PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE-LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES

Ms. Acharaporn Thuimthad

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 974-9651-47-2

I 21616589

Thesis Title:	Preparation and Characterization of Polypyrrole-Layered Silicate Nanocomposites
By:	Ms. Acharaporn Thuimthad
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Asst. Prof. Rathanawan Magaraphan

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)

Nantaya Yanumet.

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

(Dr. Manit Nithitanakul)

ABSTRACT

4572001063: POLYMER SCIENCE PROGRAM
Acharaporn Thuimthad: Preparation and Characterization of Polypyrrole-Layered Silicate Nanocomposites
Thesis Advisor: Assistant Professor Rathanawan Magaraphan, 94 pp. ISBN 974-9651-47-2
Keywords: Nanocomposites / Polypyrrole / Octadecylammonium Montmorillonite

Polypyrrole (PPy) was synthesized in the presence of octadecylammonium-montmorillonite (OC-MMT) 1-9 wt% using ferric chloride as an initiator. XRD results revealed that among these compositions, intercalated nanocomposites of OC-MMT and PPy were generated with a significant amount of expanded Na-MMT remaining in the mixture. TGA results showed that the PPy had much improved in thermal resistance with a higher degradation temperature and lower weight loss compared to pure PPy. By FTIR, it was revealed that the materials prepared were intercalated nanocomposites with both OC-MMT and unmodified Na-MMT. After doping PPyC3 with DBSA, XRD patterns showed that the doped one was the nanocomposites containing intercalated OC-MMT and exfoliated Na-MMT. It has better thermal resistance than undoped ones. The conductivity of the nanocomposites in ambient condition increased with OC-MMT content. Doping is less efficient to enhance conductivity in the presence of OC-MMT. Resistance and response time to CO_2, CH_4 and C_2H_4 increased with sample thickness. PPyC9 and DPPyC3 showed the lowest resistance to CO_2 and only PPyC9 to C_2H_4 while all samples except nDPPyC3 showed the lowest resistance to CH_4. From cross sensitivity, it was found that these samples are good sensors but not selective for these gases.

บทคัดย่อ

อัจฉราพร เทียมทัด: การเตรียมและการตรวจสอบลักษณะเฉพาะทางพอลิเมอร์ของนาโนคอมโพสิตระหว่างพอลิไพรอลและชั้นผลึกแร่ดิน (Preparation and Characterization of Polypyrrole-Layered Silicate Nanocomposites) อ. ที่ปรึกษา: ผศ. ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 94 หน้า ISBN 974-9651-47-2

นาโนคอมโพสิตระหว่างพอลิไพรอล และชั้นผลึกแร่ดินปรับสภาพอินทรีย์ 1-9 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีดำ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, TGA และ FTIR พบว่า นาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้เป็นชนิดอินเตอร์คาเลทที่มีชั้นผลึกแร่ดินที่เหลือจากการปรับสภาพอินทรีย์ที่มีการขยายชั้นของแร่ดินมากขึ้นปนอยู่ และพอลิไพรอลสามารถทนความร้อนได้ดีขึ้น โดยเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าและมีการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงน้อยกว่าเมื่อเทียบกับพอลิไพรอลบริสุทธิ์ หลังจากทำการเพิ่มประจุแก่นาโนคอมโพสิตที่มีชั้นผลึกแร่ดินปรับสภาพอินทรีย์ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแล้วพบว่า เป็นนาโนคอมโพสิตระหว่างชนิดอินเตอร์คาเลทของชั้นผลึกแร่ดินปรับสภาพอินทรีย์ และชนิดเอ็กซ์ไฟลิเอทของชั้นผลึกแร่ดินที่เหลือจากการปรับสภาพอินทรีย์ โดยสามารถทนความร้อนได้สูงกว่าชนิดอื่นๆ ปริมาณของชั้นผลึกแร่ดินมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของนาโนคอมโพสิตเพิ่มขึ้นและมีอิทธิพลต่อการนำไฟฟ้ามากกว่าการเพิ่มประจุ ค่าความต้านทานการนำไฟฟ้าและเวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทนและก๊าซเอทิลีนของแผ่นฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่ใช้เป็นตัวตรวจวัดก๊าซมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อแผ่นฟิล์มนาโนคอมโพสิตมีความหนาเพิ่มมากขึ้น โดยนาโนคอมโพสิตที่มีชั้นผลึกแร่ดินปรับสภาพอินทรีย์ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนาโนคอมโพสิตชนิดที่ทำการเพิ่มประจุให้ค่าความต้านทานการนำไฟฟ้าต่ำที่สุดต่อการตรวจวัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้นาโนคอมโพสิตที่มีชั้นผลึกแร่ดินปรับสภาพอินทรีย์ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ยังให้ค่าความต้านทานการนำไฟฟ้าต่ำที่สุดต่อการตรวจวัดก๊าซมีเทนอีกด้วย นาโนคอมโพสิตระหว่างพอลิไพรอลและชั้นผลึกแร่ดินปรับสภาพอินทรีย์ 1-9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนาโนคอมโพสิตชนิดที่มีการเพิ่มประจุให้ค่าความต้านทานการนำไฟฟ้าต่ำที่สุดในช่วงใกล้เคียงกัน สำหรับกรณีที่ใช้ตรวจวัดก๊าซเอทิลีน จากการทดลองพบว่า นาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้นี้สามารถใช้เป็นตัวตรวจวัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทน และก๊าซเอทิลีนได้ดี แต่ยังไม่สามารถตรวจวัดก๊าซได้อย่างเฉพาะเจาะจงเมื่อมีก๊าซเหล่านี้ผสมกันอยู่

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is deeply indebted to her advisor Assistant Professor Rathanawan Magaraphan who has been extremely supportive during her graduate study. The author received much advice from her advisor who taught her how to do research and gave valuable feedback to her research. Oceans of thanks go to Associate Professor Nantaya Yanumet and Dr. Manit Nithitanakul who sacrificed their time for being on her thesis committee and for taking the time to read this thesis. Without their unfailing support, this thesis would not have been possible.

Special thanks go to Ms. Jintana Chumnunmanoonthum, Ms. Pastra Somboonthanate, C. P. O. Poon Arjpru, and all of the Petroleum and Petrochemical College's staff for giving her valuable advice and teaching her how to operate the equipment for doing research. It is her luck to have lovely friends and lovely Ph.D. students who were always there when she needed help. The author had the most enjoyable time working with all of them. The author is also extremely grateful to the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University. This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium). Without this financial support, the author would never have an opportunity to study in one of the best colleges like here.

Lastly, the author's family has her deepest gratitude. Her parents never fail to unconditionally support her on all the decisions she has made in her life. Without their encouragement and their emotional and financial support, the author would never have the chance to pursue any studies.

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
	Abbreviations	xiii
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**BACKGROUND AND LITERATURE REVIEWS**	3
	2.1 Polypyrrole	
	2.2 Polymer-clay Nanocomposites	
III	**EXPERIMENTAL**	12
	3.1 Materials	12
	3.2 Experimental Equipment	12
	3.2.1 Fourier-Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)	12
	3.2.2 Wide-Angle-X-ray Diffractometer (WAXS)	13
	3.2.3 Thermogravemetric Analyzer (TGA)	13
	3.3.4 Keithey Electrometer Model 6510	13
	3.3 Experimental Methods	15
	3.3.1 Purification of Pyrrole	15
	3.3.2 Preparation of Organically Modified Montmorillonite	15

CHAPTER **PAGE**

3.3.3 Synthesis of Polypyrrole 16
3.3.4 Preparation of PPy/OC-MMT Nanocomposites 16
3.3.5 Preparation of DBSA-doped PPy/OC-MMT Nanocomposite 16

IV PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE-LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES 19
Abstract 19
Introduction 20
Experimental 22
Results and Discussion 25
Conclusions 32
Acknowledgements 33
References 33

V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS 52

REFERENCES 53

APPENDICES 57
Appendix A Characterization of organically modified MMT 57
Appendix B Response time to CO_2, CH_4, and C_2H_4 at room temperature for all of the sensor samples 60
Appendix C Resistance (at response time) to CO_2, CH_4, and C_2H_4 at room temperature for all of the sensor samples 62
Appendix D Response time to CO_2:CH_4 and CO_2:C_2H_4 at room temperature for all of the sensor

	samples	64
Appendix E	Resistance (at response time) to CO_2:CH_4 and CO_2:C_2H_4 at room temperature for all of the sensor samples	65
Appendix F	Calculation of cross sensitivity to CO_2:CH_4 and CO_2:C_2H_4 at room temperature for all of the sensor samples	66
Appendix G	Raw data of resistance vs. times obtained from the electrometer	69
Appendix H	Characterization of nDPPyC3	93

CURRICULUM VITAE 94

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER IV	
1	Compositions of PPy/OC-MMT nanocomposites.	36
2	The basal spacing of Na-MMT and OC-MMT.	36
3a	The value of DTGA, T_d at starting point, % moisture, and % residue of all the samples under N_2 atmosphere up to 650°C	37
3b	The value of DTGA, T_d at starting point, % moisture, and % residue of all the samples under O_2 atmosphere up to 650°C	37
4	Cross sensitivity ratio of CO_2 to CH_4 in the gas mixture of CO_2 and CH_4 at room temperature for all of the sensor samples	38
5	Cross sensitivity ratio of CO_2 to C_2H_4 in the gas mixture of CO_2 and C_2H_4 at room temperature for all of the sensor samples	39

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	The idealized structure of polypyrrole	3
2.2	The mechanism for chemical and electrochemical preparation of polypyrrole via radical cation formation	4
2.3	Montmorillonite clay structure	7
2.4	Schematic illustration of the three possible types of polymer-clay nanocomposites	7
	CHAPTER III	
3.1	Chemical structure of octadecylamine (a modifying agent)	12
3.2	Electrode of resistance chamber	14
3.3	Keilthey Electrometer (model 6510) for resistance measurement	14
3.4	A diagram of the preparation of organically modified montmorillonite	18
	CHAPTER IV	
1	FT-IR spectra of OC-MMT, PPy, DBSA, and PPy/OC-MMT nanocomposites at various wt% of OC-MMT	40
2	XRD patterns of pure PPy and PPy/OC-MMT nanocomposites at various wt% of OC-MMT	40
3a	TGA curves of pure PPy and PPy/OC-MMT nanocomposites at various wt% of OC-MMT under N_2 atmosphere	41
3b	TGA curves of pure PPy and PPy/OC-MMT nanocomposites at various wt% of OC-MMT under O_2 atmosphere	41
4	Resistance to CO_2 at room temperature at various times for pure PPy of 0.5mm thick	42
5	Resistance to CO_2 at room temperature at various times for pure PPyC3 of 0.5mm thick	42

6	Resistance versus wt% of OC-MMT in the nanocomposites (1mm thickness) under ambient air atmosphere measured after 60 seconds	43
7a	Effect of thickness on response time to CO_2 at room temperature for PPy and all of the nanocomposites	43
7b	Effect of thickness on response time to CH_4 at room temperature for PPy and all of the nanocomposites	44
7c	Effect of thickness on response time to C_2H_4 at room temperature for PPy and all of the nanocomposites	44
8a	Effect of thickness on resistance to CO_2 at response time (room temperature) for PPy and all of the nanocomposites	45
8b	Effect of thickness on resistance to CH_4 at response time (room temperature) for PPy and all of the nanocomposites	45
8c	Effect of thickness on resistance to C_2H_4 at response time (room temperature) for PPy and all of the nanocomposites	46
9a	Response time to CO_2, CH_4 and C_2H_4 at room temperature for DPPyC3 and nDPPyC3 of 0.5mm thick	46
9b	Resistance to CO_2, CH_4 and C_2H_4 at response time (room temperature) for DPPyC3 and nDPPyC3 of 0.5mm thick	47
10	Resistance to CO_2 at the gas pressure of 0.1, 0.2 and 0.3 bars for all samples of 0.5mm thick	47
11	Resistance to CH_4 at the gas pressure of 0.1, 0.2 and 0.3 bars for all samples of 0.5mm thick	48
12	Resistance to C_2H_4 at the gas pressure of 0.1, 0.2 and 0.3 bars for all samples of 0.5mm thick	48
13a	Response time to CO_2:CH_4 at the ratio of 1:1, 1:2 and 1:3 at room temperature for PPy and all of the nanocomposites	49
13b	Resistance to CO_2:CH_4 at the ratio of 1:1, 1:2 and 1:3 at response time (room temperature) for PPy and all of the nanocomposites	49
14a	Response time to CO_2:C_2H_4 at the ratio of 1:1, 1:2 and 1:3 at room temperature for PPy and all of the nanocomposites	50

14b Resistance to CO_2:C_2H_4 at the ratio of 1:1, 1:2 and 1:3 at response time (room temperature) for PPy and all of the nanocomposites 50

ABBREVIATIONS

DBSA	=	Dodecylbenzenesulfonic acid
DPPyC3	=	Dodecylbenzenesulfonic acid-doped polypyrrole with 3 wt% of octadecylamine modified montmorillonite (H^+/PhN = 0.5)
Eq	=	Equivalent
Meq	=	Milliequivalent
MMT	=	Montmorillonite
Na-MMT	=	Sodium montmorillonite
nDPPyC3	=	Dodecylbenzenesulfonic acid-doped polypyrrole with 3 weight% of octadecylamine modified montmorillonite (H^+/PhN = 1)
OC	=	Octadecylamine
OC-MMT	=	Octadecylamine modified montmorillonite
PPy	=	Polypyrrole
PPyC1	=	Polypyrrole with 1 wt% of octadecylamine modified montmorillonite
PPyC3	=	Polypyrrole with 3 wt% of octadecylamine modified montmorillonite
PPyC6	=	Polypyrrole with 6 wt% of octadecylamine modified Montmorillonite
PPyC9	=	Polypyrrole with 9 wt% of octadecylamine modified montmorillonite