THE EFFECT OF DOPANTS ON THE RESISTIVITY OF CONDUCTIVE POLYMER-COATED FABRIC

Ms.Tidarat Wongpun

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
Case Western Reserve University, The University of Michigan,
The University of Oklahoma, and Institut Français du Pétrole
2004

ISBN 974-9651-68-5

I 21619074

Thesis Title:	The Effect of Dopants on the Resistivity of Conductive Polymer-Coated Fabric
By:	Ms. Tidarat Wongpun
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Nantaya Yanumet
	Prof. Edgar A. O'Rear, III

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

K. Bunyakiat
..... College Director

(Assoc. Prof. Kunchana Bunyakiat)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet
.....

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

.....

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

R. Magaraphan
.....

(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

.....

(Dr. Manit Nithitanakul)

ABSTRACT

4572024063: POLYMER SCIENCE PROGRAM
Tidarat Wonpun: The effect of dopants on the resistivity of conductive polymer-coated fabric
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Nantaya Yanumet and Prof. Edgar A. O'Rear, III, 73 pp. ISBN 974-9651-68-5
KEYWORD: Conductive fabric/ Polyaniline/ Polythiophene/ Sulfonic acid/ Dopant

Polyaniline and polythiophene were coated on polyester fabric by using admicellar polymerization technique. The effects of dopant type including, benzene sulfonic acid (BSA), p-toluenesulfonic acid (PTSA), (+)-camphor-10-sulfonic acid (β) (CSA), and 5-sulfosalicylic acid (5-SCA) and of dopant concentration were studied. Two methods of doping were investigated. The results showed that the apparent surface and volume resistivity of the doped fabric decreased with increasing dopant concentration over the range 1-10 mM for polyaniline and over the range 10-60 mM for polythiophene, respectively. Doping during the first step was found to be an effective method for polyaniline. For polythiophene, doping after the final step of admicellar polymerization was effective for PTSA and 5-SCA, while doping during the first step was suitable for CSA. For polyaniline-coated fabric, the values of resistivity obtained from the fabric doped with BSA, PTSA and CSA did not differ much and the lowest resistivity obtained was around 10^8 ohm. For polythiophene, the lowest resistivity obtained was with 5-SCA followed by PTSA and CSA, with the lowest resistivity around 10^9 ohm. SEM micrographs of the treated fabrics showed a thin film of the polymer deposited on the fiber surface.

บทคัดย่อ

ธิดารัตน์ วงษ์พันธุ์: ผลของตัวโด๊ปที่มีต่อความต้านทานไฟฟ้าของผ้าพอลิเอสเตอร์ที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้า (The Effect of Dopants on the Resistivity of Conductive Polymer-Coated Fabric) อาจารย์ที่ปรึกษา: ร ศ.ดร. นันทยา ยานุเมศ และ ศ.ดร. เอ็ดการ์ โอเรียร์ 73 หน้า ISBN 974-9651-68-5

พอลิแอนนิลีนและพอลิไทโอฟีนถูกเคลือบบนผ้าโดยวิธีแอ็ดไมเซลลาพอลิเมอไรเซชัน โดยได้มีการศึกษาผลของชนิดของตัวโด๊ปและความเข้มข้นของตัวโด๊ปที่มีต่อค่าความต้านทานไฟฟ้าของผ้า ตัวโด๊ปที่ใช้ประกอบด้วย เบนซีนซันโฟนิกแอสิด (บีเอสเอ), พาราโทลูอีนซัลโฟนิกแอสิด (พีทีเอสเอ), (+)- แคมฟอร์เทนซัลโฟนิกแอสิด(ซีเอสเอ) และ ไฟว์ซัลโฟซาลิไซลิคแอสิด (5-เอสซีเอ) นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาการโด๊ปในสองวิธี ผลจากการศึกษาพบว่าค่าความต้านทานไฟฟ้าเชิงพื้นผิวและเชิงปริมาตรของผ้าที่ผ่านการโด๊ปมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของตัวโด๊ปเพิ่มขึ้นในช่วง1-10 มิลลิโมลาร์ สำหรับพอลิแอนนิลีน และ10-60 มิลลิโมลาร์ สำหรับพอลิไทโอฟีน ตามลำดับ วิธีโด๊ประหว่างขั้นตอนแรกของแอ็ดไมเซลลาพอลิเมอไรเซชันมีประสิทธิภาพสำหรับพอลิแอนนิลีน ในส่วนของพอลิไทโอฟีน การโด๊ประหว่างขั้นตอนแรกดีสำหรับตัวซีเอสเอ ในขณะที่วิธีการโด๊ปหลังขั้นตอนสุดท้ายเหมาะสำหรับตัวพีทีเอสเอและ 5-เอสซีเอ สำหรับผ้าที่เคลือบด้วยพอลิแอนนิลีน ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ได้จากการโด๊ปด้วยบีเอสเอ พีทีเอสเอ และ ซีเอสเอ ต่างกันเพียงเล็กน้อย โดยค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำสุดที่ได้อยู่ในช่วง 10^{8} โอห์ม ในขณะที่ผ้าที่เคลือบด้วยพอลิไทโอฟีน ค่าต่ำสุดที่ได้อยู่ในช่วง 10^{9} โอห์มโดยได้จากการโด๊ปด้วย 5-เอสซีเอ ตามด้วย พีทีเอสเอ และซีเอสเอ ภาพของผิวเส้นใยที่ผ่านการเคลือบซึ่งถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่ามีฟิล์มบางของพอลิเมอร์เคลือบอยู่บนผิวเส้นใย

ACKNOWLEDGEMENTS

With a deep sense of gratitude, I wish to express my sincere thanks to both of my advisors, Prof. Edgar A O'Rear for his kindness and suggestion, and Assoc. Prof. Nantaya Yanumet, for her immense help in planning and executing the work in time, she not only spent countless hours in work discussion and provided immediate comments, but was also most supportive for any proposed ideas with great encouragement throughout this research.

I extend my appreciation to the members of my thesis committee, Asst. Prof. Rattanawan Makaraphan and Dr. Manit Nithitanakul, not only for their guidance in writing this thesis, but also for their advice, concern, and encouragement during my study and research.

I am grateful to my parents, who taught me the value of hard work by their own examples. I would like to share this moment of happiness with my mother and brothers. They rendered me enormous support during the whole tenure of my research. The encouragement and motivation that were given to me to carry out my research work by my father is also remembered.

My colleagues at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, all gave me the feeling of being at home at work. I am thankful for having them as my colleagues.

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

Finally, I would like to thank all whose direct and indirect support helped me in completing my thesis in time.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
	Title Page	i
	Abstract (in English)	iii
	Abstract (in Thai)	iv
	Acknowledgements	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
	2.1 Admicellar Polymerization	3
	2.2 Thin Film Coating by Admicellar Polymerization	5
	2.3 Preparing Conductive Fabric	8
	2.4 Concept of Doping	13
	2.5 Volume and Surface Measurement of Fabric	17
III	**EXPERIMENTAL**	20
	3.1 Materials	20
	3.1.1 Monomer	20
	3.1.2 Oxidizing Agent	20
	3.1.3 Surfactant	20
	3.1.4 Dopant	20
	3.1.5 Fabric	20

CHAPTER **PAGE**

3.2 Equipment 21
3.3 Experimental Procedures 21
3.3.1 Purification of Conductive Monomer 21
3.3.2 Admicellar Polymerization 21
3.3.3 Doping of the Coated Fabric 22
3.3.4 Testing and Characterization 23

IV THE EFECT OF DOPANTS ON THE RESISTIVITY OF POLYANILINE-COATED POLYESTER FABRIC BY ADMICELLAR POLYMERIZATION 24
Abstract 24
Introduction 25
Experimental 26
Results and Discussion 28
Conclusions 31
Acknowledgements 31
References 32

V THE EFECT OF DOPANTS ON THE RESISTIVITY OF POLYTHIOPHENE-COATED POLYESTER FABRIC BY ADMICELLAR POLYMERIZATION 40
Abstract 40
Introduction 41
Experimental 42
Results and Discussion 44
Conclusions 47
Acknowledgements 47
References 48

CHAPTER **PAGE**

VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 56

REFERENCES 58

APPENDICES 61

Appendix A Resistivity of Polyaniline Coated Fabric 61

Appendix B Resistivity of Polythiophene Coated Fabric 63

Appendix C All data Resistivity of Polyaniline Coated Fabric 65

Appendix D All data Resistivity of Polythiophene Coated Fabric 68

Appendix E Resistivity of untreated and undoped fabric 71

CURRICULUM VITAE 73

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	The structures of all dopants used in the present study	18
	CHAPTER III	
3.1	Admicellar polymerization conditions.	22

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	The admicellar polymerization process	3
2.2	Typical adsorption isotherm of surfactants on a solid surface	4
2.3	Protonic acid doping and oxidative doping of polyaniline	14
2.4	Different redox forms of PTH: (a) reduced, (b) half-oxidized (polaronic), and (c) oxidized (bipolaronic)	16
	CHAPTER IV	
1	Steps in admicellar polymerization process	35
2	Comparison of the surface and volume resistivity upon doping in conjunction with the first step of admicellar polymerization and upon doping subsequent to deposition of a film by admicellar polymerization	36
3	Effect of dopant type and dopant concentration on the resistivity	37
4	Comparison of the surface and volume resistivity of doped polyanline using 10 mM of dopant	38
5	SEM micrographs of (a) untreated and (b) undoped polyaniline coated polyester fabric (c) doped fabric using 10 mM of PTSA	39
	CHAPTER V	
1	Steps in admicellar polymerization process	51
2	Comparison of the surface and volume resistivity upon doping in conjunction with the first step of AP and upon doping subsequent to deposition of a film by AP	52
3	Effect of dopant type and dopant concentration on the resistivity	53
4	Comparison of the surface and volume resistivity of doped polythiophene using 20 mM of dopant.	54

FIGURE **PAGE**

5. SEM micrographs of (a) untreated polyester fabric (b) undoped polythiophene coated polyester fabric and (c) doped fabric using 20 mM of PTSA. 55