

**DEVELOPMENTS OF POLYTHIOPHENE/ACRYLONITRILE BUTADIENE
RUBBER FOR ARTIFICIAL MUSCLE**

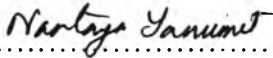
Pacharavalee Thipdech

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,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2007


502030


Thesis Title: Development of Polythiophene/Acrylonitrile Butadiene
Rubber for Artificial Muscle
By: Pacharavalee Thipdech
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
Prof. Alexander M. Jamieson


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

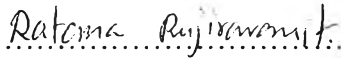

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:


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


.....
(Prof. Alexander M. Jamieson)


.....
(Assoc. Prof. Pitt Supaphol)


.....
(Asst. Prof. Ratana Rujiravanit)

ABSTRACT

4872011063: Polymer Science Program

Pacharavalee Thipdech: Development of Polythiophene/
Acrylonitrile-butadiene Rubber for Artificial Muscle.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, Prof. Alexander M.
Jamieson 107 pp.

Keywords: Electrorheological properties/ Dielectric properties/ Acrylonitrile
Butadiene rubber/ Poly(3-thiopheneacetic acid)

Acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) and blends of acrylonitrile-butadiene rubber/poly(3-thiopheneacetic acid), NBR/P3TAA, were prepared to investigate electrorheological properties, dielectric properties, and electrical conductivities. Electrorheological properties were carried out under an oscillatory shear mode in range of frequency from 0.1 to 100 rad/s at various electric field strengths from 0 to 2 kV/mm at fixed temperature of 27°C to observe the effect of acrylonitrile content (ACN) in pure rubbers and particle concentration in the blends. For pure NBR, the storage modulus, G' , increases with increasing electric field strength. The storage modulus respons ($\Delta G'$) were correlated with the dielectric constants (ϵ') to study the effect of ACN content. With increasing ACN content, the modulus linearly increases with dielectric constants. With the conductive polymer particles added into the highest ACN content rubber matrix (NBR1), the modulus of blend film increases because of the electrostriction force between particles and the dielectric constant is also increased.

บทคัดย่อ

พชราวลี ทิพย์เดช : การศึกษาคุณสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิทีโอฟินและยางอะคริโลไนไตรล์บิวตะไดอินเพื่อพัฒนาเป็นกล้ามเนื้อเทียม (Development of Polythiophene/Acrylonitrile Butadiene Rubbers for Artificial Muscle) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ และ ศ. ดร. อเล็กเซนเดอร์ เอ็ม เจมิชัน 107 หน้า

ยางอะคริโลไนไตรล์บิวตะไดอินและพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิทีโอฟินอะซิติกแอซิดกับยางอะคริโลไนไตรล์ถูกเตรียมขึ้นเพื่อศึกษาสมบัติทางรีโอโลยี, ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, และค่าการนำไฟฟ้า การทดลองวัดสมบัติทางรีโอโลยีโดยการให้แรงเฉือนแบบกลับไปกลับมา จากความถี่ 0.1 ถึง 100 เรเดียนต่อวินาทีและให้สนามไฟฟ้าตั้งแต่ 0 ถึง 2000 โวลต์ต่อมิลลิเมตรกับสารตัวอย่าง เพื่อศึกษาผลของปริมาณอะคริโลไนไตรล์ในยางและผลของปริมาณพอลิทีโอฟินอะซิติกแอซิดในวัสดุผสม โดยพบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงสตอเรจมอดูลัสของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้า เมื่อนำค่าการเปลี่ยนแปลงสตอเรจมอดูลัสมาหาความสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพื่อพิจารณาผลของปริมาณอะคริโลไนไตรล์ต่อยางอะคริโลไนไตรล์บิวตะไดอิน พบว่าเมื่อปริมาณอะคริโลไนไตรล์เพิ่มขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนสัมพันธ์กับค่าการเปลี่ยนแปลงสตอเรจมอดูลัสของยาง เมื่อผสมพอลิทีโอฟินอะซิติกแอซิดกับยางอะคริโลไนไตรล์บิวตะไดอิน พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงสตอเรจมอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเนื่องจากแรงกระทำระหว่างอนุภาคของพอลิทีโอฟินอะซิติกแอซิดและค่าไดอิเล็กทริกก็เพิ่มขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank all faculties who have provided invaluable knowledge to her, especially, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat who is her advisor.

Special thank goes to Conductive & Electroactive Polymers Research Unit members for their various discussions and suggestions on this work.

She would like to thank Mr. Robert Wright for the encouragement and the suggestions on the oral presentations.

The author is grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Finally, the sincerest appreciation is for her family for the love, understanding, encouragement, and financial support.

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 BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Artificial Muscle	3
2.2 Acrylonitrile-butadiene rubbers, NBR	9
2.3 Conductive Polymers	10
2.4 Polythiophene	11
2.4.1 Synthesis of Poly(thiophenes)	12
2.4.2 Poly(3-substituted thiophenes)	13
2.4.3 Applications of Poly(thiophenes)	16
2.5 Acrylonitrile-butadiene Rubbers (NBR) and Blends of NBR	17
2.6 Dielectric properties of NBR and NBR blends	22
2.7 Polythiophene and Derivatives	23
2.8 Electroactive Polymers, EAPs	26
III EXPERIMENTAL	30
3.1 Materials	30
3.1.1 Synthesis Poly(3-Thiopheneacetic acid)	30
3.1.2 Acrylonitrile-butadiene Rubbers (NBR)	30

CHAPTER	PAGE
3.2 Methodology	30
3.2.1 Polymerization Procedure	30
3.2.2 Preparation of Pure Acrylonitrile-butadiene Rubber	33
3.2.3 Preparation of the P3TAA/Acrylonitrile-butadiene Rubber Blends	34
3.2.4 Characterization and Testing	34
IV ELECTROMECHANICAL RESPONSE OF POLYTHIOPHENE/ACRYLONITRILE-BUTADIENE RUBBER AS AN ARTIFICIAL MUSCLE	37
4.1 Abstract	37
4.2 Introduction	38
4.3 Experimental	44
4.4 Results and Discussion	53
4.5 Conclusions	53
4.6 References	54
V CONCLUSIONS	63
REFERENCES	64
APPENDICES	69
Appendix A Identification of Characteristic FT-IR Spectrum of 3-Thiophene Acetic Acid, Poly(3thiophenemethylacetate), Undoped Poly(3- thiophene acetic acid), Acrylonitrile-butadiene Rubber, and P3TAA/NBR Blends	69

CHAPTER	PAGE
Appendix B Identification of Characteristic of Proton Nuclear Magnetic Resonance (¹ H-NMR)	70
Appendix C Identification of Characteristic Peaks of Undoped Poly (3-thiophene acetic acid) from UV-Visible Spectroscopy	76
Appendix D The Thermogravimetric Thermogram of Undoped poly(3-thiophene acetic acid) and Acrylonitrile-butadiene Rubber	77
Appendix E Conductivity Measurement	81
Appendix F Scanning Electron Micrograph of Undoped PTAA	87
Appendix G Determination of Particle Sizes of Undoped and Doped P3TAA	86
Appendix H Electrorheological Properties and Dielectric Properties Measurement of Pure Acrylonitrile- butadiene rubber and Poly(3-thiopheneacetic acid)/Acrylonitrile-butadiene Rubber Blends	88
CURRICULUM VITAE	107

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Summary of specification data of Acrylonitrile-butadiene rubber various acrylonitrile contents	34
CHAPTER IV		
4.1	Induction time and recovery time at electric strength 1.2 kV/mm of the pure NBR system and P3TAA_10/NBR1 blends	56

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Conducting polymer actuators undergo dimensional changes in response to changes in oxidation state	4
2.2	Principle of operation of dielectric elastomers	6
2.3	Strain versus actuation pressure/density for various high-speed technologies	8
2.4	The structural formula of NBR	9
2.5	Schematic structure of polythiophene	12
2.6	The first chemical syntheses of polythiophene	13
2.7	Specific examples of the synthesis of polythiophene	13
2.8	Structure of (a) poly(2-(3-Thienyl ethylperfluorobutyrate)) (PFTE), (b) Poly(2-(3-Thienyl) acetyl 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoro-1-octanate) (PSFTE)	14
2.9	Chiral Poly(thiophenes)	16
CHAPTER IV		
4.1	SEM photographs of (a) undope poly(3-thiopheneacetic acid); (b) P3TAA_5/NBR1; (c) P3TAA_20/NBR1; (d) P3TAA_30/NBR1	56
4.2	Comparison of the dielectric constant (ϵ') of pure NBR and P3TAA/NBR1 vs. frequency at applied volt = 1.0 volt, 27 ± 0.5 °C, gab between 0.7 to 1.0 mm: (a) pure NBR; (b) P3TAA/NBR blends	57
FIGURE		PAGE

- 4.3 Comparison of the storage modulus response ($\Delta G'$) of pure NBR and P3TAA/NBR1 at various particle concentrations (5%, 10%, 15%, 20%, and 30%vol.) at frequency 1.0 rad/s vs. electric field strength, strain 0.1%, 27 ± 0.5 °C, gap between 0.7 to 1.0 mm: (a) pure NBR; (b) P3TAA/NBR1 58
- 4.4 Comparison of the storage modulus response ($\Delta G'$) of pure NBR and P3TAA/NBR1 blends at various electric field strengths (0.1, 0.2, and 1 kV/mm) vs. particle concentration ($\phi = 0, 5, 10, 15, 20, \text{ and } 30$ %vol.) frequency 1.0 rad/s, strain 0.1%, 27 ± 0.5 °C, gap between 0.7 to 1.0 mm 59
- 4.5 Storage modulus responses at frequency 1.0 rad/s, strain 0.1%, and various electric field strength (0.1, 0.2, and 1 kV/mm) of pure NBR and P3TAA/ vs. dielectric constants, at 20 Hz, applied volt = 1 volt, 27 ± 0.5 °C, and gap 0.7 to 1.0 mm: (a) pure NBR; (b) P3TAA/NBR1 at various particle concentrations (5%, 10%, 15%, 20%, and 30%vol.) 60
- 4.6 Schematic diagram of the bending response measurement 61
- 4.7 Bending response pictures of pure NBR1 61
- 4.8 Bending angle of pure NBR1 and P3TAA_10/NBR1 vs. electric field strength at ambient temperature 62
- 4.9 Electric force of pure NBR1 and P3TAA_10/NBR1 vs. electric field strength at ambient temperature. Size of pure NBR sample is 0.6 mm thick, with the weight 0.1515 g; for P3TAA_10/NBR1 it is 0.5 mm thick, weight of 0.1356 g, both samples have a width of 5.55 mm 62