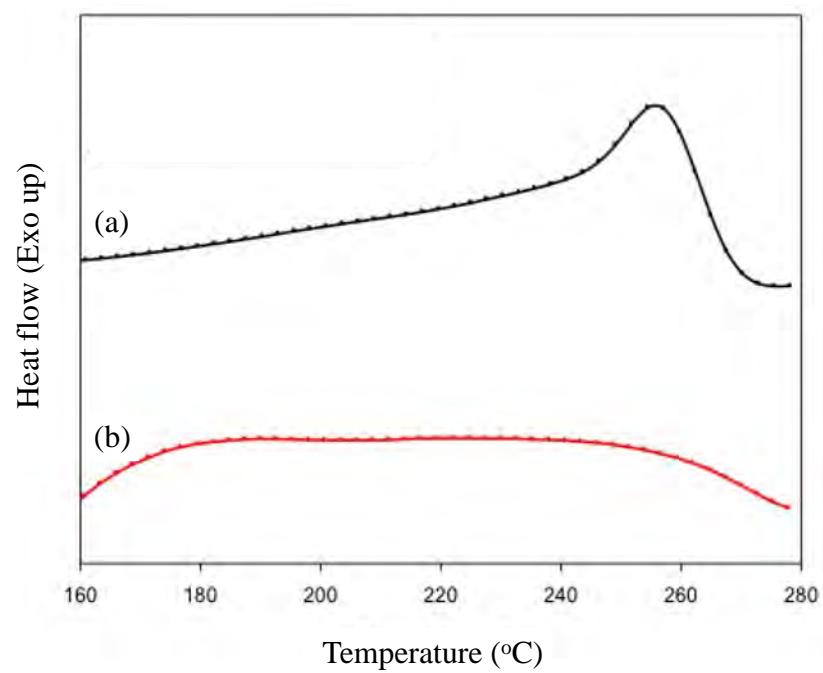


รูปที่ 3 แผนผังแสดงการเตรียมเยื่อเลือกผ่านคาร์บอน

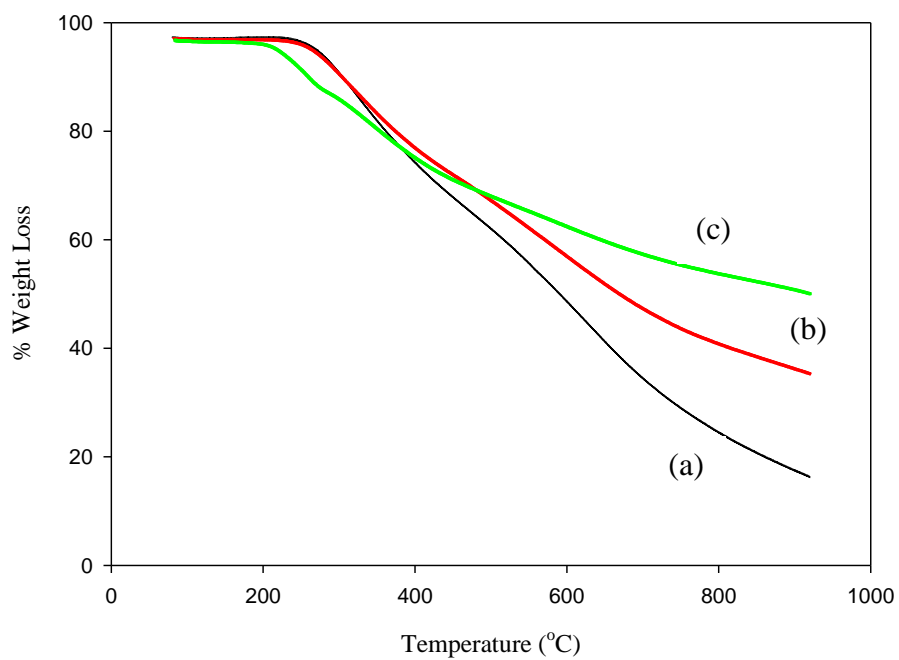
ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ Benzoxazine precursor

นำเยื่อเลือกผ่าน Benzoxazine precursor และ Polybenzoxazine xerogel ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเครื่อง DSC พบว่าสำหรับ Benzoxazine precursor จะสังเกตเห็น exothermic peak ในช่วง 200-270 องศาเซลเซียส แต่สำหรับ Polybenzoxazine xerogel นั้น จะไม่มี exothermic peak เป็นการยืนยันว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นสมบูรณ์ดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 DSC thermograms ของ (a) Benzoxazine precursor (b) Polybenzoxazine xerogel



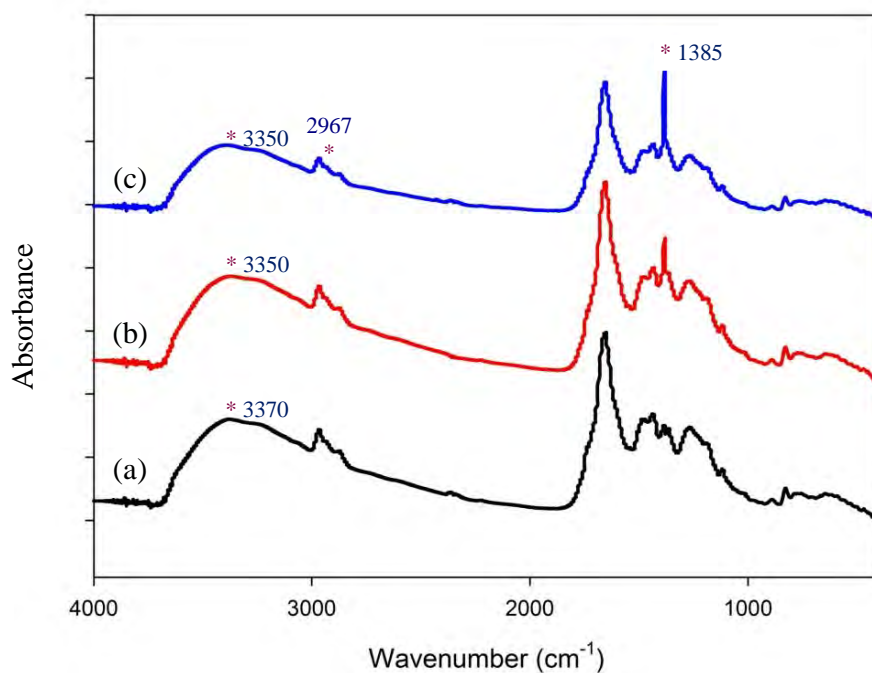
รูปที่ 5 TGA thermograms ของ (a) Polybenzoxazine xerogel (b) 0.5PBZX-Ag (c) 1.0PBZX-Ag

การทนความร้อนของเยื่อเลือกผ่าน

จากรูปที่ 5 เห็นได้ว่าเยื่อเลือกผ่านจาก Polybenzoxazine xerogel เริ่มสลายตัวที่ 260 องศาเซลเซียส โดยช่วงอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุดจะอยู่ในช่วง 260-600 องศาเซลเซียส เมื่อผสมไอออนของโลหะเงิน เยื่อเลือกผ่านจะสามารถทนอุณหภูมิได้สูงขึ้น โดยความสามารถในการทนอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะแปรผันกับปริมาณของไอออนโลหะที่ผสม ซึ่งมีสาเหตุมาจากการที่ไอออนของโลหะเงินสามารถเกิดพันธะ co-ordination complex กับ Polybenzoxazine xerogel

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของ Ag^+ impregnated polybenzoxazine xerogel

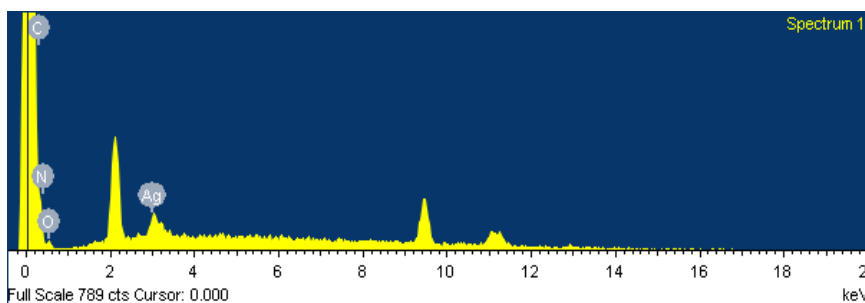
FTIR spectra ของ polybenzoxazine aerogel, 0.5PBZX-Ag และ 1.0PBZX-Ag แสดงในรูปที่ 6 เนื่องจากหมู่ Schiff base และ secondary amine สามารถสร้างพันธะ co-ordination complex กับโลหะได้ ดังนั้นพีคของ NH_2 ของ polybenzoxazine aerogel ที่ 3370 cm^{-1} จะเลื่อนไปอยู่ที่ตำแหน่ง 3350 cm^{-1} เมื่อผสมไอออนของโลหะเงิน นอกจากนี้พีคที่ 1385 cm^{-1} ซึ่งเป็นของหมู่ CH_2 wagging vibration ของ amine จะมีความสูงของพีคเพิ่มขึ้นอีกด้วย



รูปที่ 6 FTIR spectra ของ (a) Polybenzoxazine xerogel (b) 0.5PBZX-Ag (c) 1.0PBZX-Ag

การวิเคราะห์หาปริมาณของไอออนของโลหะเงินในเยื่อเลือกผ่าน

จากการใช้เครื่อง SEM-EDX ตรวจสอบพบปริมาณของสารไอออนของโลหะเงิน ดังแสดงในรูปที่ 7 นอกจากนี้ยังพบว่าหากเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของสารละลาย AgNO_3 จะทำให้พบปริมาณของสารไอออนของโลหะเงินเพิ่มขึ้นบนพื้นผิว ดังสรุปในตารางที่ 1



รูปที่ 7 EDX spectrum ของ 1.0PBZX-Ag

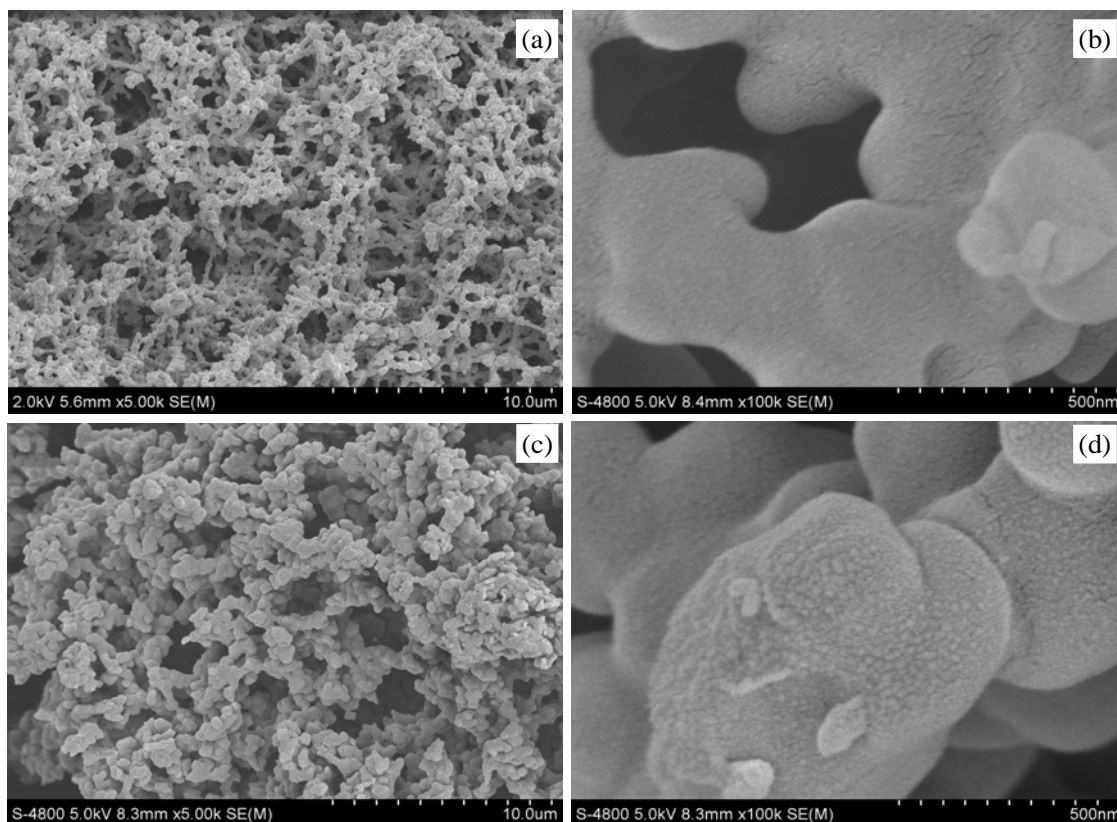
ตารางที่ 1 ปริมาณของสารไอออนของโลหะเงิน ที่ตรวจสอบด้วยเครื่อง EDX ของ 0.5PBZX-Ag และ 1.0PBZX-Ag

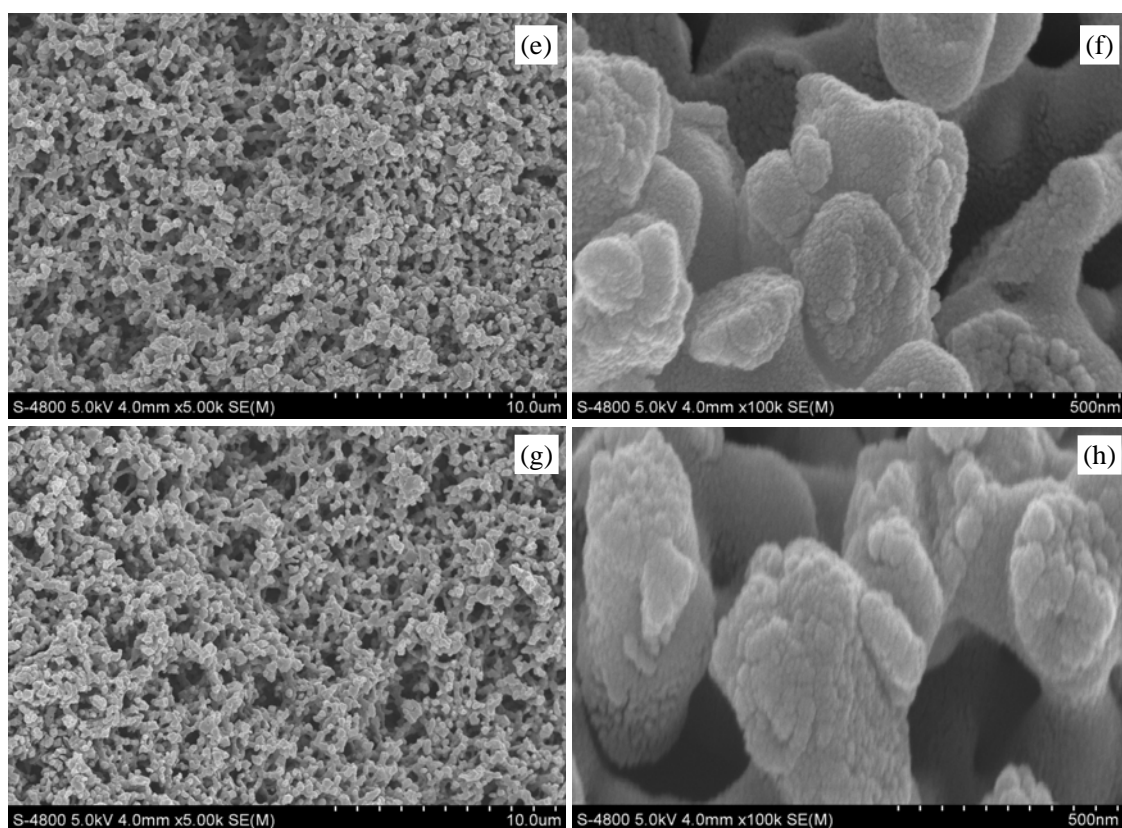
Elements	Atomic%	
	0.5PBZX-Ag	1.0PBZX-Ag
C	53.5	54.8
N	36.1	36.8
O	9.90	7.90
Ag	0.45	0.53

นอกจากนี้ จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometer) โดยสังเกตจากปริมาณพลังงานและความเข้มของ photons ที่ปล่อยจากสารตัวอย่าง พบเฉพาะสารไอออนโลหะของเงิน ทำให้ทราบว่าไม่มีปฏิกิริยา oxidation เกิดแทรกซ้อนขึ้นในระหว่างการเตรียมสารตัวอย่าง ปริมาณของสารไอออนโลหะของเงินในสารตัวอย่าง 0.5PBZX-Ag และ 1.0PBZX-Ag คือ 3.2% และ 6.5% ตามลำดับ

การวิเคราะห์โครงสร้างพื้นฐานของ Polybenzoxazine xerogels และ Carbon xerogels

SEM micrographs ของ organic xerogel และ carbon xerogel (รูปที่ 8) แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างร่างแหสามมิติของ particles ที่ต่อกันอย่างต่อเนื่องที่มีรูเปิดแบบ macropores (> 50 nm.) หากแต่สำหรับ carbon xerogel จะพบว่าได้โครงสร้างรูพรุนที่แน่นกว่า organic xerogel เนื่องจากในระหว่างกระบวนการ pyrolytic สารอินทรีย์ใน organic xerogels ระเหยและควบแน่น ในรูปที่แสดง กำลังขยายสูงขึ้นพบว่าในกรณีของ carbon xerogel นั้น particles มารวมกลุ่มกันบางส่วนทำให้ได้โครงสร้างแบบ mesopores (2-50 nm.)





รูปที่ 8 SEM micrographs ของ Polybenzoxazine xerogel ที่กำลังขยาย 5.0 k (a) และ 100.0 k (b), 1.0PBZX-Ag ที่กำลังขยาย 5.0 k (c) and 100.0 k (d), carbon xerogel ที่กำลังขยาย 5.0 k (e) และ 100.0 k (f) และ carbon xerogel ที่มีสารไอออนของโลหะเงินที่กำลังขยาย 5.0 k (g) และ 100.0 k (h)

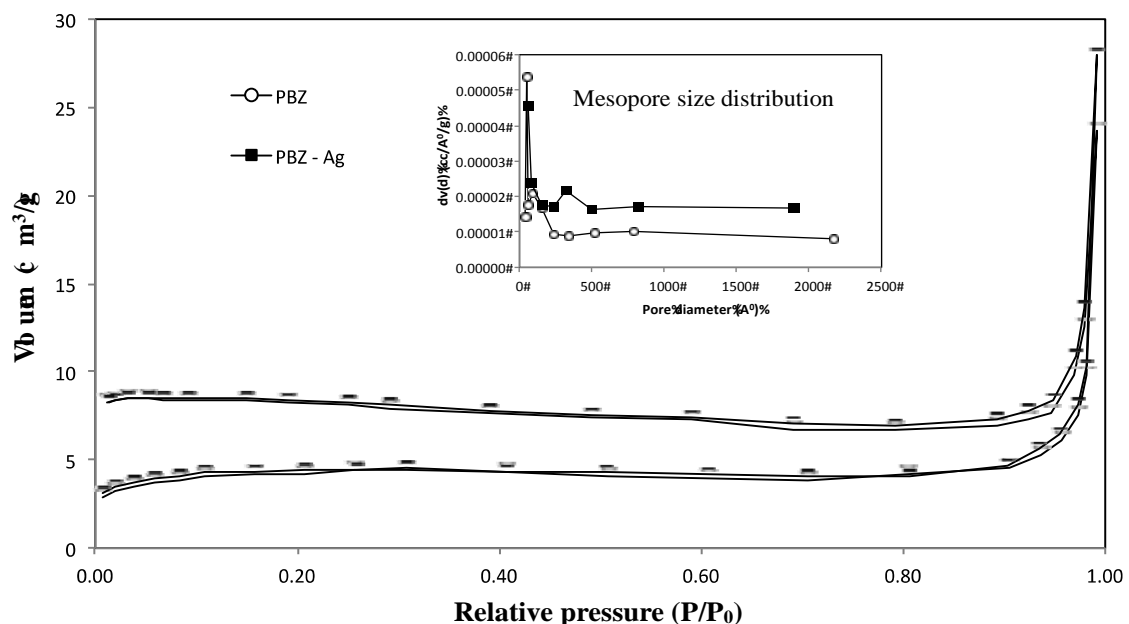
ลักษณะทางกายภาพของ carbon xerogel ที่ได้

ตารางที่ 2 แสดงข้อมูลสรุปเกี่ยวกับพื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน ของ organic และ carbon xerogel ซึ่งพบว่าในกรณีของ carbon xerogel จะมีพื้นที่ผิวสูงและปริมาณของ mesopore และ micropores มากกว่า ในขณะที่ organic xerogel จะมีพื้นที่ผิวน้อยแต่ขนาดรูพรุนใหญ่กว่า ในกรณีที่มีการผสมไอออนของโลหะเงิน ลักษณะทางกายภาพคล้ายกับ organic และ carbon xerogel เดิม นอกจากนี้ยังพบว่าค่าเฉลี่ยของเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนที่ใหญ่กว่า

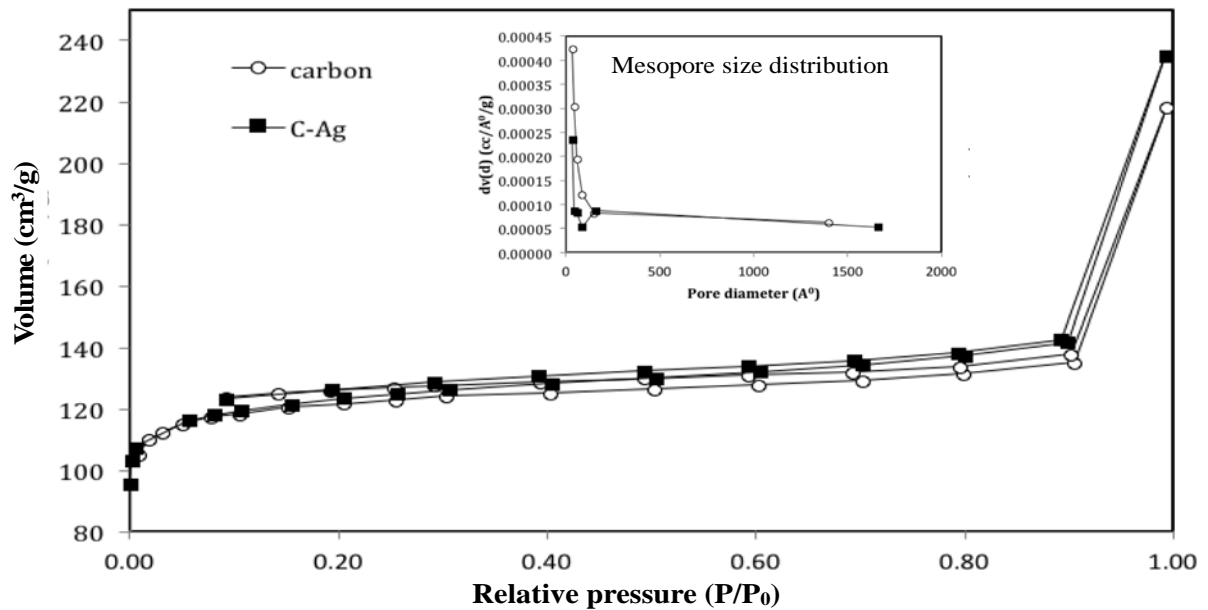
เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ mesopore ทำให้สรุปได้ว่าในโครงสร้างมี macropore อยู่ด้วย ซึ่งยืนยันได้จากกราฟ N_2 adsorption isotherm ดังรูปที่ 9 และ 10

ตารางที่ 2 พื้นที่ผิว ปริมาตรของรูพรุน และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนของ Organic xerogel, Carbon xerogel, 1.0 PBZX-Ag และ 1.0CX-Ag

Parameter	PBZX	1.0PBZX-Ag	CX	1.0CX-Ag
BET surface area (m^2/g)	13	14	370	375
Mesopore surface area (cm^2/g)	0.051	0.046	13	16
Micropore volume (cm^3/g)	-	-	0.17	0.15
Mesopore volume (cm^3/g)	0.03	0.03	0.16	0.17
Total pore volume (cm^3/g)	0.04	0.04	0.34	0.35
Average micropore diameter (nm)	1.72	1.72	1.28	1.22
Average mesopore diameter (nm)	10	10	3.58	3.57
Average pore diameter (nm)	11	13	3.64	4.04



รูปที่ 9 Adsorption isotherms ของ PBZ xerogels (○) และ PBZ xerogels ที่ผสมสารละลาย 1.0M ของ $AgNO_3$ (■) ที่เตรียมได้จาก benzoxazine precursor



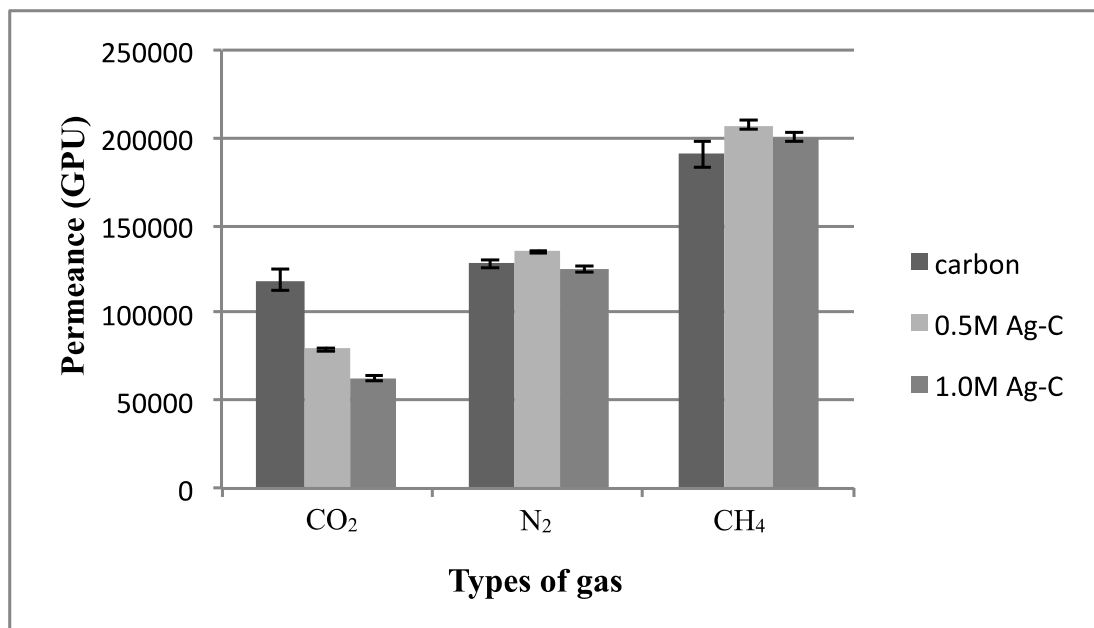
รูปที่ 10 Adsorption isotherms ของ carbon xerogels (○) และ carbon xerogels ที่ผสมสารละลาย 1.0M ของ AgNO_3 (■) ที่เตรียมได้จาก benzoxazine precursor

ความสามารถในการแยกก๊าซ (Gas Permeability)

การทดสอบประสิทธิภาพของการแยกก๊าซของเยื่อเลือกผ่านทำโดยการนำสารตัวอย่าง carbon xerogel มาขึ้นรูปตามขนาดเยื่อเลือกผ่านที่ต้องใช้เพื่อทดสอบการแยกก๊าซ CH_4 , N_2 และ CO_2 ที่อุณหภูมิห้องและที่ความดัน 20 psi. ตามลำดับ

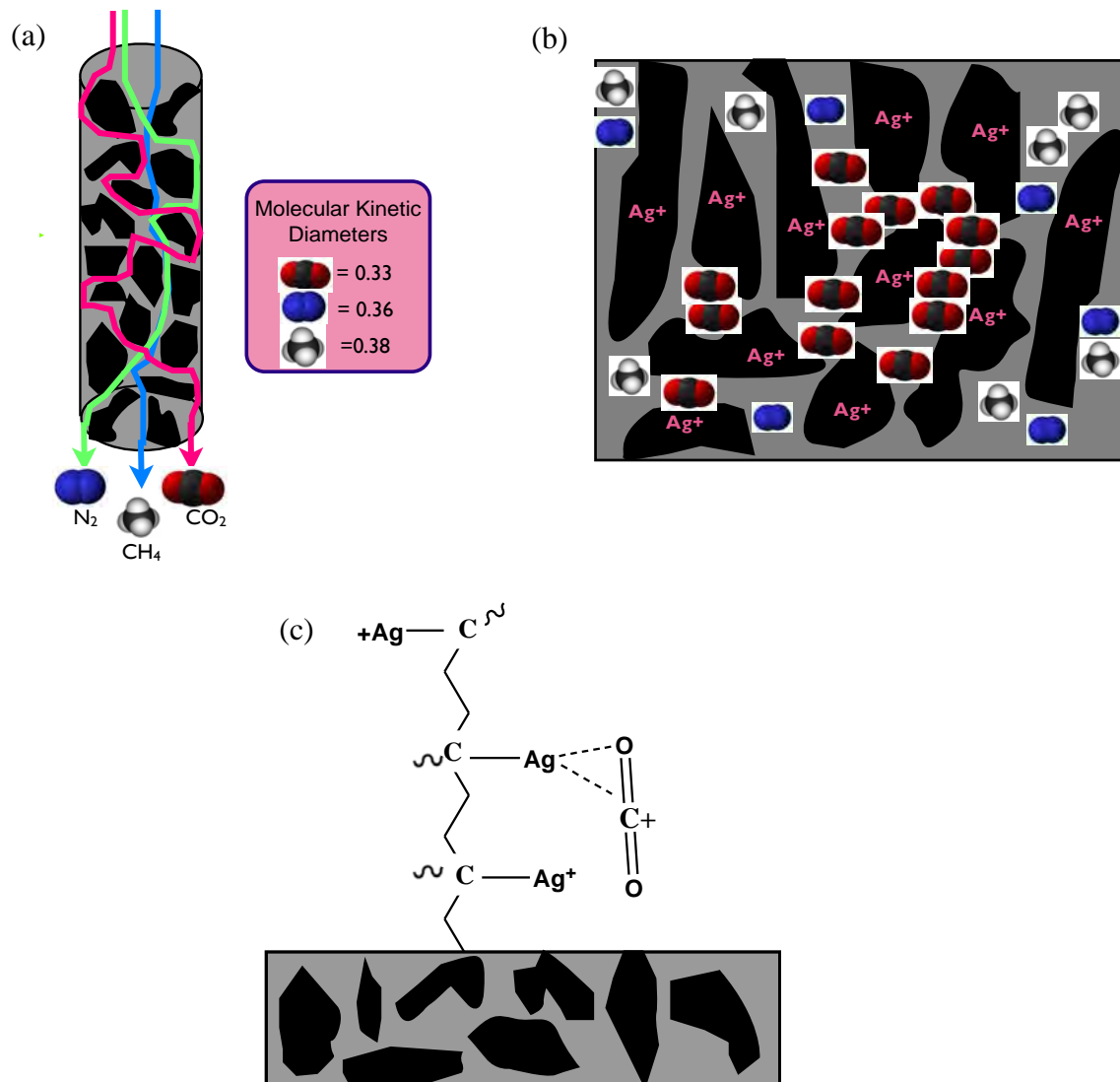
ผลของไอออนของโลหะเงินต่อ CO_2 , CH_4 และ N_2 permeability

ความสามารถในการแพร่ผ่านของ CO_2 , CH_4 และ N_2 ในเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนที่ผสม ไอออนโลหะของเงินที่ความเข้มข้นต่างกัน แสดงไว้ในรูปที่ 11



รูปที่ 11 ผลของปริมาณไอออนของโลหะเงินที่มีต่อประสิทธิภาพในการแยก (Permeability) ของก๊าซ CO₂ N₂ และ CH₄

จากรูปที่ 11 แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการแยก (Permeability) ของก๊าซ CO₂ N₂ และ CH₄ ในเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนและเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนที่ผสมไอออนโลหะของเงินขึ้นอยู่กับ molecular kinetic diameters ของก๊าซ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.3 Å, 3.6 Å และ 3.8 Å ตามลำดับ จากการทดลองพบว่า CH₄ จะแพร่ผ่านได้เร็วกว่า N₂ และ CO₂ ทำให้สามารถเลือกใช้เยื่อเลือกผ่านคาร์บอนและเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนที่ผสมไอออนโลหะของเงินในการแยกก๊าซทั้งสามชนิดได้ เนื่องจากจากโมเลกุลที่มีขนาดเล็กจะใช้เวลาในการเดินทางผ่านรูที่เชื่อมต่อกันนานกว่าโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งไม่สามารถแพร่ผ่านเข้าไปในรูขนาดเล็กได้ ดังแสดงในภาพที่ 12



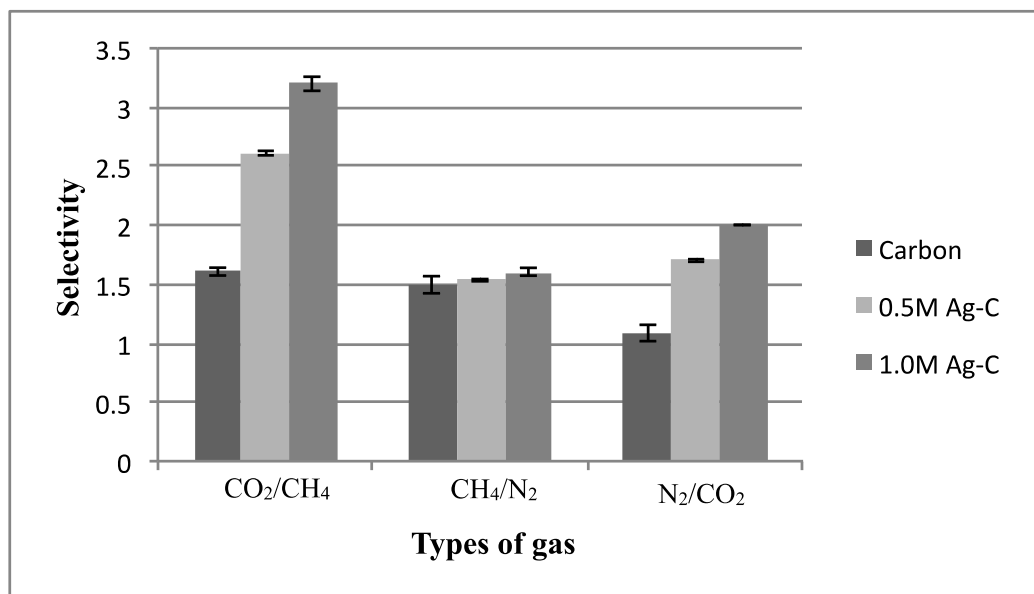
รูปที่ 12 ลักษณะการแพร่ผ่านของก๊าซที่ขึ้นกับ molecular kinetic diameter (a) การฟอร์มพันธะ complex ระหว่าง CO_2 และไอออนของโลหะเงิน (b) การฟอร์มพันธะของพันธะคู่ของ CO_2 และไอออนของโลหะเงิน (c)

ความสามารถในการแพร่ผ่านของก๊าซ CO_2 ในเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนที่ผสมไอออนโลหะของเงินลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย AgNO_3 เพิ่มขึ้น เนื่องจากจากพันธะคู่ในก๊าซ CO_2 สามารถฟอร์มพันธะแบบผันกลับได้กับไอออนของโลหะเงิน ดังแสดงในรูปที่ 12b. และ 12c.

จากการทดลองดังกล่าวพบว่าก๊าซจะเคลื่อนที่เดินทางผ่านรูพรุน 3 มิติที่เชื่อมต่อกันและถูกควบคุมโดย molecular kinetic diameter ของก๊าซที่แพร่ผ่าน นอกจากนี้การแพร่ผ่านจะลดลงหากมีการผสมไอออนของโลหะเงินในเยื่อเลือกผ่านคาร์บอน

ผลของไอออนของโลหะเงินต่อ CO_2/CH_4 และ N_2 Selectivity

ค่า Selectivity ของ CO_2/CH_4 , CH_4/N_2 and N_2/CO_2 ของเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนที่ผสมไอออนของโลหะเงินที่ความเข้มข้นต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 13



รูปที่ 13 ผลของปริมาณไอออนของโลหะเงินที่มีต่อค่า Selectivity ของ CO_2/CH_4 , CH_4/N_2 and N_2/CO_2

พบว่าค่า Selectivity ของ CO_2/CH_4 และ N_2/CO_2 เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ ไอออนของโลหะเงินเพิ่มขึ้น แต่การผสมไอออนของโลหะเงินไม่มีผลต่อ Selectivity ของ CH_4/N_2 ซึ่งเป็น ก๊าซที่ไม่มีขั้ว

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนและเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนผสมไอออนของโลหะเงิน จากการเตรียม polybenzoxazine เป็น polymer precursor ซึ่งผลการทดลองพบว่า การผสมไอออนของโลหะเงินทำให้การคัดแยกผ่าน (selectivity) และการแพร่ผ่าน (permeability) ของก๊าซที่ใช้ทดสอบเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเยื่อเลือกผ่านคาร์บอนที่ไม่มีการผสมไอออนของโลหะเงิน นอกจากนี้ลักษณะการแพร่ผ่านของก๊าซสามารถควบคุมได้โดยการพิจารณาจาก molecular kinetic diameter ของก๊าซเปรียบเทียบกัน

ข้อมูลอ้างอิง

- [1] Clarkson, C.R. and Bustin, R.M. (1999) Binary gas adsorption-desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. International Journal of Coal Geology, 42, 241–271.
- [2] Gruszkiewicz, M.S., Naney, M.T., Blencoe, J.G., Cole, D.R., Pashin, J.C. and Carroll, R.E. (2009) Adsorption kinetics of CO_2 , CH_4 , and their equimolar mixture on coal from the Black Warrior Basin, West-Central Alabama. International Journal of Coal Geology, 77, 23–33.
- [3] Şen, D., Kalıpçılar, H., and Yilmaz, L. (2007). Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes. Journal of Membrane Science, 303, 194-203.

- [4] Hashemifard, S.A., Ismail, A.F. and Matsuura, T. (2011). Mixed matrix membrane incorporated with large pore size halloysite nanotubes (HNTs) as filler for gas separation: Morphological diagram. Chemical Engineering Journal, 172, 581-590.
- [5] Chung, T.S., Jianga, L.Y., Lia, Y., and Kulprathipanj, S. (2007). Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. Progress in Polymer Science, 32, 483–507.
- [6] Reijerkerk, S.R., Nijmeijer, K., Ribeiro Jr., C.P., Freeman B.D., and Wessling M. (2011) On the effects of plasticization in CO₂/light gas separation using polymeric solubility selective membranes. Journal of Membrane Science, 367, 33-44.
- [7] Ismail, A.F., and David, L.I.B. (2001) A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. Journal of Membrane Science, 193, 1-18.
- [8] Kim, Y.Y., Park, H.B., Lee, and Y.M. (2004) Carbon molecular sieve membranes derived from thermally labile polymer containing blend polymers and their gas separation properties, Journal of Membrane Science. 243 (2004) 9–17.
- [9] Low B.T., Chung, T.S. (2011) Carbon molecular sieve membranes derived from pseudo-interpenetrating polymer networks for gas separation and carbon capture, Carbon, 49, 2104–2112.
- [10] He, X., Hagg, M.B. (2010) Hollow fiber carbon membranes: investigations for CO₂ capture, Journal of Membrane Science, doi:10.1016/j.memsci.2010.10.070.
- [11] Hosseini, S.S., and Chung, T.S. (2009) Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification. Journal of Membrane Science, 328, 174-185.

- [12] Song, C.W., Wang, T.H., Qiu, Y.H., Qiu, J.S., and Cheng, H.M. (2009) Effect of carbonization atmosphere on the structure changes of PAN carbon membranes, J. Porous Mater. 16, 197–203.
- [13] A.J. Bird, D.L. Trimm, (1983) Carbon molecular sieves used in gas separation membranes, Carbon, 21, 177.
- [14] Centeno, T.A., Vilas, J.L., and Fuertes, A.B. (2004) Effects of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation, Journal of Membrane Science, 228, 45–54.
- [15] Wei, W., Qin, G.T., Hu, H.Q., You, L.B., and Chen, G.H. (2007) Preparation of supported carbon molecular sieve membrane from novolac phenol-formaldehyde resin, Journal of Membrane Science, 303, 80–85.
- [16] Liu, Y.L., Yu, J.M., and Chou, C.I. (2004). Preparation and properties of novel benzoxazine and polybenzoxazine with maleimide groups. Journal of Polymer Science, 42, 5954-5963.
- [17] Li, Y., and Chung, T.S. (2007) Novel Ag⁺-zeolite/polymer mixed matrix membranes with a high CO₂/CH₄ selectivity. AIChE. Journal, 53(3), 610-616.
- [18] Takeichi, T., Kano, T., and Agag, T. (2005) Synthesis and thermal cure of high molecular weight polybenzoxazine precursors and the properties of the thermosets. Polymer, 46, 12172–12180.
- [19] Katanyoota, P., Chaisuwan, T., Wongchaisuwat, A., and Wongkasemjit, S. (2010) Novel polybenzoxazine-based carbon aerogel electrode for supercapacitors. Materials Science and Engineering B, 167, 36-42.

- [20] Low, H.Y., and Ishida, H. (1999) Structural effects of phenols on the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazines. Polymer, 4365-4376.
- [21] Dunkers, J. and Ishida, H. (1995) Vibrational assignments of N,N-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxybenzyl)methylamine in the fingerprint region. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 51, 1061- 1074.
- [22] Low, H.Y., and Ishida H. (2006) Improved thermal stability of polybenzoxazines by transition metals. Polymer Degradation and Stability, 91, 805-815.
- [23] Lorjai, P., Chaisuwan, T., and Wongkasemjit, S. (2009). Porous structure of polybenzoxazine-based organic aerogel prepared by sol-gel process and their carbon aerogels. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 52(1), 56-64.
- [24] Thubsuang, U., Ishida, H., Wongkasemjit, S., and Chaisuwan, T. (2012) Novel template confinement derived from polybenzoxazine-based carbon xerogels for synthesis of ZSM-5 nanoparticles via microwave irradiation. Microporous and Mesoporous Materials, 156, 7–15
- [25] Job, N., Thery, A., Pirard, R., Marien, J., Kocon, L., Rouzaud, J., Beguin, F., Pirard, J. (2005) Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. Carbon, 43, 2481–2494.
- [26] Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, New York.
- [27] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W. (1999) Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications, Academic press.



Development of polybenzoxazine membranes for ethanol–water separation via pervaporation

Kansiri Pakkethati, Ardia Boonmalert, Thanyalak Chaisuwan^{*}, Sujitra Wongkasemjit^{*}

The Petroleum and Petrochemical College and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330 Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 June 2010

Received in revised form 6 September 2010

Accepted 7 September 2010

Keywords:

Pervaporation
Polybenzoxazine
Swelling
Sorption
Permeation flux
Separation factor

ABSTRACT

Polybenzoxazine membranes have been successfully synthesized from bisphenol-A, formaldehyde, and three different types of diamines: hexa-methylenediamine (hda), tetraethylenepentamine (tepa), and tetraethylenetriamine (teta) via a facile “quasi-solventless” method. To study the possibility of using polybenzoxazine membranes in a pervaporation system for ethanol–water separation, the sorption and swelling behaviors of these membranes were investigated. When hda was used as a reactant, the resulting polybenzoxazine membranes showed the best service time and interestingly only water permeated the membranes under the studied operation conditions. The total permeation flux was found to be 1.52 kg/m²h and the separation factor was higher than 10,000. Additionally, an increased permeation flux was achieved by raising the temperature of the feed solution and decreasing the membrane thickness. The optimum conditions for this study were 70 °C for the feed mixtures when a 200 μm thick was used.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to the substantial increase in the price of fuels and to global warming concerns, the development of alternative renewable energy has been a main research focus. One of these clean forms of renewable energy is biofuel—including biodiesel, bioethanol, biomethanol, biogas, etc. These fuels are produced from agricultural and industrial wastes with a very low prime cost. Fermentation is an attractive process for producing feedstock chemicals from renewable biomass. However, the low concentration of the fermentative products creates cost-intensive product separation.

Gasohol, which is a mixture of gasoline and ethanol, has higher octane number and better antiknock properties than gasoline. Furthermore, it not only burns slower and dissipates less heat, but its combustion process is also complete, resulting in reduced emissions of some pollutants [1]. Generally, the ethanol used in gasohol is derived from a distillation process that is the common ethanol–water separation technology used in the petrochemical industry [2]. Other techniques—such as liquid–liquid extraction, carbon absorption, air stripping, etc.—require high operating costs and, in some cases, have some limitations that make them unattractive for industrial applications [3]. The separation of alcohols

from dilute aqueous solutions by distillation is unfavorable since the energy consumption required for purification exceeds the energy content of the alcohols recovered. To make the fermentation process economically attractive, a more efficient alcohol recovery process is preferred. The pervaporation (PV) technique is especially attractive for the separation of close-boiling-point liquids or azeotropes, e.g. an ethanol–water mixture, which cannot be separated by standard distillation processes. The PV technique utilizes the concept of partial vaporization of a liquid through a dense polymeric or ceramic membrane. The separation technique using polymer membranes has received much attention due to the design flexibility to improve the membrane selectivity and permeability [4–8].

Polybenzoxazine precursors have been synthesized from various aromatic/aliphatic amines, mono/diphenols, and formaldehyde [9–11]. One approach was to synthesize polybenzoxazine from a low molecular weight monomer, using monofunctional amine, phenol, and formaldehyde as reactants [10]. However, polybenzoxazines obtained via this approach usually suffered from brittleness. Another method was the preparation of polybenzoxazine from high molecular weight oligomers from diamine, bisphenol-A, and formaldehyde [11]. The properties of the polybenzoxazines derived from these high molecular weight oligomers, especially brittleness, have been greatly improved when compared with cured films from the typical low molecular weight precursors. This enables polybenzoxazine to be an excellent candidate for flexible membrane applications [12–14]. In this study we have therefore illustrated how our polybenzoxazine membrane can be used to separate water from an ethanol–water mixture via the pervaporation technique.

^{*} Corresponding authors. Wongkasemjit is to be contacted at Tel.: +66 2 218 4133; fax: +66 2 215 4459. Chaisuwan, Tel.: +66 2 218 4143; fax: +66 2 215 4459.

E-mail addresses: thanyalak@hotmail.com (T. Chaisuwan), dsujitra@chula.ac.th (S. Wongkasemjit).

2. Experimental

2.1. Materials

Analytical grade 1,4-Dioxane was purchased from Labscan, Ireland. Bisphenol-A (BPA, 97% purity) and hexa-methylenediamine (hda, 98% purity) were purchased from Aldrich, Germany. Ethanol (99.9% purity) was purchased from J.T. Baker; White Group, Malaysia. Formaldehyde (analytical grade, 37%wt. in water) was purchased from Merck, Germany. Tetraethylenepentamine (tepa, 85% purity) and tetraethylenetriamine (teta, 85% purity) were purchased from Fluka, Switzerland. All chemicals were used as received.

2.2. Measurements

The polybenzoxazine precursors were characterized by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$, Varian Mercury 300) using deuterated chloroform (CDCl_3) as the solvent. A differential scanning calorimeter (DSC7, PerkinElmer) was used to study the polymerization process by using a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under a N_2 flow. An attenuated total reflectance infrared spectrometer (ATR-IR, Thermo Nicolet Nexus 670) was used to determine the chemical structure using ZnSe 45° (flat plate) with a scanning resolution of 4 cm^{-1} . The membrane morphology was investigated using a scanning electron microscope (SEM, JEOL model JSM-5410LV and Hitachi/s-4800). A thermogravimetric analyzer (TGA, PerkinElmer Pyris Diamond) was used to investigate the thermal stability of the membranes using a heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$ under a N_2 flow. The tensile properties of the polybenzoxazine membranes were measured by using a universal testing machine (Lloyd/LRX) at a crosshead speed of $50\text{ mm}/\text{min}$. The results of each sample were determined from an average of at least 10 tests.

2.3. Methodology

2.3.1. Synthesis of the Polybenzoxazine Precursors

The polybenzoxazine precursors were prepared by mixing bisphenol-A, formaldehyde, and the diamines (hda, tepa, or teta) at a mole ratio of 1:1:4, respectively [15,16]. Firstly, bisphenol-A (6.84 g, 30 mmol) was dissolved in 1,4-dioxane (15 mL) in a 50 mL glass bottle and was stirred until a clear solution was obtained. A formaldehyde solution (9.73 g, 324 mmol) was then added to the bisphenol-A solution. The temperature was kept under 10°C by using an ice bath. Diamine was then added dropwise into the mixture while continuously stirring for approximately 1 h until a transparent yellow viscous liquid was obtained [17]. When hda was used, heat treatment at 100°C was required to accelerate the reaction, implying that the hda has lower reactivity than the tepa and the teta. The benzoxazine precursors were then purified by washing with a 0.1 M NaHCO_3 solution (200 mL) before solvent removal by evaporation and drying under vacuum. The purified benzoxazine precursors were then characterized using $^1\text{H-NMR}$.

2.3.2. Preparation of the Polybenzoxazine Membranes

The benzoxazine precursors were cast on glass plates at room temperature using an Elcometer 3580 casting knife film applicator (from the elcometer/inspection equipment). The membranes were dried at room temperature in air for one day, followed by drying at 80°C in an air-circulating oven for 24 h to remove excess solvent.

2.4. Characterization of Sorption and Swelling Behaviors

The polybenzoxazine membranes (approximately $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ in size, $200\text{ }\mu\text{m}$ thick, and weighting about 0.1 g) were placed in the following solvents: ethanol, water, and various mixtures of ethanol and water (20, 40, 60, and 80% by volume of ethanol), for 8 h

at room temperature to ensure the attainment of swelling equilibrium. At the specific time, the membranes were removed from the mixtures and blotted with a tissue to remove excess liquid before being weighed and replaced in the mixtures. The procedure was repeated until a constant weight for each sample was obtained. The ATR-IR was used to investigate the sorption characteristics of the polybenzoxazine membranes. The degree of swelling, G_s , is defined by the following equation:

$$G_s = \frac{W_t - W_o}{W_o} \times 100\%, \quad (1)$$

where W_t represents the weight of the swollen membrane and W_o is the initial weight of the membrane. The results obtained from each condition were the average of 4 to 6 tested membrane samples.

2.5. Pervaporation Studies

A schematic of the pervaporation experiment is shown in Fig. 1. The membrane was placed in a stainless steel module. A flow rate of 900 mL/min was used to circulate the mixture from the feed reservoir containing a 1:9 ethanol to water ratio to a permeation cell. The performance of the membranes were determined by measuring % ethanol in the permeate side to calculate the permeate water flux ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$) and the separation factor. The quantities of ethanol and water were determined using a gas chromatograph (GC, Agilent GC-6890). The samples (0.5 μL) were injected under the following conditions: the carrier gas was helium and the pressure was set at 55 kPa for the thermal conductivity detector (TCD). The isothermal oven temperature was set at 200°C , while the injector and detector temperatures were set at 200°C and 250°C , respectively. The permeate flux and the separation factor were determined as follows:

2.5.1. Permeation flux (J , $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)

The permeation flux (J) was calculated from Eq. (2):

$$J = M / (At) \quad (2)$$

where

M permeate weight (kg),
A effective membrane surface area (m^2), and
t pervaporation time (h).

2.5.2. Separation Factor ($\alpha_{\text{water-ethanol}}$)

The separation factor ($\alpha_{\text{water-ethanol}}$) was calculated from Eq. (3):

$$\alpha_{\text{water/ethanol}} = (Y_{\text{water}} / Y_{\text{ethanol}}) / (X_{\text{water}} / X_{\text{ethanol}}) \quad (3)$$

where

Y_{water} the mole fraction of water in the permeate,
 Y_{ethanol} the mole fraction of ethanol in the permeate,
 X_{water} the mole fraction of water in the the feed, and
 X_{ethanol} the mole fraction of ethanol in the feed.

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Benzoxazine Precursors and Membranes

Benzoxazine precursors—abbreviated as poly(BA-hda), poly(BA-teta), and poly(BA-tepa)—were derived from the reaction of the diamines, the bisphenol-A, and the formaldehyde at a molar ratio of 1:1:4 via a quasi-solventless approach in which a small amount of

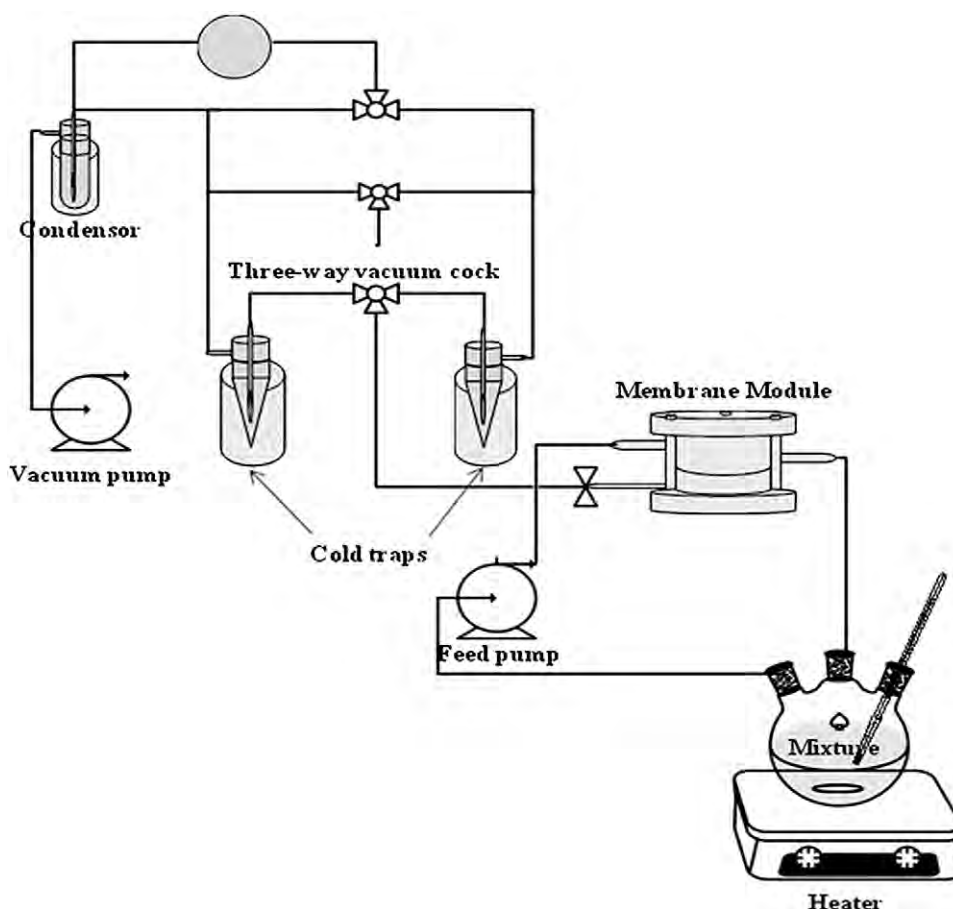


Fig. 1. Experimental set up for the pervaporation apparatus.

dioxane was used only to facilitate the mixing of the reactants. The reaction took place within 1 h at low temperature, unlike the traditional solvent method, which requires much more solvent and a longer reaction time [10].

The $^1\text{H-NMR}$ measurements were conducted to confirm the synthesis process (Fig. 2). All of the precursors—poly(BA-hda), poly(BA-teta) and poly(BA-tepa)—derived from the different diamines showed the characteristic peaks assigned to the methylene protons of $\text{O-CH}_2\text{-N}$ and $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ of the ring-closed benzoxazine ring at approximately 4.80 to 4.82 and 3.90 to 3.94 ppm, respectively. The methyl protons of bisphenol-A were observed at 1.55 to 1.57 ppm. The methylene protons of the ring-opened benzoxazine were observed at 2.85 ppm. These results, especially for the poly(BA-hda), strongly agree with the results reported by Takeichi *et al.* [9,10], who also found the characteristic peaks corresponding to methylene protons of $\text{O-CH}_2\text{-N}$ and $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ in the ring-closed benzoxazine structure, at 4.86 and 3.97 ppm, respectively, the methylene protons of the ring-opened benzoxazine of $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$ at 2.85 ppm, and the methyl protons of bisphenol-A at 1.58 ppm.

The chemical structure of the prepared polybenzoxazine membranes were also confirmed using ATR-IR. The band of N-H stretching of the tetra and tepa was observed at around 3400 cm^{-1} . The band at 1502 cm^{-1} represents the stretching of the tri-substituted benzene ring. The out-of-plane bending vibration of C-H was observed at 932 cm^{-1} . In addition, bands assigned to the asymmetric stretching of C-O-C and C-N-C were found at 1233 and 1128 cm^{-1} , respectively. Furthermore, the CH_2 wagging of the oxazine ring was also observed at 1378 cm^{-1} . These FTIR results are in agreement with the study of Ning and Ishida [9], who also observed the asymmetric stretching of C-O-C (1234 cm^{-1}), the asymmetric stretching of C-N-C (1180 to 1187 cm^{-1}), the CH_2 wagging of oxazine (1325 to 1328 cm^{-1}),

the tri-substituted benzene ring (1502 to 1511 cm^{-1}), and the out-of-plane bending vibrations of C-H (1502 to 1511 cm^{-1} and 937 to 943 cm^{-1}).

The progress of the ring-opening polymerization of the polybenzoxazine membranes was monitored by DSC (Fig. 3). The DSC thermogram of partially-cured poly(BA-hda) shows an exothermic peak starting from 169°C with a maximum at 248°C , attributed to the benzoxazine ring-opening polymerization. After the precursor was fully cured, the exothermic peak disappeared. Similar results were found by Agag and Takeichi [11], who reported the onset of the exotherm of poly(BA-hda) at 171°C with a maximum at 244°C . Expectedly, when compared with the poly(BA-hda), the poly(BA-tepa) and poly(BA-teta), (having more nitrogen atoms in the molecules and stronger H-bonding) needed a greater amount of energy for the ring opening polymerization, leading to the shift of the exothermic peak to higher temperatures.

The thermal stability of the polybenzoxazine membranes was investigated using TGA (Table 1); the polybenzoxazine membranes obtained from all three prepolymers showed thermal stability up to 240°C . The TGA result of the poly(BA-hda) membrane is in agreement with the study of Takeichi and Agag [17], who reported that poly(BA-hda) began to degrade at around 240°C , and the char yield was around 25%. The char yield of our membranes was in the following order: poly(BA-hda) > poly(BA-teta) > poly(BA-tepa). The poly(BA-tepa) showed the lowest char yield due to its high aliphatic content, leading to lower thermal stability. The stability of the membranes is important for applications that require a high operating temperature. However, in this pervaporation study, the appropriate temperature was only 70°C .

SEM micrographs show that the prepared polybenzoxazine membranes were dense and without any voids (Fig. 4); Fig. 4d–f

clearly show that the prepared membranes were flexible and tough. Additionally, the mechanical properties were studied with tensile testing. (The tensile modulus, tensile strength, and elongation at break values are summarized in Table 2.) All three types of polybenzoxazine membranes showed similar modulus (E). The tensile strength (σ_b) and elongation at break (ϵ_b) of the polybenzoxazine membrane prepared from the high molecular weight precursors—Poly(BA-hda), Poly(BA-teta), and Poly(BA-tepa)—were higher than that of PB-a, which is a polybenzoxazine derived from a low molecular weight monomer. A higher elongation at break indicates greater flexibility. The tensile testing results of the poly(BA-hda) membrane

were in agreement with those reported by Takeichi and co-workers, who studied the synthesis and thermal curing of high molecular weight polybenzoxazine precursors and the properties of the thermosets [10].

3.2. Sorption and Swelling Behaviors of the Polybenzoxazine Membranes

Since the polarity of water (polarity index = 9.0) is higher than that of ethanol (polarity index = 5.2), the sorption behaviors of the polybenzoxazine membranes, corresponding to the ethanol and the water, must be different. The polybenzoxazine molecular structure

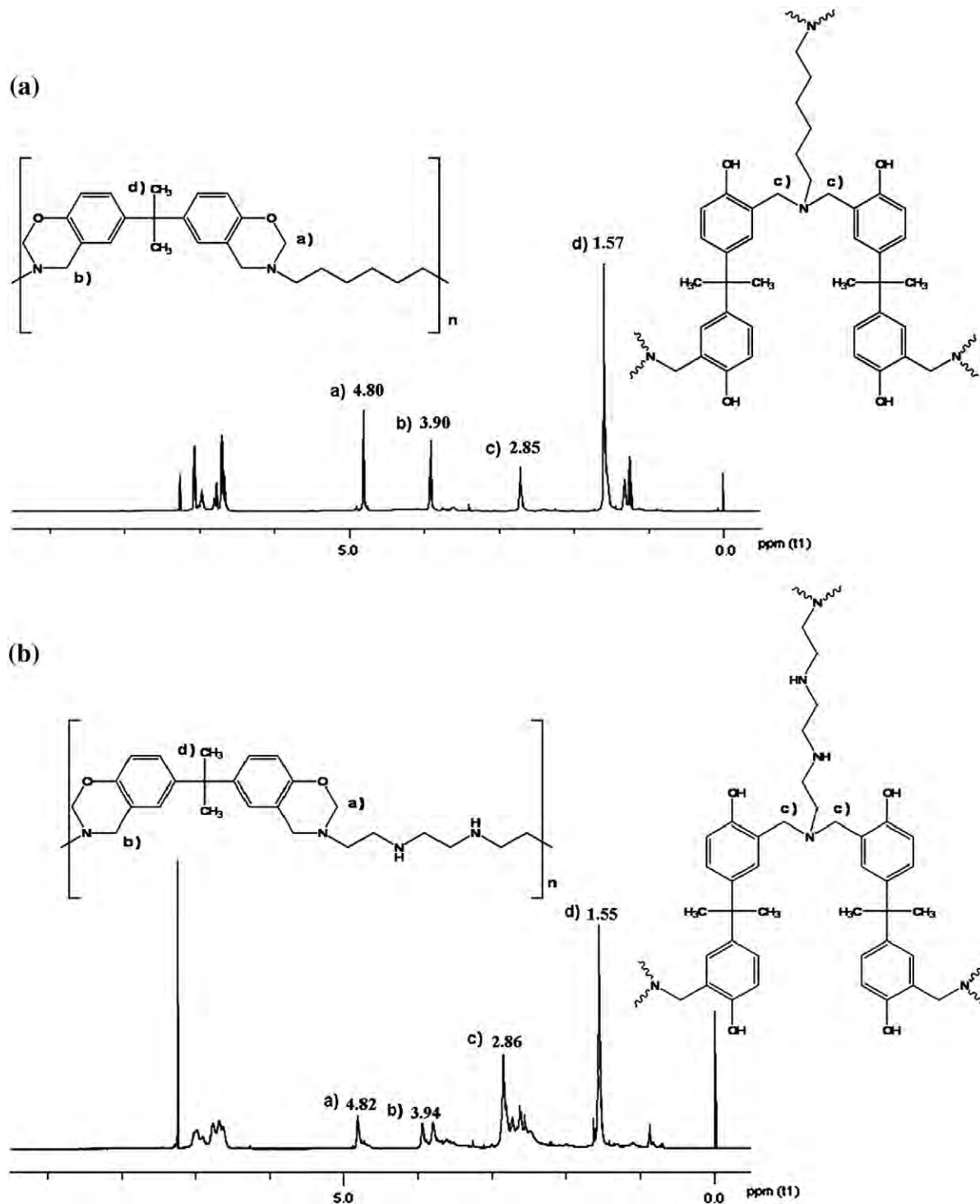


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of polybenzoxazine precursors: poly(BA-hda) (a), poly(BA-teta) (b), and poly(BA-tepa) (c).

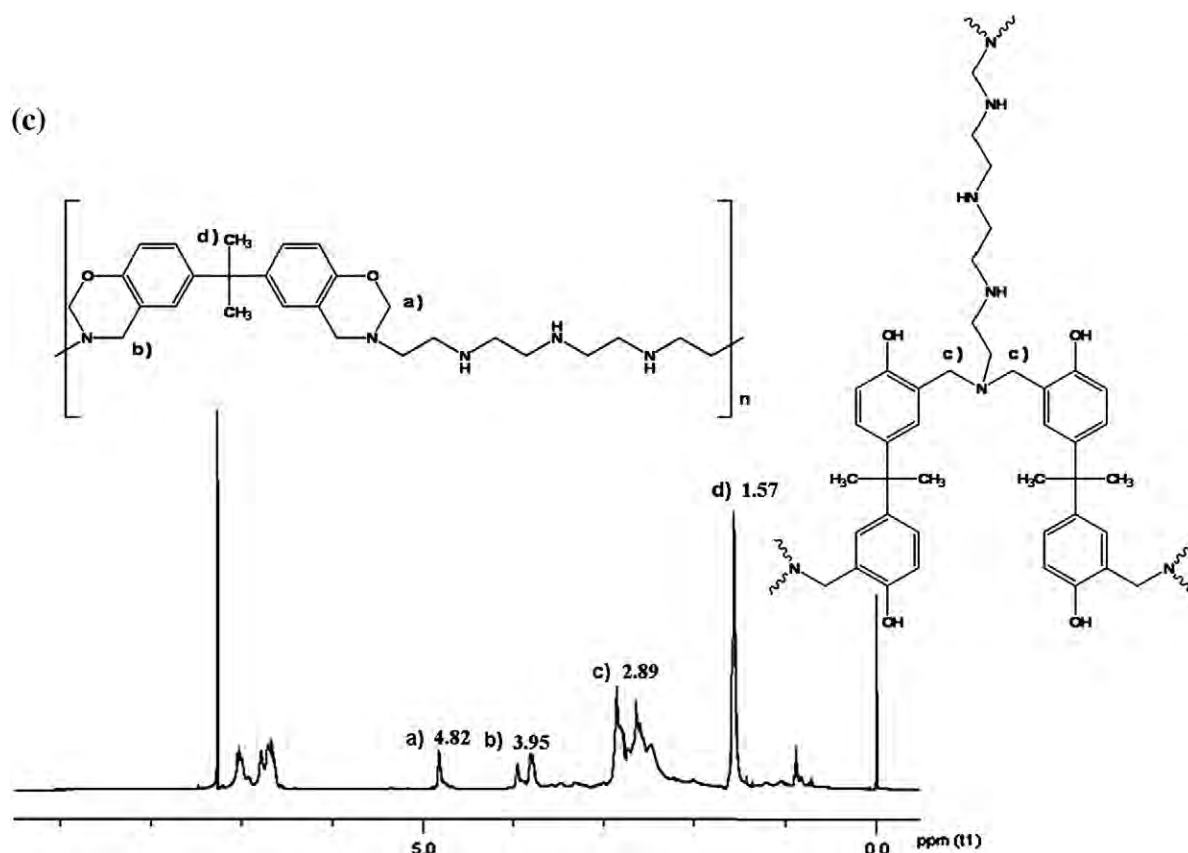


Fig. 2 (continued).

also affected the sorption and swelling activities [18]. Since the molecular structure of poly(BA-teta) and poly(BA-tepa) consisted of nitrogen atoms from the aliphatic diamine chains, these membranes could form hydrogen bonding with water. Thus, the longer the length of the aliphatic diamine, the more pronounced the effect on the sorption behavior of the polybenzoxazine and water. As clearly seen in the case of poly(BA-teta), the length of the aliphatic diamine chain is shorter; as a result, the degree of swelling was less than that of the poly(BA-tepa). On the other hand, the aliphatic diamine used to prepare poly(BA-hda) consisted of only aliphatic hydrocarbon; therefore, when ethanol was used as a media, the poly(BA-hda) membrane preferred to absorb ethanol since poly(BA-hda) is more hydrophobic when compared to poly(BA-teta) and poly(BA-tepa), leading to an increase in the degree of swelling. The poly(BA-tepa) membrane showed the highest degree of swelling in water (Fig. 5a) due to the H-bondings between the nitrogen atoms in the aliphatic chain of the tepa and water molecules. As expected, the membranes derived from the poly(BA-hda) showed the lowest degree of swelling in water (Fig. 5a) because there were no nitrogen atoms to form hydrogen bonds with the water molecules [19]. On the other hand, the swelling degree of poly(BA-hda) in ethanol was the highest (Fig. 5b and c) since the aliphatic chains of the hda preferred to adsorb ethanol. A similar swelling behavior was observed by Chuang *et al.* [20], who studied the swelling activity by the sorption behavior of a hydrophobic membrane in water–ethanol mixtures. They found that the changes in the polymer swelling were due to the changes in the polymer's hydrophobicity.

Therefore, for ethanol–water separation, the sorption and swelling behaviors of polybenzoxazine membranes depend on the ratios of ethanol to water. The degree of swelling of the poly(BA-tepa) and the poly(BA-teta) membranes was increased when 60% by volume ethanol was used as a feed mixture because the polymer chains consist of both nitrogen atoms in the aliphatic chains and hydroxyl

groups from the ring-opening polymerization, thus causing these membranes to swell in both ethanol and water.

ATR-IR was used to study the sorption behavior of the poly(BA-tepa) membrane using various ethanol–water concentrations (Fig. 6). The characteristic peaks of ethanol and water were identified at 2972 cm^{-1} and 1639 cm^{-1} , respectively [21]. When the amount of ethanol was increased, the sorption of the poly(BA-tepa) membrane was also increased, as can be seen from the increased intensity of the characteristic peaks of ethanol. Likewise, the intensity of the characteristic peak of water decreased with the decrease of water concentration in the solution, indicating that both ethanol and water can penetrate the matrix of the poly(BA-tepa) membrane. Similar

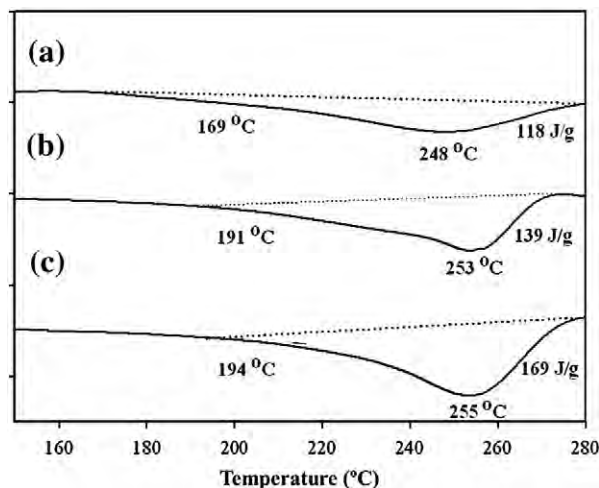


Fig. 3. DSC thermograms of polybenzoxazine membranes: poly(BA-hda) (a), poly(BA-teta) (b), and poly(BA-tepa) (c).

Table 1
Thermal stability of the polybenzoxazine membranes.

Membrane	T _{d-5%} (°C)	T _{d-10%} (°C)	% Char yield
Poly(BA-hda)	295	313	23
Poly(BA-teta)	269	285	21
Poly(BA-tepa)	269	281	20

results were obtained when the poly(BA-teta) and poly(BA-hda) membranes were used. These results are in agreement with the study by Pereira *et al.* [22], where the sorption behavior of water and ethanol in a polymeric membrane using ATR-IR was reported. They

found that the peak intensity of the water and ethanol sorption increased upon an increase in the water and ethanol concentrations.

3.3. Pervaporation Analysis

According to the swelling and sorption results, the concentration of ethanol and water in the feed solution was an important factor in the stability of the polybenzoxazine membranes. The result of the swelling of poly(BA-hda) at high ethanol concentration showed a high degree of swelling, causing the membrane to be easily damaged during the pervaporation process, which was under vacuum pressure and slightly high temperature. In this study, the ratio between ethanol and water in

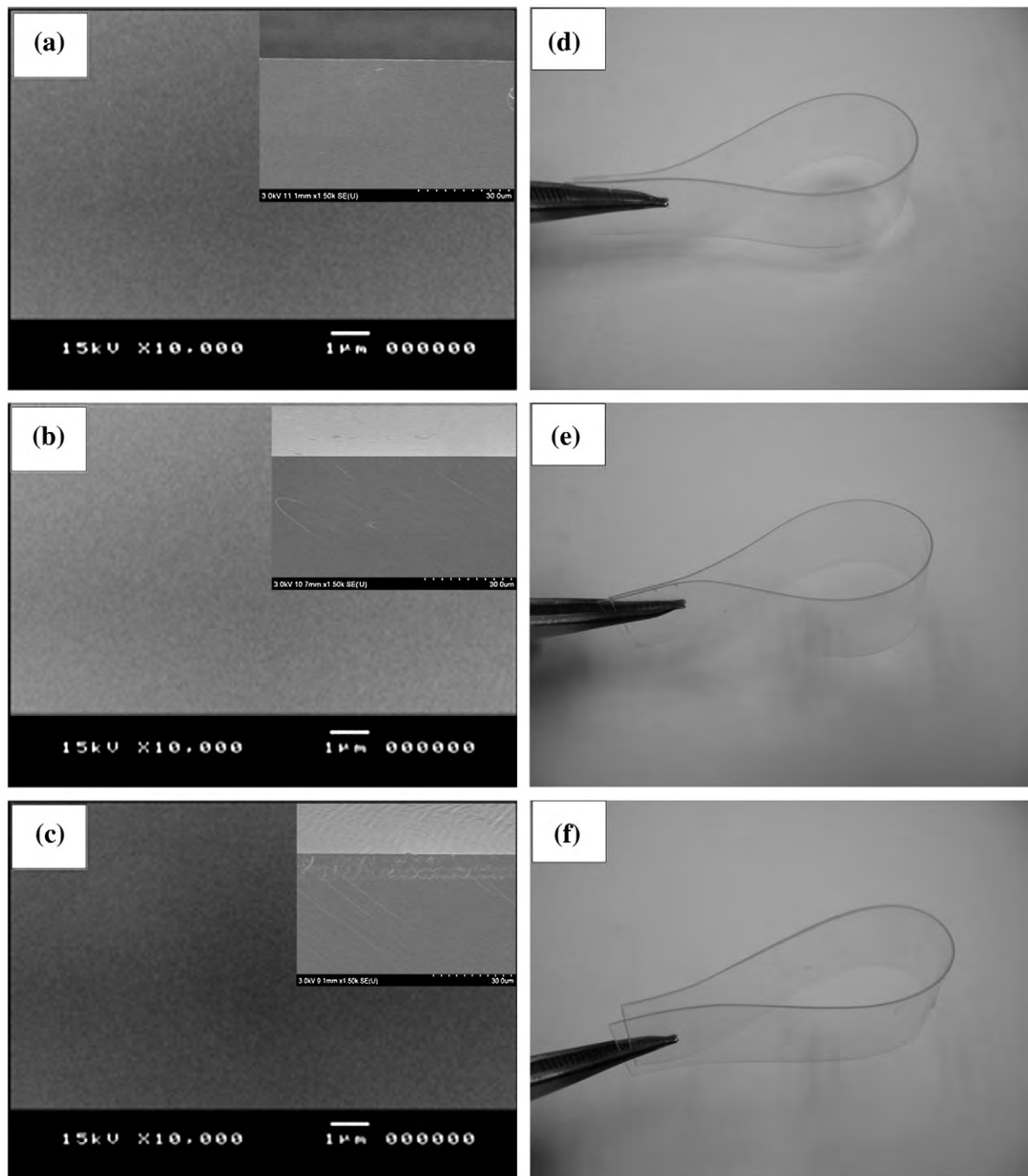


Fig. 4. SEM micrographs of surface, cross-section and appearances of poly(BA-hda) (a and d), poly(BA-teta) (b and e), and poly(BA-tepa) (c and f).

Table 2
Tensile properties of the polybenzoxazine membranes.

Membrane	E (GPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Reference
PB-a	3.3	37	1.6	[10]
PB-hda	2.0	65	4.1	[10]
Poly(BA-hda)	1.78 ± 0.14	42.58 ± 6.03	3.96 ± 0.67	this study
Poly(BA-teta)	1.77 ± 0.22	50.76 ± 6.84	5.04 ± 2.00	this study
Poly(BA-tepa)	1.79 ± 0.17	54.67 ± 11.63	6.79 ± 0.66	this study

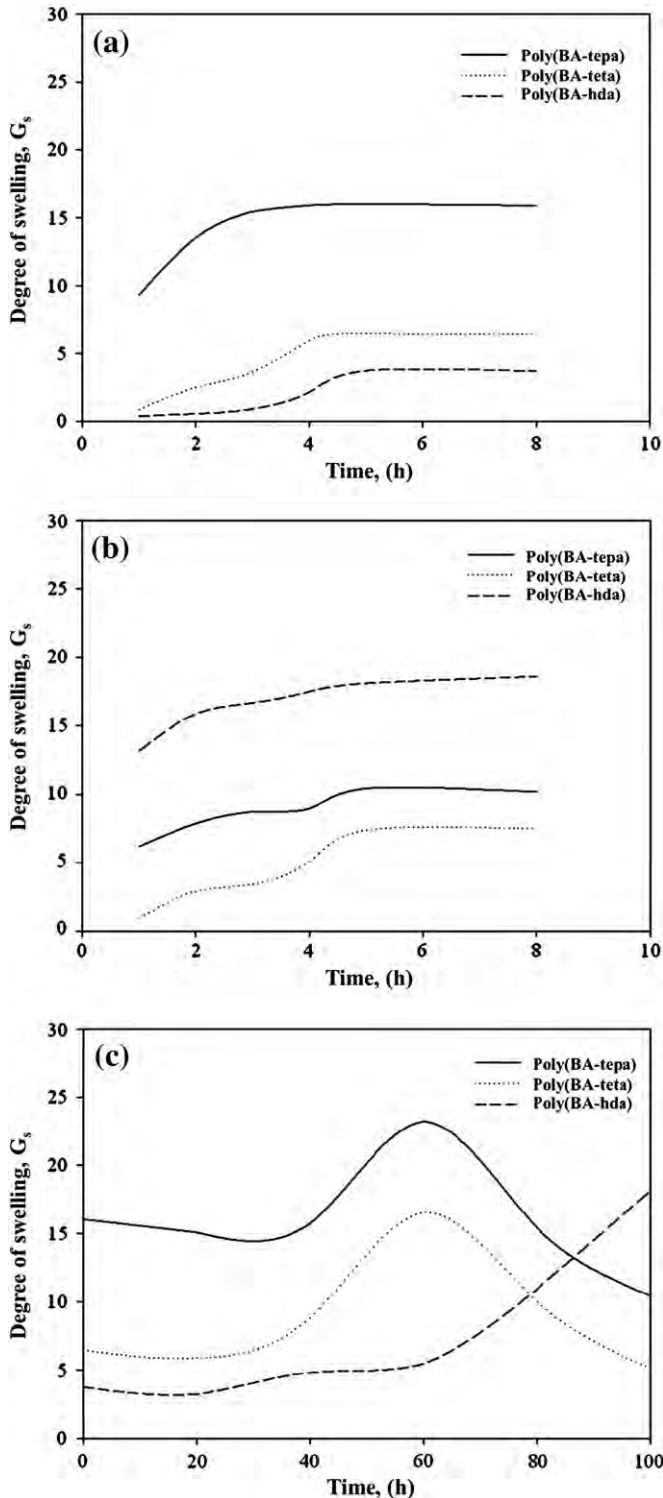


Fig. 5. Swelling degrees of polybenzoxazine membranes in water (a) and ethanol (b) with time, and in the ethanol–water mixtures (c).

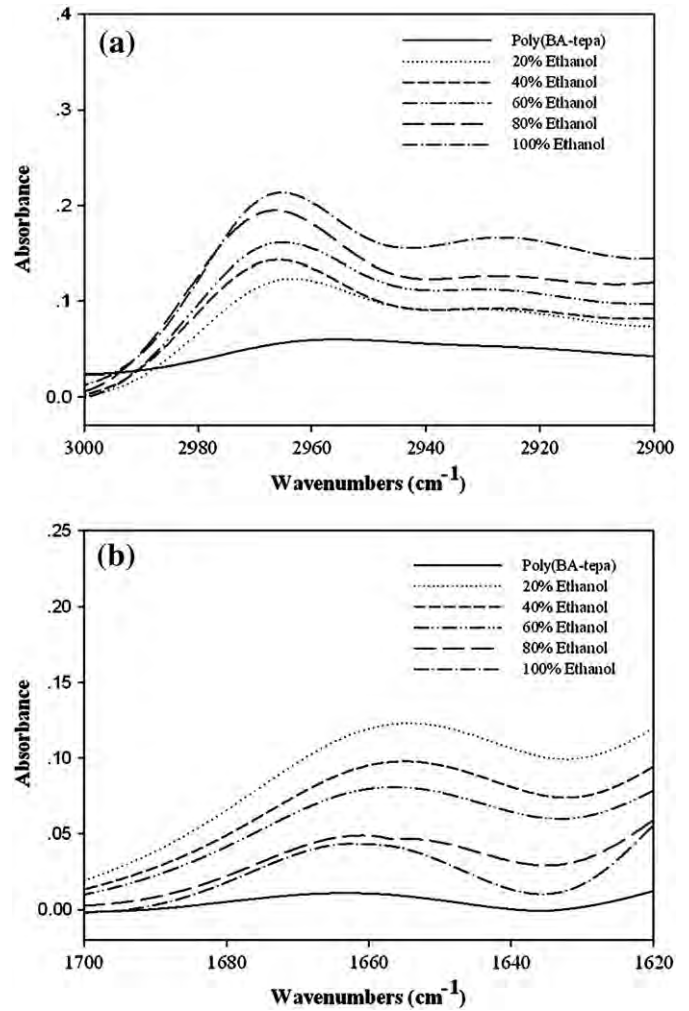


Fig. 6. ATR-IR spectra of the poly(BA-tepa) membrane immersed in the ethanol–water mixtures and the characteristic peaks of ethanol (a) and water (b).

the feed solution was kept at 1:9 because it was close to the alcohol concentration obtained from the fermentation process, which is approximately 12% by volume, and this ratio was suitable for our polybenzoxazine membranes according to the results of the sorption and the swelling. The feed temperature and the membrane thickness are also important parameters in the pervaporation process. The feed temperature was kept at 70 °C, while a thickness of 200 μm was used to study the lifetime of each polybenzoxazine membrane. Fig. 7 shows % ethanol in the retentate side, analyzed by GC, as a function of operating time. When compared to the membranes prepared from poly(BA-teta) and poly(BA-tepa), the one prepared from the poly(BA-hda) showed better physical integrity, even after 120 hours. This membrane could be used for more than one week to separate the ethanol–water mixture. On the other hand, the service time for the poly(BA-teta) and poly(BA-tepa) membranes was approximately 12 and 3 hours, respectively. This might be due to the fact that poly(BA-hda) consists of long aliphatic chains in the structure, hence it was more flexible, whereas the poly(BA-tepa) and the poly(BA-teta) have nitrogen atoms in the structure, which could swell with water, thus leading to membrane damage [23]. The results also agreed with the results of the swelling behaviors mentioned above. Since the poly(BA-hda) membrane showed the best service time, it was chosen for further investigation.

3.3.1. Effect of Temperature

Fig. 8 shows the permeate water flux of the pervaporation process using the poly(BA-hda) membrane as a function of operating

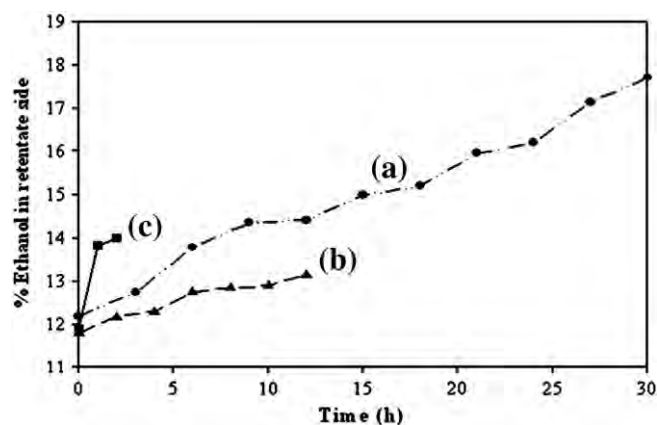


Fig. 7. % Ethanol in the retentate side of the poly(BA-hda) (a), poly(BA-teta) (b), and poly(BA-tepa) (c) membranes in the pervaporation process as a function of the operating time.

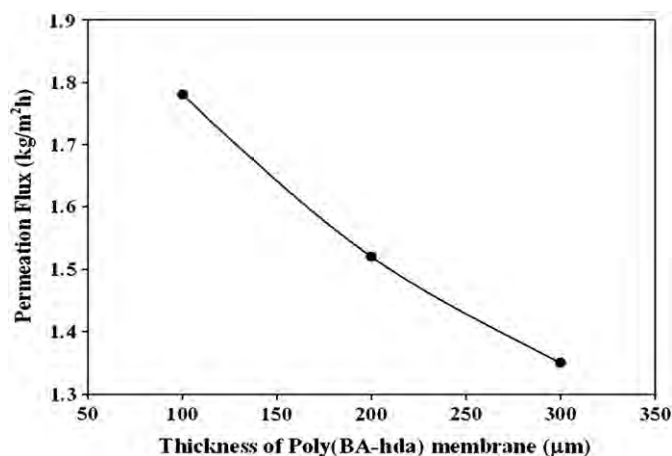


Fig. 9. Total permeation flux of the poly(BA-hda) membrane in the pervaporation process as a function of the membrane thickness.

temperature. The feed temperature was varied from 40, 50, 60, and 70 °C in the cell. Again, the feed solution was fixed at 1:9 for the ethanol–water ratio and the thickness of the poly(BA-hda) membrane was approximately 200 μm. The permeation flux was increased when the feed temperature was increased. At high temperature, the diffusion rate increased, leading to an enlarged permeation flux, as also reported by Huang Y. *et al.* [6]. In our study, only water molecules penetrated and moved across the poly(BA-hda) membrane, suggesting that the longer aliphatic chain length $[-(\text{CH}_2)_6-]$ could absorb more ethanol, so it only allowed water molecules to pass through, resulting in a separation factor higher than 10,000 with the highest

permeation flux of 1.52 kg/m²h at 70 °C. This temperature was later used to study the effect of the membrane thickness.

The activation energy of the pervaporation was obtained from the relationship between the temperature and the permeation flux, using the Arrhenius equation:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right), \quad (4)$$

where

J_0 permeation rate constant,
 E_p activation energy for permeation,
 R gas constant, and
 T temperature (Kelvin, K).

From Fig. 8, the apparent activation energy was a function of permeate concentrations, and the activation energy, calculated from the slope of the curve plotted between $\ln J$ and $1/T$, was 3.74 kJ/mol.

3.3.2. Effect of Membrane Thickness

Three different poly(BA-hda) membrane thicknesses were investigated (100, 200, and 300 μm). It is well-known that the permeation flux is proportional to the membrane thickness, and our results show similar trends. From Fig. 9, the highest total permeation flux was found when the poly(BA-hda) with a thickness of 100 μm was used. However, not only water but also ethanol molecules were found in the permeate side when the permeate was analyzed using GC, resulting in a much lower separation factor (76.6) (Table 3). This might be due to the effect of swelling of the thin membrane, as also reported by Qunhui *et al.* [24], who studied the pervaporation separation of ethanol–water using a chitosan membrane; they found a decrease in the separation factor with decreasing membrane thickness. In our study, the separation factor of the 100 μm thickness was rather low since about 0.2% by volume ethanol was found on the permeate side. On the other hand, only water was found on the permeate side when a membrane with a thickness of

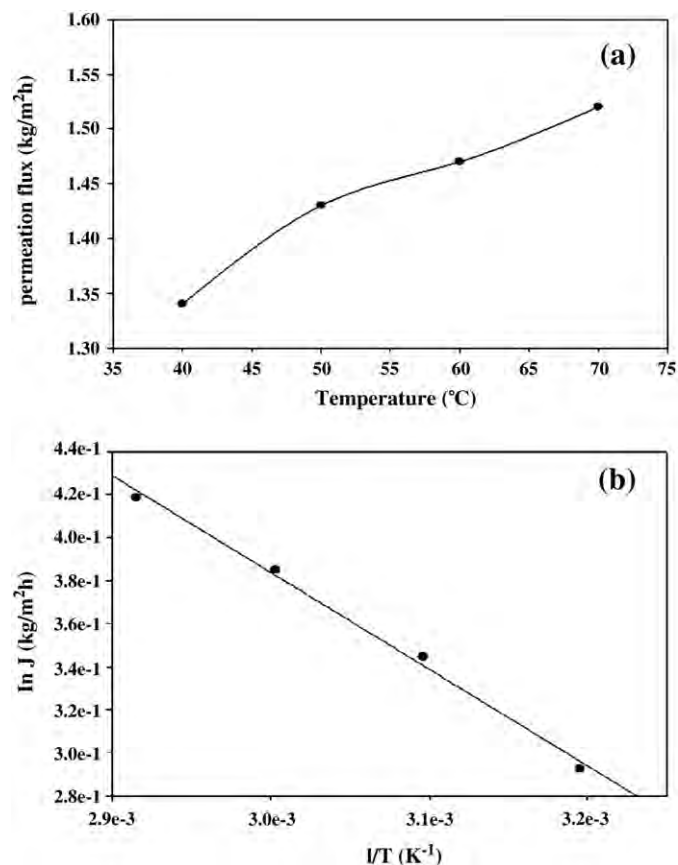


Fig. 8. Total permeation flux (a) and Arrhenius plot (b) of the poly(BA-hda) membrane in the pervaporation process as a function of the feed solution temperature.

Table 3

Separation factors of the poly(BA-hda) membrane in the pervaporation process as a function of the membrane thickness.

Thickness of Poly(BA-hda) membrane (μm)	Separation factor (α)
100	76.59
200	>10,000
300	>10,000

Table 4

Performance of the polymer membranes in ethanol–water separation by pervaporation.

Polymer membrane	Conditions studied		Permeation flux (kg/m ² h)	Separation factor(α)	Reference
	%Ethanol	Temperature(°C)			
BTDA/PDMS with ODA	10	87	0.5	1.5	[25]
BTDA/PDMS without ODA	10	88	0.3	2.4	[25]
BTDA/PDMS without ODA	10	20	0.2	7.5	[25]
6FDA/MDMS-MDMS	10	40	1.9	6.0	[26]
PMDA/MDMS-MDMS	10	40	0.56	10	[26]
PDMS	7	22	0.03	7.3	[27]
PDMS	0.3 to 3	30	0.52 to 0.90	3.1	[28]
Poly(BA-hda)	10	70	1.52	>10,000	this study

200 μ m was used. This confirms that the thickness of the membrane indeed affects the separation performance of the membrane.

3.4. Comparison of pervaporation performance

The performance of the polybenzoxazine membranes for ethanol–water separation using pervaporation, compared with those reported previously, is shown in Table 4. It is clear that the poly(BA-hda) membrane showed excellent separation performance when compared with other membranes under similar pervaporation conditions.

4. Conclusions

A number of polybenzoxazine membranes were examined for separating ethanol from an ethanol–water mixture with low ethanol concentration. The membrane derived from poly(BA-hda) showed the longest service time when compared with those prepared from poly(BA-teta) and poly(BA-tepa). The best temperature of the feed solution and the thickness of the poly(BA-hda) membrane for ethanol/water separation via the pervaporation process were 70 °C and 200 μ m, respectively. In fact, the total permeation flux of water through the 200 μ m thick poly(BA-hda) was 1.52 kg/m²h and its separation factor for the ethanol–water system was found to be higher than 10,000.

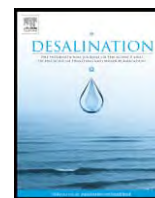
Acknowledgements

This research work is financially supported by The Petroleum and Petrochemical College; The National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials; the Ratchadapisek Sompote Endowment Fund, Chulalongkorn University; the Thailand Research Fund (TRF); the National Science and Technology

Development Agency (NSTDA); and, the Development and Promotion of Science and Technology Talents project (DPST). Additionally, the authors would like to thank Mr. Robert Wright for the English copy editing.

References

- [1] R.L.C.T. Paixao, L.J. Cardoso, M. Bettotti, Fuel 86 (2007) 1185.
- [2] M. Ameri, B. Ghobadian, I. Baratian, Renewable Energy 33 (2008) 1469.
- [3] C. Hailin, M. Radosz, B. Francis, S. Youqing, Sep. Purif. Technol. 55 (2007) 281.
- [4] M. Toraj, A. Aroujalian, A. Bakhshi, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 1875.
- [5] Y. Li, H. Zhou, G. Zhu, J. Liu, W. Yang, J. Membr. Sci. 297 (2007) 10.
- [6] Y. Huang, J. Fu, T. Pan, X. Huang, X. Tang, Sep. Purif. Technol. 66 (2009) 504.
- [7] H. Ahn, H. Lee, S.B. Lee, Y. Lee, Desalination 193 (2006) 244.
- [8] L. Fangfang, L. Li, F. Xianshe, Sep. Purif. Technol. 42 (2005) 273.
- [9] X. Ning, H. Ishida, J. Polym. Sci. 32 (1994) 1121.
- [10] T. Takeichi, T. Kano, T. Agag, Polymer 46 (2005) 12172.
- [11] T. Agag, T. Takeichi, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 45 (2007) 1878.
- [12] D.J. Allen, H. Ishida, J. Appl. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 101 (2006) 2798.
- [13] K. Hajime, M. Akihiro, H. Kichi, F. Akinori, J. Appl. Polym. Sci. 72 (1999) 1551.
- [14] K. Hajime, T. Shuuichi, M. Akihiro, J. Appl. Polym. Sci. 79 (2001) 2331.
- [15] P. Lorjai, T. Chaisuwan, S. Wongkasemjit, J. Sol-Gel Sci. Technol. 52 (2009) 56.
- [16] P. Lorjai, T. Chaisuwan, S. Wongkasemjit, Mater. Sci. Eng., A 527 (2009) 77.
- [17] T. Takeichi, T. Agag, High Perform. Polym. 18 (2006) 777.
- [18] J.R. González-Velasco, J.A. González-Marcos, C. López-Dehesa, Desalination 149 (2002) 61.
- [19] D. Vesely, Polymer 42 (2001) 4417.
- [20] W.Y. Chuang, T.H. Young, D.M. Wang, R.L. Luoc, Y.M. Sunc, Polymer 41 (2000) 8339.
- [21] D. Murphy, M.N. de Pinho, J. Membr. Sci. 106 (1995) 245.
- [22] A.M.M. Pereira, M.C. Lopes, J.M.K. Timmer, J.T.F. Keurentjes, J. Membr. Sci. 260 (2005) 174.
- [23] H.D. Kim, H. Ishida, J. Appl. Polym. Sci. 79 (2001) 1207.
- [24] G. Qunhui, H. Ohya, Y. Negishi, J. Membr. Sci. 98 (1995) 223.
- [25] J.Y. Lai, S.H. Li, K.R. Lee, J. Membr. Sci. 93 (1994) 273.
- [26] M. Krea, D. Roizard, N. Moulay-Mostefa, D. Sacco, J. Membr. Sci. 241 (2004) 55.
- [27] Y. Huang, L.M. Vane, BioSep™: a new ethanol recovery technology for small scale rural production of ethanol from biomass, AIChE, San Francisco, CA, November, (2006).
- [28] T. Mohammadi, A. Aroujalian, A. Bakhshi, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 1875.



Removal of heavy metals from model wastewater by using polybenzoxazine aerogel

Thanyalak Chaisuwan, Tidarat Komalwanich, Supanan Luangsukrer, Sujitra Wongkasemjit *

The Petroleum and Petrochemical College, Thailand

National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 September 2009

Received in revised form 2 February 2010

Accepted 2 February 2010

Available online 26 February 2010

Keywords:

Heavy metals

Wastewater

Chelating polymer

Polybenzoxazine

Metal–ligand complex

ABSTRACT

Our study made use of polybenzoxazine aerogel as a chelating polymer. The results indicated that the removal of metal ions was in the following order: $\text{Sn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{2+}$, which was in accordance with the Irving–Williams rule. Additionally, the amount of metal ions removed depended on the amount of absorbent and sorption time. As expected, the maximum adsorption capacity of mixed-metal solutions was lower than that of single-metal solutions for all types of metals at the same conditions. The results obtained from the isotherm studies showed that the experimental data for the removal of heavy metal ions were in agreement with the Langmuir isotherm model. Furthermore, the desorption process was shown to be a function of pH, type of solution, and temperature.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heavy metals in wastewater can cause serious environmental damage. They are very toxic and non-biodegradable, and their discharge into water can affect human health. Thus, the removal of heavy metals from wastewater has become mandatory. Various methods have been used for heavy metal removal, including chemical precipitation, neutralization, membrane filtration, and adsorption. Among these techniques, adsorption by using chelating polymers has gained considerable attention because of its high efficiency, recyclability of the adsorbents, and ease of handling [1–3]. The chelating polymeric ligands are characterized by the reactive functional groups containing O, N, S, or P as donor atoms, and they are capable of forming a coordination complex with different metal ions.

Porous polymeric materials have been widely used as sorbents, catalyst supports, ion-exchange membranes, resins for column packing, etc., due to their high surface area compared to the same polymeric materials that are dense [4,5]. Organic aerogels are novel porous organic materials obtained from the sol–gel process [6]. Since their pore structure can be adjusted by varying the synthesis parameters, they can be used for a wide range of applications.

Polybenzoxazine is a new type of phenolic resin that exhibits properties similar to the traditional phenolic resins that have been used as precursors for organic aerogels. However, polybenzoxazine also has characteristics that are superior to traditional phenolic resins,

such as easy processibility, low water absorption, good mechanical properties, near-zero shrinkage upon curing, high thermal stability and flame retardance, etc. [7,8]. Benzoxazine monomers can be readily prepared from phenols, amines, and formaldehyde. The extensive variation of phenols and amines allows for great molecular design flexibility. During polymerization, benzoxazine undergoes thermally activated ring-opening polymerization to form a Mannich base bridge [7], which is known to form complexes with transition metal ions. Polybenzoxazine, therefore, is a great candidate as a chelating polymer for wastewater treatment.

The present work investigated the feasibility of using polybenzoxazine aerogel for the removal of heavy metals from model wastewater.

2. Experimental

2.1. Materials

The bisphenol-A ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$) was purchased from Aldrich, Germany, while the formaldehyde (CH_2O , analytical grade) was obtained from Merck, Germany. Triethylenetetramine (TETA, $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$) was purchased from Fluka, Switzerland, and 1,4-dioxane ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, analytical grade) was obtained from Labscan, Ireland. All chemicals were used without further purification. Solutions containing metal salts in the form of a nitrate—chromium(II), copper(II), iron(II), manganese(II), nickel(II), lead(II), and tin(II)—were analytical grade and were purchased from Merck, Germany. The cadmium(II) nitrate, however, was purchased from Fluka, Switzerland. Concentrated hydrochloric acid and sodium hydroxide (J.T. Baker, USA, and Carlo Erba, Italy, respectively) were used for the adjustment of the pH. Sodium chloride (AJAX Chemicals,

* Corresponding author. National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand. Tel.: +66 02 2184133; fax: +66 02 2154459.

E-mail address: dsujitra@chula.ac.th (S. Wongkasemjit).

Australia) was used for the desorption experiments. Deionized water was used in all experimental work.

2.2. Measurements

The FTIR spectra of the benzoxazine precursor were obtained using a Nicolet Nexus 670 FTIR spectrometer. The KBr pellet technique was used in the preparation of the powder samples. The TG-DTA curve was collected on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e instrument. The sample was loaded on the platinum pan and heated from 30 °C to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min under a N₂ flow of 50 ml/min. A scanning electron microscope, JEOL/JSM model 5200, was used to observe the surface morphology of the polybenzoxazine-based aerogel. The specimens were coated with gold under vacuum before observation. A transmission electron microscope, JEOL model JEM-2100, was used to observe the pore structure of the polybenzoxazine-based aerogel. TEM samples were prepared using an ultramicrotome. A nuclear magnetic resonance was used to characterize the chemical structure of the polybenzoxazine. The ¹H NMR spectra were obtained using a Varian Mercury 300 (300 MHz) instrument. The solvent used for the NMR experiment was deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-d₆). DSC analyses were carried out using a PerkinElmer DSC 7 instrument. The samples were heated from 30 °C to 300 °C at a rate of 10 °C/min under N₂ atmosphere with a flow rate of 10 ml/min. The N₂ adsorption-desorption isotherm measurement was conducted at −196 °C on a Quantachrome Autosorb-1. Samples were degassed at 150 °C for 12 h in a vacuum furnace prior to analysis. Surface area was calculated using the BET equation. The pore size distributions were constructed based on the Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) method using the adsorption branch of the nitrogen isotherm. Solutions of 50 ml of 1 ppm Cd²⁺, Cr²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Sb²⁺, Sn²⁺, and Zn²⁺ and polybenzoxazine-based aerogel (10 to 80 mg) were placed in a glass bottle and shaken for 4 to 48 h to investigate the absorption characteristics of the polybenzoxazine aerogel. Quantitative analysis of the metal ions was carried out with an Inductively Coupled Plasma (ICP) mass spectrometer, Optima 4300DV model PE.

2.3. Methodology

2.3.1. Synthesis of the benzoxazine precursor

The benzoxazine precursor was synthesized by dissolving bisphenol-A (4.52 g) in dioxane (20 ml), followed by adding formaldehyde (6.48 g) and triethylenetetramine (2.92 g). The mixture was stirred continuously for 1 h while the reaction was cooled with an ice bath for 1 h until a homogeneous viscous liquid was obtained. The mole ratio of bisphenol-A: formaldehyde:diamine was 1:4:1.

2.3.2. Preparation of polybenzoxazine aerogel

The benzoxazine precursor was transferred into vials and sealed before being placed in an oven. The samples were heated in the oven at 80 °C for 72 h in a closed system, followed by evaporating the solvent at ambient conditions for one day. The obtained organic aerogel was then fully cured by step curing in an oven at 140°, 160°, and 180 °C for 2 h at each temperature and then at 200 °C for 3 h.

2.3.3. Characteristics of the polybenzoxazine aerogel

The structural characteristics of the polybenzoxazine aerogel were investigated using FTIR and ¹H NMR. The thermal properties were measured using DSC and TG/DTA. The morphology was observed by SEM and the pore structure was characterized by TEM. Furthermore, the surface area and pore distribution were measured using SAA.

2.3.4. Adsorption experiments

Experimental solutions with different amounts of polybenzoxazine aerogel were mixed in glass bottles at a given temperature and constant total ion normality in solutions. Essentially, 50 ml of a

solution containing the metal ions with 1 ppm initial concentration (C₀) was mixed with polybenzoxazine aerogel weighing from 10 to 80 mg under constant magnetic stirring at 298 K. After 4 to 48 h, the suspensions were filtered through 2.5 µm membrane filters and the metal solutions were analyzed.

Control experiments were done in order to confirm that the adsorption of the specific metals on the walls of the glass bottle or in the filtration systems was negligible.

2.3.5. Equilibrium sorption experiments

The adsorption isotherms for each metal were obtained by the batch adsorption studies using the batch factor (the ratio of solution volume and the weight of adsorbent) equal to 1000 ml/g. To obtain the equilibrium data, the initial concentration of the metal solutions was varied while the amount of the adsorbent was kept constant. The solutions were stirred continuously in glass bottles for 24 h whereas the pHs were maintained in the range of 4–5. The mixtures were then filtered through Whatman filter paper (No. 42) before analyzing the filtrates by using ICP.

2.3.6. Desorption experiments

The polybenzoxazine aerogel (80 mg) with adsorbed Sn²⁺ obtained from the metal sorption study was placed in contact with (a) H₂O or (b) 2% (w/v) NaCl, each with pH levels of 4, 7, or 9, while stirring continuously. After 24 h, the aqueous phase was removed and the amount of metal in the aqueous phase released from the polybenzoxazine-based aerogel was determined.

3. Results and discussion

3.1. Preparation polybenzoxazine-based aerogel

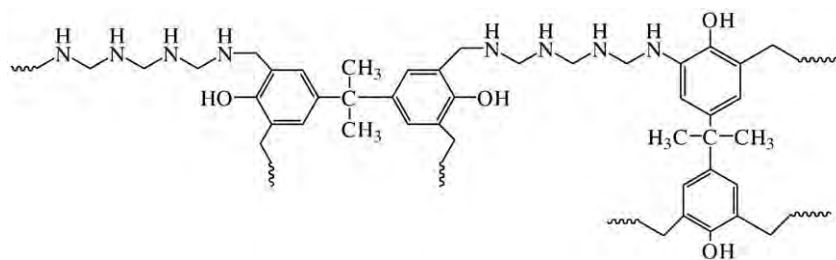
According to Du et al. [9], the material with more nitrogen donor atoms is a stronger anion exchanger. Triethylenetetramine (TETA) was thus chosen as one of the reactants for the benzoxazine synthesis due to the greater number of nitrogen donor atoms which could form complexes with metal ions when polybenzoxazine was used as the chelating polymeric resin.

The synthesis of the polybenzoxazine precursor was adapted from the patented solventless method invented by Ishida [10]. Dioxane was used to facilitate the mixing of all reactants to accelerate the synthesis process. When compared with the traditional solvent method, which requires approximately 5 h [11], our reaction was completed within 1 h. The proposed chemical structure of polybenzoxazine aerogel used as a chelating polymer is shown in Scheme 1.

3.2. Characterization of polybenzoxazine-based aerogel

The ¹H NMR was also used to confirm the chemical structure of the partially cured polybenzoxazine (Fig. 1). The characteristic peaks assigned to the methylene protons of O–CH₂–N and Ar–CH₂–N in the ring-closed benzoxazine structure were observed at 4.76 and 3.89 ppm, respectively. The methylene protons of the ring-opened benzoxazine Ar–CH₂–N were also observed at 3.68 ppm. The aromatic protons appeared at 6.60–7.00 ppm and the methyl protons of bisphenol-A were observed at 1.55 ppm. These results strongly agree with Garea et al. [13] who also found the characteristic signals corresponding to the methylene groups from the benzoxazine rings at 3.9–4.85 ppm, and aromatic protons at 6.5–7.5 ppm. The signal at 3.6 ppm from all of the ¹H NMR spectra is assigned to the methylene groups of ring-opened benzoxazine group. The ring-opening might be caused by the exothermic heat generated during the precursor synthesis.

The polymerization process of the benzoxazine precursor to the polybenzoxazine-based aerogel, denoted as [Poly (BA-TETA)], was followed with the FTIR spectrum (Fig. 2a) confirmed that the



Scheme 1. Proposed chemical structure of the polybenzoxazine aerogel.

polybenzoxazine precursor was obtained. The asymmetric stretching bands of C–N–C (1180 cm^{-1}), C–O–C (1260 cm^{-1}), and CH_2 wagging of oxazine ($1370\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$) were observed. Additionally, the characteristic absorption peaks assigned to the trisubstituted benzene ring and the out-of-plane bending vibrations of C–H were observed at 1498 and 927 cm^{-1} , respectively [12]. The intensity of the characteristic absorption bands at 927 cm^{-1} decreased significantly after the benzoxazine precursor was completely polymerized. This FTIR result agrees with the study of Dunkers et al. [13], suggesting a change of the characteristic absorption due to the ring-opening polymerization of the benzoxazine.

The progress of the ring-opening polymerization from the benzoxazine precursor was monitored by DSC (Fig. 2b). The DSC thermogram shows the exotherm peak starting at 180°C with a maximum at 245°C , attributed to the polybenzoxazine ring-opening polymerization. After the benzoxazine precursor was fully polymerized, the exothermal peak disappeared. This DSC result is in agreement with the study of Su et al. [14], showing the decrease of the exotherm peak with the increase of temperature, which disappeared after the polymerization was complete (Fig. 2b).

The thermal stability of the partially-cured polybenzoxazine precursor was investigated by TGA (Fig. 3). The polybenzoxazine precursor started to lose weight at 250°C and the maximum weight loss was observed at between 250°C and 600°C . Hemvichian et al. [15] identified the decomposition of polybenzoxazines through TGA and GC–MS techniques and found that the decomposition products

were a combination of benzene derivatives, amines, phenolic compounds, and Mannich base compounds.

Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the morphology of the polybenzoxazine-based aerogel (Fig. 4a). We found that the obtained aerogel is a porous material composed of agglomerated polybenzoxazine particles in a three-dimensional network with continuous open macropores similar to that of resorcinol–formaldehyde (RF) aerogel, reported by Petricevic et al. [16].

According to the pore size distribution (Fig. 4b), the polybenzoxazine aerogel consists of different pore sizes. Similar results were observed by Kim et al. [17] who found that the pore size distribution of the resorcinol/formaldehyde resin aerogel was spread broadly with diameters ranging from nanopore to macropore size.

3.3. Adsorption experiments

The effect of metal types on the adsorption of polybenzoxazine aerogel was examined and the results are presented in Fig. 5.

The results indicated that removal of metal ions by using the polybenzoxazine aerogel as a ligand was in the following order: $\text{Sn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{2+}$. The stability of the metal–ligand complexes in a homogeneous system is generally explained by the Irving–Williams rule [18]. Henry et al. [19] found that the nitrogen donor atoms in the chelating polymer interact with several types of metal ions in the order that follows the Irving–Williams rule. The rule is related to the molecular orbital stabilization

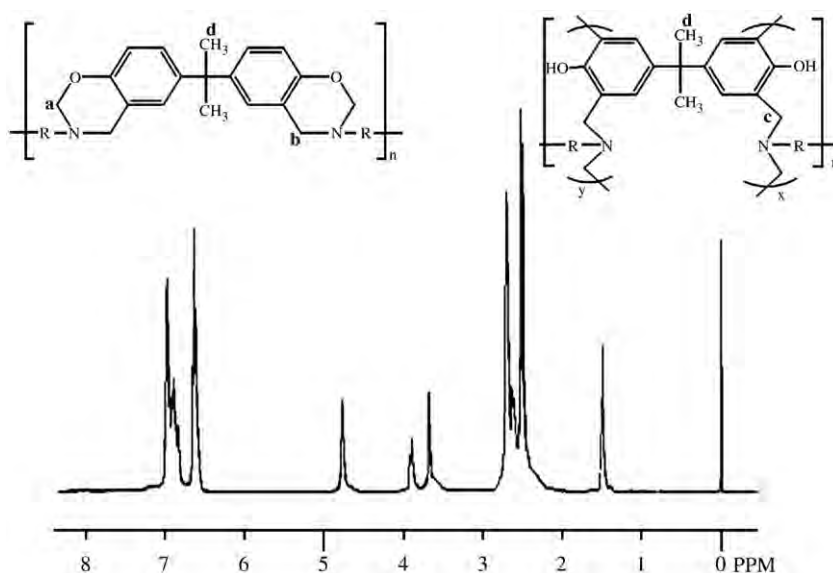


Fig. 1. ^1H NMR spectrum of the benzoxazine precursor.

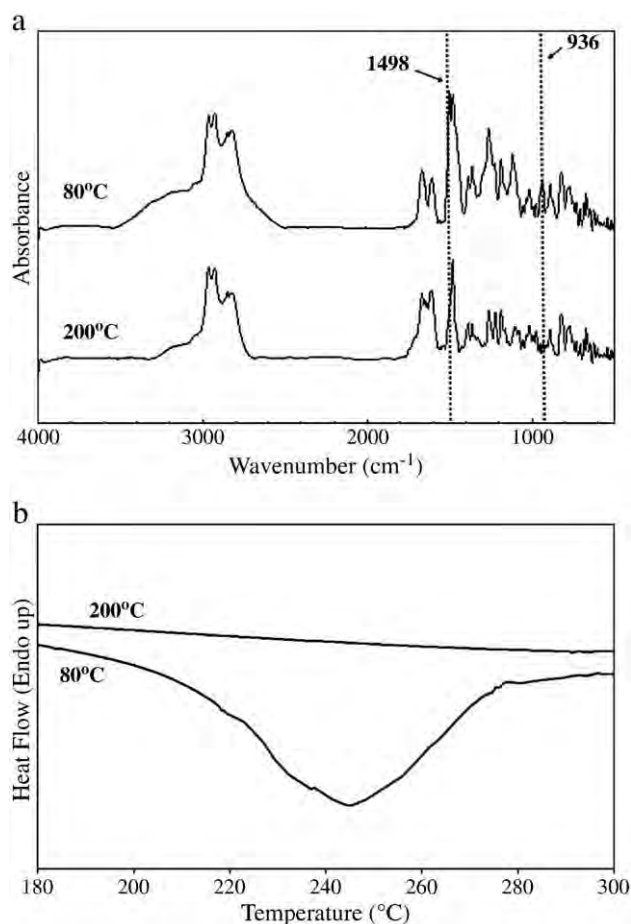


Fig. 2. a) FTIR spectra and b) DSC thermograms of the polybenzoxazine precursor after drying at 80 °C (pre-cured) and after heat treatment at 200 °C (fully-cured).

energy and the crystal field stabilization energy. These two types of energies are explained in terms of the stability constants. Since the magnitudes of stability constants are proportional to the anti-logarithms of standard free energy changes, $-\Delta G^\circ$, the order is thus that of the $-\Delta G^\circ$ values for the formation reactions. Theoretically, the standard free energies of formation are related to the enthalpies and the entropies as follows:

$$-\Delta G^\circ = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ.$$

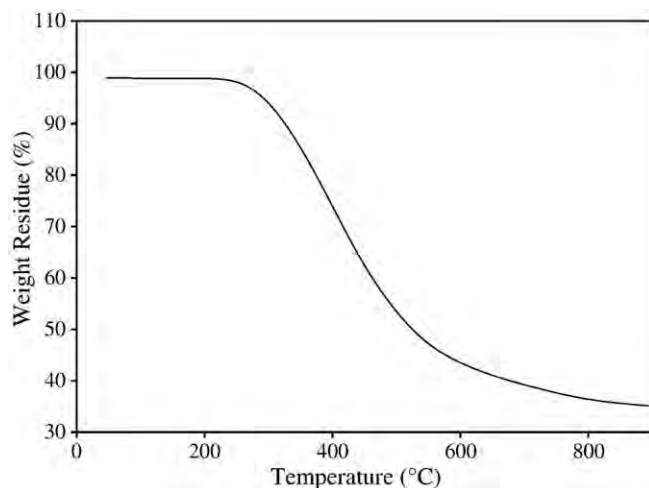


Fig. 3. TGA thermogram of the partially-cured polybenzoxazine precursor.

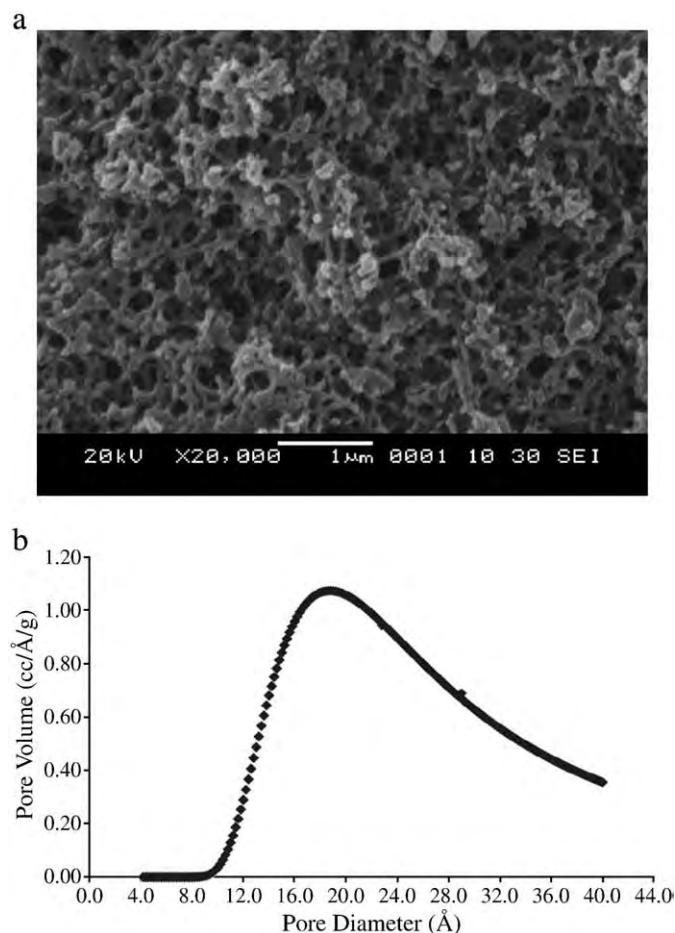


Fig. 4. a) SEM micrograph and b) pore size distribution of particles of the polybenzoxazine-based aerogel.

According to this rule, the following sequence of the complex stability holds for given ligand: $\text{Cd}^{2+} < \text{Cr}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, which implies that Cu^{2+} has the highest tendency to form a complex with the ligand because the Cu^{2+} has the lowest enthalpy of hydration (ΔH°). The enthalpy of hydration, H_{hyd} , of an ion is the amount of energy released when a mole of the ion dissolves in a large amount of water, forming an infinitely dilute solution in the process as follows:



where $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ represents the ions surrounded by water molecules and dispersed in the solution [18].

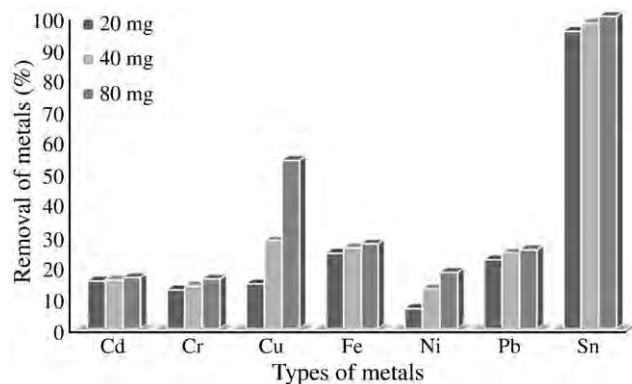


Fig. 5. Adsorption of metal ions onto the polybenzoxazine aerogel in single-metal solutions at various weights of polybenzoxazine aerogel.

However, in our study, the results indicated that Sn^{2+} had the highest percentage of sorption, which is probably due to the biggest Van der Waals radius of the Sn^{2+} , determined from the measurement of atomic spacing between pairs of unbonded metal atoms in crystals [18]. From the results, it can be deduced that both Irving–Williams rule and the Van der Waals radius had significant effects on the sorption of the metal ions onto the polybenzoxazine aerogel.

Ngeontae et al. [20] suggested that the adsorption is strongly influenced by the weight of the absorbent. This suggestion can be applied to our case since the increase of the amount of polybenzoxazine aerogel from 20 to 80 mg resulted in more metal ions being removed from the solutions. According to the detection limits of ICP, we found that, after 24 h, Sn^{2+} was completely removed from the solution with C_0 equal to 1 mgL^{-1} when 80 mg of the polybenzoxazine aerogel was used as the absorbent. The overall results obtained clearly indicate that the polybenzoxazine aerogel is most selective to Sn^{2+} , regardless of the amount of polybenzoxazine aerogel used.

The effect of mixed-metal solution on the removal of the metals (Fig. 6) was evaluated and compared with the effect of a single-metal solution (Fig. 5). It was found that the maximum adsorption capacity of mixed-metal solutions was lower than that of single-metal solutions for all types of metals at room temperature, when the contact time was 24 h at pH 2.45 using a polybenzoxazine absorbent with a particle size less than $150 \mu\text{m}$ and a 500 rpm stirring speed. The difference between the maximum adsorption capacities of the single- and the mixed-metal solutions can be attributed to several factors, such as enthalpy of hydration and Van der Waals radius [18].

Tokuda et al. [21] found that when H_2S , which is a small molecule is as an absorbent, the amounts of metal ions removed at certain pH levels from both single-metal and multi-metal systems were not significantly different. However, in our case, where the absorbent is a chelating polymer, different results were observed from single- and mixed-metal solutions for all kinds of metals at pH 2.45.

To determine the time necessary for the attainment of sorption equilibrium [19,22,23], a study of the uptake rates of the metal ions by the polybenzoxazine aerogel was undertaken at 298 K (Fig. 7). The results indicated that the amount of metal ions removed from the solutions increased with contact time. Furthermore, equilibrium was reached after 20 h for the removal of Sn^{2+} , whereas, in the case of the removal of Cu^{2+} and Fe^{2+} , equilibrium was not reached, even when the contact time was 48 h.

Phongtamrug et al. [24] studied the inclusion phenomena of benzoxazine derivatives with different transition metals. They found that the bulky group of the derivatives obstructs the ion interaction, resulting in a decrease in ion extraction ability. Hence, in our case, the incomplete removal of the metal ions except for the Sn^{2+} , might be due to the inter- and intra-molecular H-bonding in the polybenzoxazine molecules, resulting in fewer numbers of nitrogen donor atoms being available to form a complex with the metal ions.

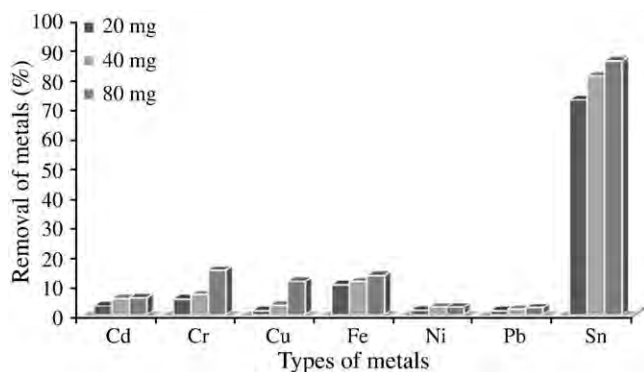


Fig. 6. Adsorption of metal ions onto the polybenzoxazine aerogel in mixed-metal solutions at various weights of polybenzoxazine aerogel.

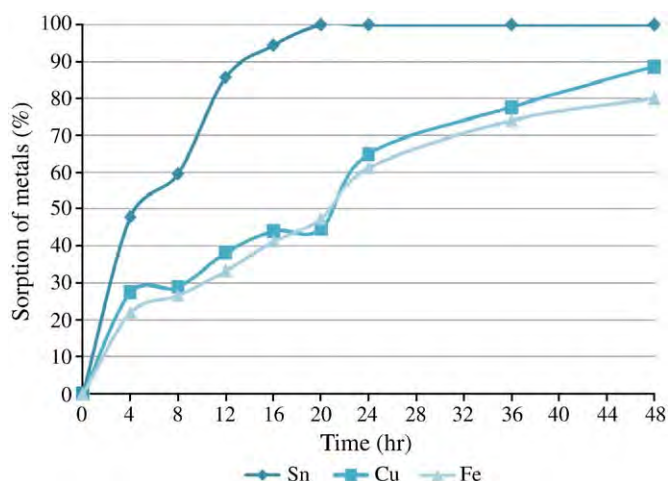


Fig. 7. Uptake rates of Sn^{2+} , Cu^{2+} , and Fe^{2+} by the polybenzoxazine aerogel in single-metal solutions at various contact times.

Since Sn^{2+} has the highest Van der Waals radius, it can interact with the absorbent through Van der Waals force. Hence, in this case, the physisorption also plays an important role in the sorption behavior of the polybenzoxazine aerogel.

The effect of contact time in the single and the mixed-metal solutions on the removal of metals was evaluated at room temperature. The results are shown in Figs. 7 and 8. It was found that the maximum adsorption capacity of the mixed-metal solutions was lower than that of the single-metal solutions for all types of metals at the same conditions.

3.4. Analysis of adsorption isotherm

To determine the relationship between metals adsorbed (q_e) and the equilibrium concentration of metals (C_e), the adsorption isotherm was employed.

The amount of adsorbed metals per unit mass of adsorbent (q_e) was calculated by

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

where

C_0 the initial concentration of heavy metals
 C_e the concentration of heavy metals at equilibrium

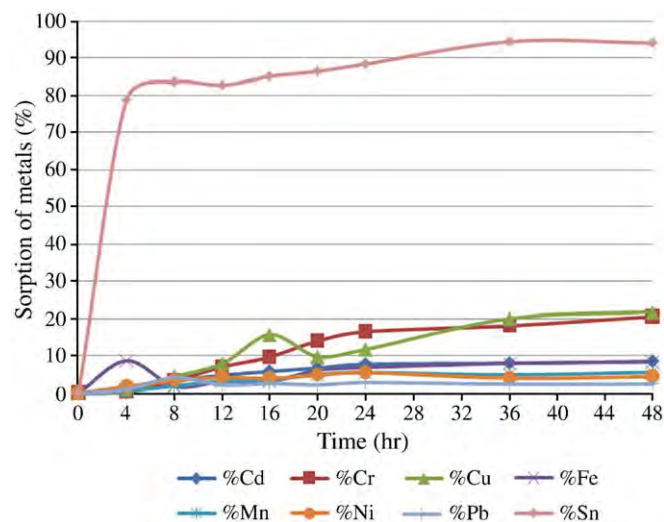


Fig. 8. Uptake rates of metal ions by the polybenzoxazine aerogel in mixed-metal solutions at various contact times.

m the amount of adsorbent
 V the volume of solution.

The adsorption isotherm of the selected metal ions onto polybenzoxazine aerogel is shown in Fig. 9. In order to classify the type of the adsorption isotherm, the two most commonly used models are the Langmuir and the Freundlich isotherms [25–27].

The Langmuir model is described by the equation as described below:

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_L}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

where

Q_{\max} the maximum amount of metal ion to form a complete monolayer on the surface
 K_L the Langmuir constant.

The Langmuir parameters, Q_{\max} and K_L , can be determined from a linearized form of Eq. (3) as follows:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{C_e}{Q_{\max}} \right) + \frac{1}{Q_{\max} K_L} \quad (4)$$

The Langmuir constant can be used to determine the suitability of the adsorbent to the adsorbate using a dimensionless constant called separation factor (R_L), which is defined as

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

The separation factor (R_L) indicates the possibility of the adsorption process as follows:

$R_L > 1.0$ unfavorable
 $0 < R_L < 1$ favorable
 $R_L = 0$ irreversible.

On the other hand, the Freundlich isotherm is used for model the adsorption onto heterogeneous surface and the multilayer adsorption, and its equation is shown as follows:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

where

K_f the adsorption capacity
 n the constant that indicate the favorability of metals onto the adsorbent.

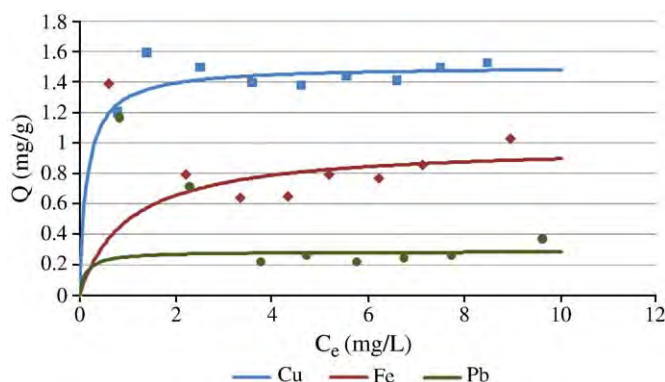


Fig. 9. The adsorption isotherm of the selected metal ions onto polybenzoxazine aerogel.

Table 1

The Langmuir and Freundlich constants for the adsorption of the selected heavy metal ions.

Metal cation	Langmuir adsorption equation R^2	Freundlich adsorption equation R^2
Cu^{2+}	0.9942	0.1711
Fe^{2+}	0.9492	0.3765
Pb^{2+}	0.9520	0.8634

The linearized Freundlich model isotherm is represented by the following equation:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e. \quad (7)$$

The plots of $\log q_e$ versus $\log C_e$ are used to determine the value of K_f and $1/n$ which are the Freundlich parameters.

The adsorption data from the adsorption isotherms of the selected metal ions (Cu^{2+} , Fe^{2+} and Pb^{2+}) using polybenzoxazine aerogel as an adsorbent (Fig. 9) were analyzed, using both Langmuir and Freundlich equations. The R^2 values of the selected metals are given in Table 1.

From Table 1, the linear plot of the Langmuir equation gave the R^2 values close to unity while the R^2 values from the Freundlich equation were lower, indicating the agreement of the data with the Langmuir isotherm which suggests the formation of monolayer adsorption of metal ions on the surface of polybenzoxazine aerogel in the studied concentrations.

By using the Langmuir adsorption isotherm (Fig. 10), the maximum adsorption capacity (Q_{\max}) and the Langmuir constant can be deduced (Table 2).

The maximum adsorption capacity of Cu^{2+} gave highest values which were in agreement with the Irving–Williams rule. K_L is the Langmuir adsorption equilibrium constant which is a measure of the energy adsorption. A greater K_L value indicates a steep initial slope of an isotherm implying a high affinity of the adsorbent towards the

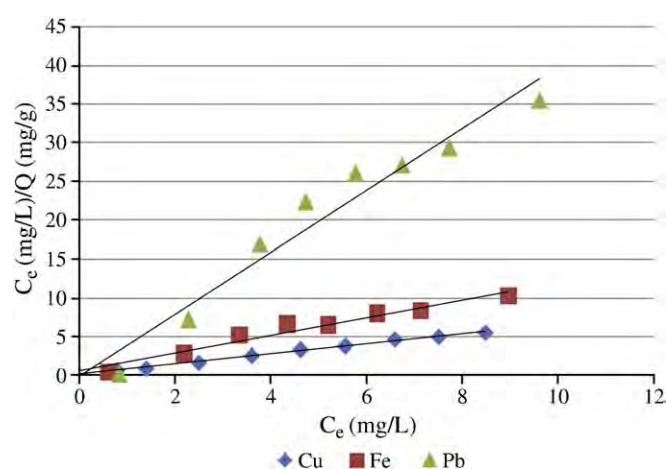


Fig. 10. The Langmuir adsorption isotherm of the selected metal ions onto polybenzoxazine aerogel.

Table 2

The Langmuir constants for the adsorption of the selected heavy metal ions.

Metal ion	Q_{\max} (mg/g)	K_L	R_L
Cu^{2+}	1.501	6.296	0.137–0.015
Fe^{2+}	0.890	1.694	0.371–0.056
Pb^{2+}	0.258	7.384	0.119–0.013

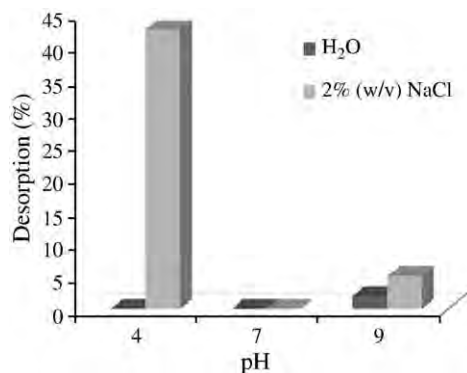


Fig. 11. Desorption process of H₂O and 2% (w/v) NaCl at various pH levels.

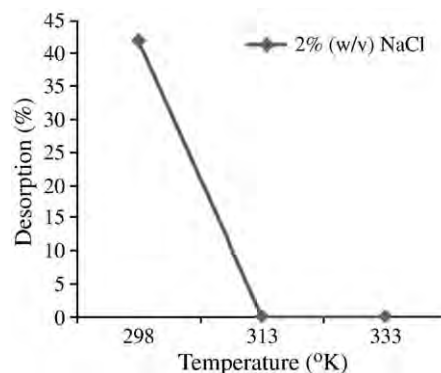


Fig. 12. Desorption of Sn²⁺ in 2% (w/v) NaCl at pH 4 at various temperatures.

metal ions under the dilute conditions [28]. Furthermore, it was found that the R_L values for Cu²⁺, Fe²⁺, and Pb²⁺ onto polybenzoxazine aerogel were between 0 and 1 indicating that the adsorption processes are highly favorable.

3.5. Desorption experiments

The effect of media types on desorption was also evaluated (Fig. 11). Sn²⁺ was chosen as the studied ion while H₂O and 2% (w/v) NaCl were used as a media to remove the absorbed ion. We found that the desorption of Sn²⁺ was negligible when H₂O was used as the medium. However, when the desorption experiments were done in 2% (w/v) NaCl at pH 4, 40% of the Sn²⁺ was recovered, which might be because the NaCl has a much higher ionic dissociation than the H₂O, as observed by Bosco et al. [29], who used NaCl and Ca(NO₃)₂ as the desorption media.

H₂O and 2% (w/v) NaCl at pH 4, 7, and 9 were prepared to investigate the effect of pH on the desorption of Sn²⁺. From the results, the greatest desorption was observed when the acidic pH (pH = 4) medium was used. The results indicated that more than 40% sorbed Sn²⁺ was recovered within 24 h. Clearly, the participation of the H⁺ in the ligand exchange reaction at acidic pH significantly improved the desorption efficiency. Henry et al. [19] observed a similar behavior for other adsorbents. Their results indicated that low pH is necessary to reduce the sorption affinity.

In order to investigate the effect of temperature, metal desorption studies were conducted at 298, 313, and 333 K using 2% (w/v) NaCl at pH 4. The desorption of the metal ions from the polybenzoxazine aerogel as a function of temperature is shown in Fig. 12. When the temperature was increased, the Sn²⁺ desorption was negligible, which might be due to the complex formation difficulty between the sodium ion in the medium and the polymeric ligand since the entropy was increased, as also observed by Özer et al. [30], who reported that the desorption capacity of metal ions from biomass decreased at higher temperature.

4. Conclusions

This study revealed that polybenzoxazine aerogel could be used for metal removal from wastewater. The sorption capacity of polybenzoxazine aerogel for metals at 298 K was in the following order: Sn²⁺ > Cu²⁺ > Fe²⁺ > Pb²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺ > Cr²⁺. This order can be related to both the Irving–Williams rule and the Van der Waals radius. Moreover, the results indicated that the amount of metal ions removed from the solutions depended on both the weight of the adsorbent as well as the sorption time. The maximum adsorption capacity of the mixed-metal solutions was less than that of single-

metal solutions for all types of metals at the same conditions because of the enthalpy of hydration and the Van der Waals radius. In addition, the results obtained from the isotherm studies suggested that the experimental data for the removal of heavy metal ions were consistent with the Langmuir isotherm model and the adsorption processes were highly favorable. For the desorption process, 40% of the Sn²⁺ could be optimally recovered when 2% (w/v) NaCl at pH 4 was used, which might be due to the ionic dissociation of NaCl and the amount of protons in acid solutions.

Acknowledgements

This work was supported by the Asahi Glass Foundation, Japan, the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, the Ratchadapisek Somphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, Thailand, and Thailand Research Fund.

References

- [1] K.A.K. Ebraheem, S.T. Hamdi, *React. Funct. Polym.* 34 (1997) 5.
- [2] N.M. Salem, K.A.K. Ebraheem, M.S. Mubarak, *React. Funct. Polym.* 59 (2004) 63.
- [3] R.R. Koner, P.A. Kumar, S. Chakraborty, M. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 1158.
- [4] M.A.L. Tanco, D.A.P. Tanaka, V.C. Flores, T. Nagase, T.M. Suzuki, *React. Funct. Polym.* 53 (2002) 91.
- [5] F. Iemma, G. Cirillo, U.G. Spizzirri, F. Puoci, O.L. Parisi, N. Picci, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 1183.
- [6] R.W. Pekala, C.T. Alvise, F.M. Kong, S.S. Hulsey, *J. Non-Cryst. Solids* 145 (1992) 90.
- [7] X. Ning, H. Ishida, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.* 32 (1994) 1121.
- [8] D.J. Allen, H. Ishida, *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* 34 (1996) 1019.
- [9] W. Du, B. Pan, P. Jiang, Q. Zhang, W. Zhang, B. Pan, Q. Zhang, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 63.
- [10] H. Ishida, *U.S. Patent* 5,543,516 (1996).
- [11] T. Takeichi, T. Kano, T. Agag, *Polymer* 46 (2005) 12172.
- [12] J. Dunkers, H. Ishida, *Spectrochim. Acta* 51 (1995) 1061.
- [13] S.A. Gârea, H. Iovu, A. Nicolescu, C. Deleanu, *Polym. Test.* 26 (2007) 162.
- [14] Y.C. Su, W.C. Chen, F.C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 932.
- [15] K. Hemvichian, H. Ishida, *Polymer* 43 (2002) 4391.
- [16] R. Petricevic, M. Gloria, J. Fricke, *Carbon* 39 (2001) 857.
- [17] P.H. Kim, J.D. Kwon, J.S. Kim, *Synth. Met.* 142 (2004) 153.
- [18] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1980, pp. 685–686.
- [19] W.D. Henry, D. Zhao, A.K. SenGupta, C. Lange, *React. Funct. Polym.* 60 (2004) 109.
- [20] W. Ngeontae, W. Aeungmaitrepirom, T. Tuntulani, *Talanta* 71 (2007) 1075.
- [21] H. Tokuda, D. Kuchar, N. Mihara, M. Kubota, H. Matsuda, T. Fukuta, *Chemosphere* 73 (2008) 1448.
- [22] D. Zhao, A.K. SenGupta, *Water Res.* 32 (1998) 1613.
- [23] P. Li, A.K. SenGupta, *React. Funct. Polym.* 60 (2004) 27.
- [24] S. Phongtamrug, B. Pulpoka, S. Chirachanchai, *Supramol. Chem.* 16 (2004) 269.
- [25] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361.
- [26] S. Kubilay, R. Gurkan, A. Savran, T. Sahan, *Adsorption* 13 (2007) 41.
- [27] A. Kara, B. Acemioglu, M.H. Alma, M. Cebe, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 2838.
- [28] Y.H. Chang, C.F. Huang, W.J. Hsu, F.C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (2007) 2896.
- [29] S.M.D. Bosco, R.S. Jimenez, W.A. Carvalho, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 424.
- [30] A. Özer, D. Özer, *J. Hazard. Mater.* 100 (2003) 219.