

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE COATED
LATEX PARTICLES BY ADMICELLAR POLYMERIZATION**

Sirinya Chantarak

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 and Institut Français du Pétrol
2007

502004

Thesis Title: Synthesis and Characterization of Polypyrrole Coated Latex
Particles by Admicellar Polymerization
By: Sirinya Chantarak
Program: Polymer Science
Thesis advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan
Prof. Brian P. Grady
Prof. Edgar A. O'Rear

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

Nantaya Yanumet
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

R. Magaraphan
.....
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

Brian P. Grady
.....
(Prof. Brian P. Grady)

Edgar A. O'Rear
.....
(Prof. Edgar A. O'Rear)

Anuvat Sirivat
.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

Hathaikarn M.
.....
(Dr. Hathaikarn Manuspiya)

ABSTRACT

4872022063: Polymer Science Program
Sirinya Chantarak: Synthesis and Characterization of Polypyrrole
Coated Latex Particles by Admicellar Polymerization.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan,
Prof. Brian P. Grady and Prof. Edgar A. O'Rear 119 pp.

Keywords : Admicellar polymerization/ Polypyrrole/ Natural rubber latex

Polypyrrole (PPy) is a good electrically conductive polymer; however, its processibility is poor and its flexibility is limited. To overcome these limitations, admicellar polymerization is used. Admicellar polymerization is a fine-coating technique that leads to the formation of ultra-thin polymer films on charged surfaces by using a surfactant bilayer as a reaction template. In this work, natural rubber acts as the substrate to support a bilayer of SDS. Pyrrole monomers were polymerized by using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. The success of the synthesis was confirmed by FTIR. The TGA curves revealed the shift to higher decomposition temperature of pure PPy, indicating an improvement in the thermal property of the admicelled rubber. The mechanical property of the admicelled rubber was developed as well, to be stiffer than natural rubber. The conductivity of admicelled rubber is about 10^{-6} S/cm, which is much higher than that of natural rubber by several orders (the conductivity of pure natural rubber is about 10^{-13} S/cm). Moreover, the addition of salt improved the conductivity due to more adsorption of surfactant and adsolubilization of pyrrole monomer.

บทคัดย่อ

สิริัญญา จันทรักษ์ : การสังเคราะห์และทดสอบคุณสมบัติของเม็ดยางธรรมชาติที่เคลือบด้วยพอลิไพโรลโดยวิธีการแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน (Synthesis and Characterization of Polypyrrole Coated Latex Particles by Admicellar Polymerization) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์, ศาสตราจารย์ ดร. เอ็ดการ์ เอ โอ เรียร์ และ ศาสตราจารย์ ไบรอัน พี เกรดี 119 หน้า

พอลิไพโรลเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ดี อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการขึ้นรูปและความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ชนิดนี้ไม่ดีนัก วิธีแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชันสามารถแก้ไขปัญหเหล่านี้ได้ โดยวิธีนี้เป็นการเคลือบแบบบางของฟิล์มพอลิเมอร์บนพื้นผิวที่มีประจุ โดยการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นแม่แบบ งานวิจัยนี้ใช้เม็ดยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่จะถูกเคลือบด้วยชั้นของสารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต และใช้เฟอริก(สาม)ซัลเฟตพอลิเมอไรเซไพโรลมอนอเมอร์ จากนั้นใช้เทคนิคการดูดกลืนแสงรังสีอินฟราเรดแบบฟูเรียรานสฟอร์ม เพื่อยืนยันความสำเร็จในการสังเคราะห์ การทดสอบคุณสมบัติการทนต่ออุณหภูมิของเม็ดยางที่ผ่านกระบวนการเคลือบผิวแล้วพบว่าอุณหภูมิในการสลายตัวเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิไพโรลบริสุทธิ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเม็ดยางเคลือบผิวมีคุณสมบัติในการทนความร้อนที่ดีขึ้น ในด้านคุณสมบัติเชิงกลของเม็ดยางเคลือบผิวก็ได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นเช่นกัน โดยเม็ดยางเคลือบผิวจะมีความแข็งที่มากกว่าเม็ดยางธรรมชาติ และจากผลการศึกษาคสมบัติในการนำไฟฟ้าของเม็ดยางเคลือบผิวพบว่ามีความการนำไฟฟ้าประมาณ 10^{-6} S/cm ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าการนำไฟฟ้าของยางธรรมชาติหลายเท่า เนื่องจากโดยปกติยางธรรมชาติมีค่าการนำไฟฟ้าเพียง 10^{-13} S/cm และการเติมเกลือมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของยางสูงขึ้นเนื่องมาจากการดูดซับของสารลดแรงตึงผิวและการละลายของไพโรลมอนอเมอร์ดีขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author would like to gratefully give special thanks to her advisors Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan, the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Prof. Brian P. Grady and Prof. Edgar A. O'Rear, Department of Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma, U.S.A. for their constructive criticism, very useful suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research work. She also appreciates the efforts of her research committees, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Dr. Hathaikarn Manuspiya for their proof-reading of this thesis book.

The author would like to acknowledge the Petroleum and Petrochemical College; the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand; the National Research Council of Thailand; and Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Research Unit for the financial support of this project. And the author is grateful for the scholarship by The Development and Promotion of Science and Technology Project (DPST.).

A special thank to Mr. Chaturong Tiamsiri, the technician at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for helping in designing and fabricating of probes and a device for conductivity measurement.

Finally, the author would like to take her opportunity to thank all of her friends and staffs at this college for their friendly assistance, creative suggestion, and a strong encouragement. Also, her family is an important source of her inspiration, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love, and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 13
 III EXPERIMENTAL	 18
 IV SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE COATED LATEX PARTICLES BY ADMICELLAR POLYMERIZATION	 24
4.1 Abstract	24
4.2 Introduction	24
4.3 Experimental	25
4.4 Results and Discussion	29
4.5 Conclusions	53
4.6 Acknowledgements	54
4.7 References	55

CHAPTER	PAGE
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	57
REFERENCES	59
APPENDICES	62
Appendix A Admicelled Latex Recipe	62
Appendix B Calculation for Volume and Surface Resistivity	64
Appendix C Data of Particle Size Distribution	67
Appendix D Data of Electrophoretic Mobility	68
Appendix E Scanning Electron Micrographs of the Admicelled Rubbers	69
Appendix F Data of Thermogravimetric Analysis	72
Appendix G Data of Fourier-Transform Infrared Spectroscopy	74
Appendix H Data of Mechanical Properties Measurement	75
Appendix I Data of Dynamic Mechanical Analysis	82
Appendix J Data of Conductivity Measurement	91
CURRICULUM VITAE	119

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER IV		
4.1	The degradation temperature of the admicelled rubbers without salt	32
4.2	The degradation temperature of the admicelled rubbers with 0.1M NaCl	33
4.3	The degradation temperature of the admicelled rubbers with 0.3M NaCl	33
4.4	The glass transition temperature of the admicelled rubbers	46

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER I		
1.1	Molecular structure of a surfactant	4
1.2	The point of zero charge on natural rubber surface	5
1.3	Adsorption isotherm of surfactant from aqueous solution onto strongly charged site adsorbents	6
1.4	Adsorption of sodium dodecyl sulfate onto Graphon at 25°C	7
1.5	Step of the four steps of admicellar polymerization technique	8
1.6	Phenomena of solubilization and adsolubilization	9
1.7	Typical structure of NR latex from <i>Heavea brasiliensis</i>	10
1.8	Schematic representation of structure of NR latex particle	11
1.9	Structure of polypyrrole	12
CHAPTER III		
3.1	Images of Keithley 8009 Resistivity Test Fixture and Keithley 6517A Electrometer/High Resistance Meter	21
3.2	Schematic of a two-point probe base and probes	22
3.3	Diagram of a conductivity measurement using two-point probe	23

FIGURE

PAGE

CHAPTER IV

4.1	Scanning electron micrograph of the admicelled rubber (B20,1-1) at magnification 5000/15 kV	30
4.2	Scanning electron micrograph of the admicelled rubber (B50,1-1) at magnification 5000/15 kV	30
4.3	Scanning electron micrograph of the admicelled rubber (B100,1-1) at magnification 5000/15 kV	31
4.4	DTG thermograms at 10 °C/min of nitrogen atmosphere of the admicelled rubbers without salt	34
4.5	DTG thermograms at 10 °C/min of nitrogen atmosphere of the admicelled rubbers with 0.1M NaCl	34
4.6	DTG thermograms at 10 °C/min of nitrogen atmosphere of the admicelled rubbers with 0.3M NaCl	35
4.7	FT-IR spectrum of pure NR	36
4.8	FT-IR spectrum of pure PPy	36
4.9	FT-IR spectrum of the admicelled rubbers without salt	37
4.10	FT-IR spectrum of the admicelled rubbers with 0.1M NaCl	38
4.11	FT-IR spectrum of the admicelled rubbers with 0.3M NaCl	39
4.12	Elongation at break of the admicelled rubbers	41
4.13	Effect of PPy content on the elongation at break of samples with 0.1M NaCl at [Mo]:[In] = 3	41
4.14	Effect of [Mo]:[In] ratio on the elongation at break of samples without salt and [PPy] = 20 mM	42
4.15	Tensile strength of the admicelled rubbers	42
4.16	Effect of PPy content on the tensile strength of samples without salt at [Mo]:[In] = 1	43
4.17	Effect of of [Mo]:[In] ratio on the tensile strength of samples with 0.1M NaCl and [PPy] = 100 mM	43
4.18	Young's modulus of the admicelled rubbers	44

FIGURE		PAGE
4.19	Effect of PPy content on the Young's modulus of samples without salt at $[\text{Mo}]:[\text{In}] = 1$	44
4.20	Effect of $[\text{Mo}]:[\text{In}]$ ratio on the Young's modulus of samples with 0.1M NaCl and $[\text{PPy}] = 100 \text{ mM}$	45
4.21	Glass transition temperatures from $\tan \delta$ of the admicelled rubbers	47
4.22	Effect of salt on conductivity of the admicelled rubbers at different $[\text{Mo}]/[\text{In}]$ ratio	50
4.23	Effect of $[\text{Mo}]/[\text{In}]$ ratio on conductivity of the admicelled rubbers at different salt concentration	51
4.24	Effect of stretching on conductivity of the admicelled rubbers	53