การเตรียมยางธรรมชาตินำไฟฟ้าโดยใช้โพลิพิโรล

นางสาวพรทิพย์ ทัศคร

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ.2539

ISBN 974-633-351-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

[1701081]

PREPARATION OF CONDUCTIVE NATURAL RUBBER USING POLYPYRROLE

Miss. Porntip Tasakorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
1996

ISBN 974-633-351-8

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Preparation of Conductive Natural Rubber using Polypyrrole
By	Miss Porntip Tasakorn
Department	Polymer Science
Thesis Advisor	Pienpak Tasakorn, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Pienpak Tasakorn, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Anantasin Techagumpuch, Ph.D.)

.....Member

(Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

พรทิพย์ ทัศคร : การเตรียมยางธรรมชาตินำไฟฟ้าโดยใช้โพลิพิโรล

(PREPARATION OF CONDUCTIVE NATURAL RUBBER USING POLYPYRROLE)

อ.ที่ปรึกษา : ดร.เพียรพรรค ทัศคร, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.ดร. อมร เพชรสม, 116 หน้า.

ISBN 974-633-351-8

อนุภาคของยางธรรมชาติถูกรวมตัวด้วยวิธีเคมีไฟฟ้าลงบนขั้วบวก ความหนาและน้ำหนักของแผ่นยางธรรมชาติขึ้นกับค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่จ่ายเข้าไป และเวลาที่ใช้ในการรวมยางธรรมชาติ จากนั้นจึงทำการเตรียมระบบสารประกอบหลายชนิดโดยรวมโพลิพิโรล ลงบนแผ่นยางธรรมชาติที่ถูกเตรียมขึ้นไว้แล้วด้วยเซลเคมีไฟฟ้า เพื่อให้ได้แผ่นยางธรรมชาตินำไฟฟ้า สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมแผ่นยางธรรมชาติให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูง คือ ความเข้มข้นของพิโรลโมโนเมอร์ 0.05 โมลาร์ ในสารละลายของลิเทียมเปอร์คลอเรต 2.00 โมลาร์ ด้วยตัวทำละลายเมทานอล ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ในบรรยากาไนโตรเจน เวลาที่ใช้ในการเตรียม 6 ชั่วโมง และใช้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า 4 โวลท์จ่ายเข้าไปที่ขั้วทำงานพาลาเดียม พบว่าสภาพนำไฟฟ้าของโพลิพิโรลบนแผ่นยางธรรมชาติเป็น 10^{-3} ซีเมนส์ต่อเซ็นติเมตร และจะลดลงตามเวลา และลดลงในสภาพเป็นกรดหรือเป็นเบสของสารละลาย และเมื่อสัมผัสความชื้นในอากาศ นอกจากนี้ยังเตรียมผงโพลิพิโรลด้วยวิธีทางเคมี โดยใช้ความเข้มข้นของเฟอร์ริกคลอไรด์ 2.50 โมลาร์ ในตัวทำละลายเมทานอลที่ 0 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที เพื่อนำผงโพลิพิโรลนี้ไปผสมด้วยวิธีทางกายภาพกับแผ่นยางธรรมชาติที่เตรียมไว้ด้วยวิธีการละลายทางเคมี และวัดค่าการนำไฟฟ้า พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของแผ่นยางธรรมชาตินำไฟฟ้าที่เตรียมด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า จะสูงกว่าการผสมผงโพลิพิโรลและยางธรรมชาติด้วยวิธีทางกายภาพ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ปิโตรเคมี-โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต พรทิพย์ ทัศคร

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C685183 : MAJOR POLYMER SCIENCE
KEY WORD: CONDUCTIVE NATURAL RUBBER / NATURAL RUBBER / POLYPYRROLE

PORNTIP TASAKORN : PREPARATION OF CONDUCTIVE NATURAL RUBBER USING POLYPYRROLE. THESIS ADVISOR : Dr.PIENPAK TASAKORN, THESIS CO-ADVISOR : ASST.PROF.AMORN PETSOM, Ph.D. 116pp. ISBN 974-633-351-8

Natural rubber particles were coagulated by concentrated electrodecantation method on anode. The thickness and weight of the rubber sheets were dependent on applied voltage and coagulation time. Subsequently, a multi-component system incorporating polypyrrole and prepared natural rubber sheets was prepared in an electrochemical cell yielding conductive natural rubber sheets. A suitable condition for best conductive natural rubber sheets was (i) 0.05 M pyrrole monomer in the reaction of 2.00 M $LiClO_4$ in methanol at 25 ^{o}C in nitrogen gas flow lasted for 6 h and (ii) a voltage of 4V was applied to a palladium (Pd) working electrode. The conductivity of polypyrrole on natural rubber sheets was 10^{-3} S/cm and it gradually dropped with time. It was also decreased when stored in either acid or base solutions or stored in contact with moisture.

Powder polypyrrole was prepared by chemical oxidation reaction in 2.5 M $FeCl_3$ in methanol at 0 °C for 20 minute. It was mixed physically with coagulated natural rubber by chemical dissolution method, and the conductivity was measured. However, the electrical conductivity of conductive natural rubber prepared by electrochemical method was higher than that of physically mixed powder polypyrrole and natural rubber.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา สหสาขาวิชาปิโตรเคมี - โพลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต Porntip Tasakorn

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2538 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express her sincere thank to, her advisor, Dr. Pienpark Tasakorn, her co-advisor, Assistant professor Amorn Petsom, Ph.D., for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. In addition, she is also grateful to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Associate Professor Anantasin Techagumput, Ph.D., and Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D. for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

She is very grateful to Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D., Department of Chemical Technology for the financial supports and the use of their laboratories, chemicals and equipments with excellent facilities.

Thanks go towards everyone who has contributed suggestions and supports though out this work. Finally, she owes very deep thanks to her family for their love, support and encouragement.

CONTENT

PAGE

ABSTRACT (in Thai)..... v

ABSTRACT (in English)..... vi

ACKNOWLEDGEMENTS..... vii

LIST OF TABLES..... xii

LIST OF FIGURES..... xiv

ABBREVIATIONS..... xviii

CHAPTER 1 : INTRODUCTION

1.1 The Purpose of the Investigation..... 1

1.2 Objective of this Studies..... 3

1.3 Scope of the Investigation..... 3

CHAPTER 2 : THEORY AND LITERATURE REVIEW

2.1 Natural Rubber..... 5

2.1.1 Natural Rubber in Thailand..... 7

2.1.2 Properties of Raw Natural Rubber..... 8

2.1.3 The Production of Natural Rubber Latex Concentrate..... 9

2.1.4 The Chemical Formula of Natural Rubber..... 14

2.2 Polypyrrole..... 17

2.2.1 Theoretical Consideration of Conductive Polymer..... 19

(1) Band Structure..... 19

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PAGE

(2) Metal, Semiconductor and Insulator..... 21

(3) Doping of Semiconductors..... 23

(4) Nature of the Charges Appearing on the Polymer Chain..... 24

2.2.2 The Production of Conducting Polymers..... 33

(1) Electrochemical Polymerization..... 34

(2) Chemical Vapor Deposition..... 36

(3) Chemical Polymerization in Solution..... 37

2.2.3 General Considerations of Electrochemical Synthesis..... 38

(1) Electrolytic Condition..... 38

(2) Electrodes..... 40

(3) Effect of Solvent..... 41

(4) Counteranion..... 41

2.3 Electrical Conductivity Measurement by Van Der Pauw Method..... 44

2.4 Literature Survey..... 46

CHAPTER 3 : EXPERIMENTAL METHODS

3.1 Purification of Pyrrole Monomer..... 52

3.2 Preparation of Natural Rubber Sheet..... 52

3.3 Preparation of Conductive Natural Rubber by Electrochemical Method..... 53

PAGE

4.2.7 Effect of Acid and Base Solution on the Conductivity of CNR Sheet..... 90

4.3 Preparation of Conductive Natural Rubber by Chemical Solution Method 96

CHAPTER 5 : CONCLUSIONS

5.1 Preparation of Natural Rubber Sheet..... 100

5.2 Preparation of Conductive Natural Rubber..... 101

5.2.1 Preparation of Conductive Natural Rubber Sheet by Electrochemical Method..... 101

5.2.2 Preparation of CNR disc by chemical Dissolution Method..... 102

5.3 Suggestions..... 103

REFERENCES..... 104

APPENDICE

Appendix A..... 108

Appendix B..... 113

Appendix C..... 115

VITA..... 116

PAGE

3.4 Preparation of Conductive Natural Rubber by Chemical Dissolution..... 57

3.5 Determination of Electrical Conductivity of Conductive Natural Rubber..... 59

3.6 The Decay Conductivity of Disc Polymer Conductive Natural Rubber Sheet..... 59

3.7 The Stability of Conductivity of Conductive Rubber Sheet in Acid or Base Solution..... 60

3.8 Determination of Morphology of Conductive Natural Rubber Sheet..... 60

CHAPTER 4 : RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Preparation of Natural Rubber Sheet..... 61

4.2 Preparation of Conductive Natural Rubber Sheet by Electrochemical Method..... 66

4.2.1 Effect of Concentration of $LiClO_4$ Solution..... 68

4.2.2 Effect of Potential Application..... 73

4.2.3 Effect of Reaction Time..... 75

4.2.4 Effect of Reaction Temperature..... 79

4.2.5 Effect of Reation Atmospheres..... 82

4.2.6 Time - Decay Conductivity of CNR Sheet..... 86

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	World production of natural rubber (1993).....	6
2.2	The different types of rubber in Thailand (1995).....	7
2.3	Typical composition of fresh latex and dry rubber.....	8
2.4	Anion content of conducting film.....	42
2.5	Polypyrrole films with different anions.....	44
2.6	Various points for applied current.....	46
2.7	Effect of pine tar on resistivity.....	47
2.8	Reference to various uses.....	51
3.1	Preparation of natural rubber sheet with various voltage and time at room temperature.....	53
3.2	The variation of parameters investigated in the produce of conductive natural rubber.....	54
4.1	Effect of voltage and time during coagulated natural rubber.....	61
4.2	Effect of voltage and time during coagulation natural rubber.....	64
4.3	Effect of LiClO4 concentration on conductivity of CNR.....	70
4.4	Effect of potential application.....	73
4.5	Effect of reaction time on conductivity and product yield.....	75
4.6	Effect of reaction temperature.....	79
4.7	Effect of various atmospheres.....	83
4.8	Time-decay conductivity of CNR sheet.....	86

LIST OF TABLES (continued)

TABLE PAGE

4.9 Effect of acid and base solution conductivity of CNR sheet..... 90

4.10 Conductivity of CNR sheet at various PPy content..... 97

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Illustration of latex concentration by electrodecantation..... 11

2.2 Unit cell structure of the natural rubber molecule..... 15

2.3 a) Chemical structure diagram of the polypyrrole
b) Two in equivalent structure of the polypyrrole..... 18

2.4 The formation of a band of n orbitals by the successive addition of atoms to a line..... 20

2.5 S-bond, P-bond, and the band gap..... 21

2.6 The relationship of energy gaps in the tree types of solids..... 23

2.7 Illustration of the enrgies involved in a molecule ionization process. E_{ip-v} is the vertical ionization energy, E_{rel}, the relaxation energy gained in the ionized state, E_{dis}, the distortion energy to be in the ground state in order that molecule adopts the equilibrium geometry of the ionized state, and E_{ip-d}, the ionization energy of the distorted molecule..... 26

2.8 The one-electron energy levels for organic molecule in its ground-state electronic configuration..... 27

2.9 Band structure of a polymeric chain..... 28

2.10 A radical cation that is practically delocalized over some polymer segment is called a polaron..... 29

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

2.11 Band structure of a polymer chain containing.
(a) Two Polaron
(b) One Bipolaron..... 30
2.12 Aromatic (ground-state) and quinoid-like geometric structure for polypyrrole..... 32
2.13 The band structure of a polymeric chain in case of polaron energy levels and bipolaron energy levels..... 33
2.14 Conductivity measurement by Van Der Pauw method..... 45
3.1 Apparatus for convention electrolysis..... 55
3.2 Preparation of conductive natural rubber and characterization..... 56
3.3 Apparatus for chemical solution method..... 58
4.1 Growth of natural rubber sheet on anode..... 63
4.2 Effect of applied voltage on the thickness of natural rubber sheet (mm)..... 63
4.3 Growth of natural rubber sheet on anode at various coagulation time..... 65
4.4 The electroplating of polypyrrole on natural rubber sheet (anode)..... 67

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

4.5 The charge in oxidation potential of $LiClO_4$ in methanol at various concentration..... 69

4.6 The electrical conductivity of conductive natural rubber at various concentration of $LiClO_4$..... 71

4.7 Morphology of CNR sheets..... 72

4.8 The electrical conductivity of conductive natural rubber at various voltage..... 74

4.9 The electrical conductivity of conductive natural rubber at various reaction time..... 76

4.10 The morphology of the backside of conductive natural rubber (the side which attached to Pd electrode) sheet when (a)t_o = 10 h (b)t_p = 6 h..... 78

4.11 The electrical conductivity of conductive natural rubber prepared at various reaction temperature..... 80

4.12 SEM of conductive natural rubber for polymerization temperature at 60°C and 25°C..... 81

4.13 The electrical conductivity of conductive natural rubber at various atmospheres..... 83

4.14 SEM of porous medium (in natural rubber sheet) and composites (Conductive natural rubber sheet)..... 85

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE PAGE

4.15 Time-decay conductivity of conductive natural rubber sheet..... 87

4.16 FTIR spectrum of conductive natural rubber sheet storaged in open air dry air..... 89

4.17 Conductivity charge of the polypyrrole after acid or base treatment..... 91

4.18 FTIR (KBr) spectrum of CNR after acid or base treatment..... 95

4.19 Conductivity of CNR (S/cm) prepared by blending..... 98

4.20 Conductivity of CNR prepared by two method..... 99

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATIONS

^{o}A	:	Angstrom
b.p.	:	Boiling point
σ	:	Conductivity
CNR	:	Conductive natural rubber
FTIR	:	Fourier transform infrared spectroscopy
g	:	gram
h	:	hour
$LiClO_4$	:	Lithium perchlorate
MeOH	:	Methanol
ml	:	milliliter
mm	:	millimeter
mV	:	millivolt
min	:	minute
µm	:	Micrometer
NR	:	Natural rubber
PPy	:	Polypyrrole
S	:	Semens
SEM	:	Scanning electron microscope
NaOH	:	Sodium hydroxide
H_2SO_4	:	Sulfuric acid
V	:	Voltage

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย