CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE COATED LATEX PARTICLES BY ADMICELLAR POLYMERIZATION

Ms. Auchara Bowornprasirtkul

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
2002

ISBN 974-13-1598-4

I28377990

Thesis Title	:	Characterization of Polypyrrole Coated Latex Particles by Admicellar Polymerization
By	:	Ms. Auchara Bowornprasirtkul
Program	:	Polymer Science
Thesis Advisors	:	Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan
		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:

R. Magaraphan .....

(Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan)

Edgar Allen O'Rear .....

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

Anuvat Sirivat .....

(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

N. Yanumet .....

(Asst. Prof. Nantaya Yanumet)

ABSTRACT

4372001063 : POLYMER SCIENCE PROGRAM
Auchara Bowornprasirtkul: Characterization of Polypyrrole Coated Latex Particles by Admicellar Polymerization.
Thesis Advisors: Prof. Edgar A. O'Rear, III and Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan, 70 pp. ISBN 974-13-1598-4
Keywords : Admicellar polymerization/ Polypyrrole/ Natural rubber latex/ Adsolubilization/ Thin film coating/ Core-shell latex

Polypyrrole (PPy) is known to be a good conductive polymer; however, its processability is relatively poor due to its brittleness and high cohesive strength. Admicellar polymerization is based on the use of a surfactant template and has been shown to successively form fine coating on solid substrates. In this work, a soft polymer substrate was used, i.e. natural rubber latex particles. The amount of PPy coated onto the latex particles was varied from 0.1-5wt%. The particles were mixed with polypyrrole at various concentrations 10-90 wt% and their blends were characterized for morphology, mechanical and thermal properties as well as the coated particles. No residue of free pyrrole monomer was observed. The thermal resistance of the admicellar PPy coated latices increased with PPy content. However, the thermal resistance of PPy/admicellar PPy coated latices blends showed an inverse trend, i.e. a lower degradation temperature than those of the pure components. The best properties were obtained for the one made with a salt addition. Tensile properties of the coated latices were better with added PPy. Rheological tests showed that the new PPy composites were processable having moderate viscosity and elasticity. The morphology of the coated latex and its blends were investigated using optical microscopy. A thin coverage of PPy on the substrate was observed with good distribution.

บทคัดย่อ

อัจฉรา บวรประเสริฐกุล : การทดสอบคุณสมบัติของเม็ดยางธรรมชาติที่เคลือบด้วยพอลิไพโรลโดยวิธีการแอดไมเซลลาร์พอลิเมอไรเซชัน (Characterization of Polypyrrole Coated Latex Particles by Admicellar Polymerization) อ. ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร. เอ็ดการ์ เอ โอเรียร์ ที่ 3 และ ผศ. ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์, 70 หน้า ISBN 974-13-1598-4

พอลิไพรอลเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ดีชนิดหนึ่ง อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการขึ้นรูปของพอลิเมอร์ชนิดนี้ไม่ดีนักเนื่องจากความเปราะและความแข็งแรงในการยืดเหนี่ยวสูง วิธีการแอดไมเซลลาร์ พอลิเมอร์ไรเซชัน อาศัยการใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นแม่แบบสามารถเคลือบผิวของวัสดุแข็งได้บางมาก วัสดุที่จะนำมาเป็นตัวถูกเคลือบในงานนี้คืออนุภาคที่อ่อนนุ่ม ได้แก่ เม็ดยางที่แขวนลอยอยู่ในน้ำยางธรรมชาติ ปริมาณของพอลิไพรอลที่จะใช้เคลือบลงบนเม็ดยางจะมีปริมาณ 0.1-5% โดยน้ำหนัก ส่วนการผสมเม็ดยางเคลือบกับพอลิไพรอลจะผสมกันในอัตราส่วน 10-90% โดยน้ำหนัก พอลิเมอร์ผสมนี้จะนำมาศึกษาพื้นผิว, คุณสมบัติเชิงกล, และคุณสมบัติการทนต่อความร้อน เช่นเดียวกับเม็ดยางเคลือบ ไม่ปรากฏว่ามีมอนอเมอร์ของไพรอลเหลืออยู่ คุณสมบัติการทนต่ออุณหภูมิของเม็ดยางเคลือบผ่านกระบวนการแอดไมเซลลาร์ พอลิเมอร์ไรเซชันดีขึ้นตามปริมาณของพอลิไพรอล อย่างไรก็ตาม คุณสมบัติการทนต่อความร้อนของส่วนผสมระหว่างพอลิไพรอลกับเม็ดยางที่ผ่านการเคลือบผิวแล้ว ให้ผลไปในทางกลับกัน กล่าวคือ อุณหภูมิในการสลายตัวต่ำกว่าที่พบในเม็ดยางธรรมชาติและพอลิไพรอล การเติมเกลือเข้าไปในส่วนผสมจะช่วยทำให้คุณสมบัติต่างๆดีที่สุด การเคลือบด้วยพอลิไพรอลจะช่วยเพิ่มคุณสมบัติการทนต่อแรงดึงยืดของยางได้อีกด้วย และจากผลการศึกษาความหนืดและการไหลของเม็ดยางที่ผ่านการเคลือบเทียบกับที่ไม่ได้เคลือบ พบว่า คอมโพสิทชนิดใหม่นี้มีความหนืดปานกลาง สามารถที่จะนำไปขึ้นรูปได้ ลักษณะอสัณฐานของเม็ดยางที่ผ่านการเคลือบและที่นำไปผสมเมื่อส่องผ่านกล้องออพติคอล ไมโครสโคป พบว่ามีการเคลือบอย่างบางๆบนผิวของเม็ดยางด้วยพอลิไพรอล และมีการกระจายอยู่โดยทั่วไป

ACKNOWLEDGEMENTS

The author gratefully acknowledges the Rubber Research Institute for natural rubber latex support. The Development Grant for New Faculty/Researchers from the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University is kindly acknowledged for an in part of financial support.

She would like to thank Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan, the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and Prof. Edgar A. O'Rear, III, School of Chemical Engineering and Materials Science, University of Oklahoma, U.SA. for their constructive criticism, very useful suggestions, and proof-reading of this thesis work. She also appreciates the efforts of her research committees, Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Asst. Prof. Nantaya Yanumet for their proof-reading of this thesis book.

She would like to give a special thank to C.P.O. Poon Arjpru, the electrical technician at the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for helping in designing and fabricating of probes and devices for conductivity measurement.

The author also thanks all of her friends and staffs at this college for a strong encouragement. Lastly, her family is an important source of her inspiration, she would really like to acknowledge.

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		ix
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		viii
List of Figures		ix
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
	1.1 Theoretical Background	3
	1.1.1 Natural Rubber Latex	3
	1.1.2 Polypyrrole	5
	1.1.3 Admicellar Polymerization	5
II	**LITERATURE SURVEY**	8
III	**EXPERIMENTAL**	14
	3.1 Materials	14
	3.2 Equipment	14
	3.3 Methodology	15
	3.3.1 Particle Size Measurement	15
	3.3.2 Dry Rubber Content Measurement	15
	3.3.3 Polymerization of Pyrrole onto Latex Particles	15
	3.3.4 Morphological Study	17
	3.3.5 Thermal Properties Measurement	17
	3.3.6 Fourier-Transform Infrared Spectroscopy of Admicelled NR Latex	17
	3.3.7 Rheological Properties Measurement	17

CHAPTER **PAGE**

3.3.8 Mechanical Properties Measurement 18

3.3.9 Conductivity Measurement 18

IV **RESULTS AND DISCUSSION** 19

4.1 Particle Size Distribution of NR Latex 19

4.2 Admicelled Latex Films and Composites 19

4.3 Optical Microscopy 20

4.4 Scanning Electron Microscopy 24

4.5 Thermogravimetric Analysis 28

4.6 FT-IR Results 32

4.7 Rheological Measurement 34

4.8 Mechanical Properties Measurement 37

4.9 Conductivity Measurement 41

V **CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS** 43

REFERENCES 47

APPENDICES 51

Appendix A Adsorption isotherms of SDS on latex particle at various pyrrole concentrations 51

Appendix B Raw data of mean diameters from centrifuged NR latex 52

Appendix C DTGA thermograms of PPy under different atmosphere 53

Appendix D Admicelled latex recipe 54

Appendix E Linear viscoelastic regime of admicelled latices 57

Appendix F Calculation of tensile properties 61

CURRICULUM VITAE 70

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
1.1	Typical composition of the *Hevea* latex	4
3.1	Concentration of each substance in different mixtures	16
4.1	Colloidal stability of the coated latices after polymerization	23
4.2	Thermogravimetric results of various concentrations of pyrrole on admicellar polymerization of NR latex	29
4.3	Tensile properties of admicelled latex at various concentrations of pyrrole	41
4.4	Surface resistivity and conductivity (S) of the admicelled latices at various pyrrole concentrations	42
B-1	Mean diameters of centrifuged NR latex	52
D-1	Ingredients of the admicelled latices	54
D-2	Calculation of pyrrole content in the admicelled latices in gram	55
D-3	weight composition (wt%) of PPy mixed with admicelled latex	55
F-1	Raw data of tensile properties measurement	62

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
1.1	Structural formula of cis-1,4-polyisoprene in natural rubber	4
1.2	Schematic representation of thin film formation step	7
4.1	Histogram of particle size distribution of NR latex particles	19
4.2	Optical micrographs of NR, N1, and N2-1 at various concentrations of pyrrole	20
4.3	Optical micrographs of N2-2, N2-3, and N2-4	21
4.4	Optical micrographs of N3-1, N3-2, and N3-3	22
4.5	Scanning electron micrograph of PPy powder prepared from oxidative polymerization	25
4.6	Scanning electron micrographs of N2-2, N3-1, and N3-2 by two-step polymerization	26
4.7	Scanning electron micrographs of PPy coated latex particles by two-step polymerization	27
4.8	Thermograms of the admicelled coated latex particles at various concentrations of pyrrole	30
4.9	DTGA thermograms of admicelled latex films without salt addition	30
4.10	DTGA thermograms of admicelled latex films with salt addition	31
4.11	DTGA thermograms of admicelled latex obtained by two-step polymerization	31
4.12	FT-IR spectra of pure NR latex film, SDS, and Ctrl. 1	32
4.13	FT-IR spectra of PPy	33
4.14	FT-IR spectra of admicelled latex film	33
4.15	Storage moduli of admicelled latex films at various concentrations of pyrrole	35
4.16	Loss moduli of admicelled latex films at various concentrations of pyrrole	36
4.17	Tan δ of admicelled latex films at various concentrations of pyrrole	36

FIGURE **PAGE**

4.18	Complex viscosity of admicelled latex films at various concentrations of pyrrole	37
4.19	Column graphs represent %extension at break of different admicelled latex samples	38
4.20	Column graphs represent tensile modulus of different admicelled latex samples	39
4.21	Column graphs represent 50% secant modulus of different admicelled latex samples	39
4.22	Column graphs represent tensile strength of different admicelled latex samples	40
A-1	Adsorption isotherms of SDS on latex particle at various pyrrole concentrations	51
C-1	DTGA thermograms of PPy under different atmospheres	53
E-1	Linear viscoelastic regime of NR latex at 70^0C	57
E-2	Linear viscoelastic regime of N1 at 70^0C	57
E-3	Linear viscoelastic regime of N2-1 at 70^0C	58
E-4	Linear viscoelastic regime of N2-2 at 70^0C	58
E-5	Linear viscoelastic regime of N2-3 at 70^0C	59
E-6	Linear viscoelastic regime of N2-4 at 70^0C	59
E-7	Linear viscoelastic regime of N3-1 at 70^0C	60
E-8	Linear viscoelastic regime of N3-2 at 70^0C	60
E-9	Linear viscoelastic regime of N3-3 at 70^0C	61