

**ELECTROACTIVE POLYDIPHENYLAMINE/STYRENE-ISOPRENE-
STYRENE (SIS) BLENDS IN THE EFFECT OF MORPHOLOGY AND
PARTICLE CONCENTRATION**



Kraipop Thongsak

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

2008

510306

Thesis Title: Electroactive Polydiphenylamine/Styrene-Isoprene-Styrene (SIS) blends in the effect of morphology and particle concentration
By: Kraipop Thongsak
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
Dr. Wanchai Lerdwijitjarud

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:

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

..... *Wanchai Lerdwijitjarud*
(Dr. Wanchai Lerdwijitjarud)

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

..... *Pimpa Hormnirun*
(Dr. Pimpa Hormnirun)

ABSTRACT

4972009063: Polymer Science Program

Kraipop Thongsak: Electroactive Polydiphenylamine/Styrene-Isoprene-Styrene (SIS) Blends in the Effect of Morphology and Particle Concentration.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat, and Dr. Wanchai Lerdwijitjarud 255 pp.

Keywords: Electrorheological properties/ Styrene-Isoprene-Styrene blockcopolymer/ Polydiphenylamine/ Morphology/ Dynamic moduli

The electrorheological (ER) properties of styrene-isoprene-styrene triblock copolymers (SIS) films (D1114P (19 %wt PS), D1164P (29 %wt PS), and D1162P (44 %wt PS)) and the polymer blends between dedoped-polydiphenylamine (De_PDPA) and SIS with D1114P, were investigated under oscillatory shear mode at frequency of 0.01-100 rad/s, at electric field strengths between 0 to 2 kV/mm in the temperature sweep. In both pure SIS systems, their storage moduli (G') exhibit linear increases with temperature above 330 K at 1 rad/s in the absence of electric field; and they become higher with increasing electric field up to 1 kV/mm. The storage modulus response ($\Delta G'$) of polymer blends linearly increases with increasing particle concentration above 5 %vol and increasing electric field strengths. The sensitivity is reduced at the concentrations beyond 10 and 20 %vol, at electric field of 1 and 2 kV/mm respectively, while the storage modulus at these electric fields still dramatically increase. Temporal response experiments show that the increase in particle concentration reduces induction time (τ_{ind}) and increases the reduction time (τ_{red}). The deflection distances of D1114P and D1164P increase in stepwise manners similar to those of the blend systems. D1162P system shows no deflection response. The blend systems show increases in the deflection response with increasing particle concentration up to 10 %vol and decreases at a concentration beyond that.

บทคัดย่อ

ไกรภพ ทองเสก : การตอบสนองทางไฟฟ้าของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิไดฟีนิลเอมีน และ สไตรีน-ไอโซพรีน- สไตรีน โคพอลิเมอร์ ภายใต้อิทธิพลของ ลักษณะสัญญาณ และความเข้มข้น (Electroactive Polydiphenylamine/Styrene-Isoprene-Styrene (SIS) Blends in the Effect of Morphology and Particle Concentration) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. อนุวัฒน์ สิริวัฒน์ และ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส 255 หน้า

สมบัติทาง อิเล็กโตรลิโอโลยี ของ สไตรีน-ไอโซพรีน-สไตรีน โคพอลิเมอร์ (D1114P, D1164P, and D1162P) และ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิไดฟีนิลเอมีน และ สไตรีน-ไอโซพรีน- สไตรีน โคพอลิเมอร์ ถูกทดลองโดยการให้แรงเฉือนแบบกลับไปกลับมาในช่วง ความถี่ 0.01 ถึง 100 เรเดียนต่อวินาที ความเข้มข้นไฟฟ้า 0 ถึง 2000 โวลต์ต่อมิลลิเมตรและการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ จากการทดลองพบว่า ค่าสตอเรจมอดูลัสของยางโคพอลิเมอร์ที่ไม่ได้รับการผสมทั้งสามแบบเมื่อสนามไฟฟ้าเป็นศูนย์จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงกว่า 330 องศาเซลเซียส ที่ 1 เรเดียนต่อวินาที และยิ่งเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการให้กระแสไฟฟ้าจนถึง 1000 โวลต์ต่อมิลลิเมตร ค่าการตอบสนองของสตอเรจมอดูลัส ($\Delta G'$) จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของพอลิเมอร์ผสมมากกว่าร้อยละ 5 โดยปริมาตร อย่างไรก็ตามค่าความไวจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของอนุภาคเพิ่มขึ้นมากกว่า ร้อยละ 10 และ 20 โดยปริมาตร ภายใต้ความเข้มข้นไฟฟ้าที่ 1000 และ 2000 โวลต์ต่อมิลลิเมตรตามลำดับ ในขณะที่ค่าสตอเรจมอดูลัสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และจากการทดสอบการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้า เปิดและปิด พบว่า เวลาที่ใช้ในการเพิ่มของสตอเรจมอดูลัสจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น ซึ่งตรงกันข้ามกับเวลาที่ใช้ในการกลับสู่สภาพเริ่มต้น นอกจากนี้ ในทดสอบการโค้งงอของตัวอย่าง ภายใต้การเพิ่มของสนามไฟฟ้ายังพบว่า ระยะเวลาโค้งงอของ D1114P, D1164P และ พอลิเมอร์ผสม จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของสนามไฟฟ้าในลักษณะขั้นบันได ในขณะที่ D1162P ไม่มีการตอบสนอง เมื่อพอลิเมอร์ผสมมีความเข้มข้นของอนุภาคมากขึ้น การตอบสนองก็จะมากขึ้น ที่ความเข้มไม่เกินร้อยละ 10 โดยปริมาตร และจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของอนุภาคเพิ่มมากกว่าร้อยละ 10 โดยปริมาตร

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank all faculties who have provided invaluable knowledge to his, especially, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Dr. Wanchai Lerdwijitjarud who are his advisors.

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

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

Finally, the sincerest appreciation is for his 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 LITERATURE REVIEW	
2.1 Polydiphenylamine Synthesis and Derivatives	6
2.2 Doping	8
2.3 Preparation of Styrenic Triblock Copolymer	9
2.4 Electroactive Polymers	12
 III EXPERIMENTAL	
3.1 Materials	16
3.2 Experimental Procedures	16
3.2.1 Synthesis of Polydiphenylamine(PDPA)	16
3.2.2 Doping of PDPA	17
3.2.3 Preparation of SIS Triblock solution casting	17
3.2.4 Preparation of De_PDPA/D1114P Blends	
Solution Casting	17
3.3 Characterization and Testing	18
3.3.1 Characterizations	18

CHAPTER	PAGE
3.3.2 Electrical Conductivity	19
3.3.3 Electrorheological Property Measurement	20
3.3.4 Deflection Measurement	21
IV ELECTROACTIVE STYRENE-ISOPRENE-STYRENE TRIBLOCK COPOLYMER: EFFECT OF MORPHOLOGY AND ELECTRIC FIELDS	22
4.1 Abstract	22
4.2 Introduction	23
4.3 Experimental	24
4.4 Results and Discussion	26
4.5 Conclusions	31
4.6 References	32
V ELECTROACTIVE POLYDIPHENYLAMINE/STYRENE- ISOPRENE-STYRENE (SIS) BLENDS IN EFFECT OF PARTICLE CONCENTRATION AND ELECTRIC FIELDS	39
5.1 Abstract	39
5.2 Introduction	40
5.3 Experimental	41
5.4 Results and Discussion	45
5.5 Conclusions	52
5.6 References	53
VI CONCLUSIONS	63
6.1 Electrorheological Properties of SIS	63
6.2 Deflection Measurement of SIS Films	63
6.3 Electrorheological Properties of DePDPA/SIS Blends	63
6.4 Storage Temporal Response of DePDPA/SIS Blends	64

CHAPTER	PAGE
6.5 Deflection Measurement of DePDPA/SIS Blends Films	64
REFERENCES	65
APPENDICES	70
Appendix A Identification of FT-IR Spectrum	70
Appendix B Identification of Characteristic Peaks of Dedoped and Doped Poly(diphenylamine) from UV-Visible Spectroscopy	74
Appendix C The Thermogravimetry Analysis of dedoped- polydiphenylamine (De_PDPA)	79
Appendix D Polarizing Optical Microscope	80
Appendix E Correction Factor (K) Measurement	90
Appendix F Conductivity Measurement	92
Appendix G Scanning Electron Microscopy (SEM)	108
Appendix H Electrorheological Properties Measurement	113
Appendix I Density Determination by Pycnometer	138
Appendix J Frequency Sweep Test; Various Electric Fields and Temperature	141
Appendix K Analysis of Deflection Force of Pure SIS Films	183
Appendix L Determination of Particle Sizes of Dedoped Polydiphenylamine (De_PDPA)	245
Appendix M Dielectric Constant Measurements	247
CURRICULUM VITAE	255

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER IV		
4.1	Number of electrical strands (v_e) per unit volume of D1114P, D1164P, and D1162P at various electric field strengths versus temperature	33
4.2	Electromechanical responses of pure SIS, D1114P, D1164P, and D1162P at various electric field strengths	34
CHAPTER V		
5.1	Rheological properties of D1114P and DePDPA/D1114P blends at 27°C, frequency 1.0 rad/s, under various electric field strengths	56
5.2	Induction time and recovery times at 27°C of D1114P and De_PDPA/D1114P blends	56

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER I	
1.1	Polydiphenylamine in neutral form. 3
1.2	Polydiphenylamine in the polaron form. 4
1.3	Polydiphenylamine in the bipolaron form. 4
CHAPTER II	
2.1	Electron micrograph of SIP-2 showing the three phase four-layer lamellar structure. 10
2.2	Transmission electron micrographs of multiblock copolymers: (a) pre-3, (b) pre-5, (c) pre-7, (d) pre-9. 11
2.3	Sketch of SIS triblock copolymer (a); the morphology of its phase separation: the cubic phase of spherical micelles in the 14% PS material (b); and the hexagonally packed phase of cylindrical micelles in the 17% PS material (c). Long PI bridges interconnect the PS micelles, making an elastomer network with effective multifunctional cross-links. 12
CHAPTER IV	
4.1	SEM Micrograms: a) SIS D1114P (19 %wt PS) film at magnification of 2000, 15kV; b) SIS D1164P film at magnification of 2000, 15kV; and c) SIS D1162P film at magnification of 2000, 15kV. 35
4.2	Comparison of storage modulus exhibited at different temperatures under various electric fields: (a) frequency sweep test of D1114P at $E = 0$ V/mm under various temperatures; (b) G' of D1114P and dielectric constant vs. temperature at frequency 1 rad/s, strain 0.2 %; (c) G' of

FIGURE	PAGE
D1164P and dielectric constant vs. temperature at frequency 1 rad/s, strain 0.1 %; and (d) G' of D1162P and dielectric constant vs. temperature at frequency 1 rad/s, strain 0.2 %.	37
4.3 Deflection of the sample under electric field.	37
4.4 Deflection distances of pure SIS, D1114P, D1164, and D1162P at various electric field strengths calculated through Non-Linear Deflection theory.	38
4.5 Dielectrophoretic forces of pure SIS, D1114P, D1164, and D1162P at various electric field strengths calculated through Non-Linear Deflection theory.	38

CHAPTER V

5.1 SEM micrograms at magnification of 2000. 15 kV: (a) De_PDPA; (b) 5%De_PDPA/D1114P; (c) 10%De_PDPA/D1114P; (d) 20%De_PDPA/D1114P; (e) 30 %De_PDPA/D1114P.	57
5.2 Effect of temperature on storage modulus (G') of D1114P and De_PDPA/D1114P blends, at frequency 1 rad/s: (a) the storage modulus at $E = 1$ kV/mm at various temperatures for one sample at all temperatures tested; (b) the storage modulus at $E = 2$ kV/mm at various temperatures for one sample at all temperatures tested.	58
5.3 Effect of particle concentration of De_PDPA in D1114P, at 27 °C, frequency of 1 rad/s on: (a) the storage modulus response ($\Delta G'$) at $E = 1$ and 2 kV/mm; (b) the storage modulus sensitivity ($\Delta G'/G'_0$) at $E = 1$ and 2 kV/mm and storage modulus of De_PDPA/D1114P blends; (c) storage modulus response ($\Delta G'$) at frequency of 1 rad/s versus relative dielectric constant (ϵ') at various particle	

FIGURE	PAGE
concentrations, 27°C, frequency of 20 Hz.	59
5.4 Temporal response of storage modulus (G') of 10, 20, and 30 %vol. De_PDPA/D1114P, parallel plate, strain 0.3, 0.1, and 0.3 %, respectively, film diameter 25 mm, frequency 1.0 rad/s, electric field (E) 2 kV/mm, 27°C.	60
5.5 Deflection of one free end sample cantilever beam.	61
5.6 Deflection distances of D1114P and De_PDPA/D1114P blends at various electric field strengths calculated through the Non-Linear Deflection theory.	61
5.7 Dielectrophoretic forces of D1114P and De_PDPA/D1114P blends at various electric field strengths calculated through Non-Linear Deflection theory.	62