

**ELECTROACTIVE POLYTHIOPHENE/POLYISOPRENE
ELASTOMER BLENDS**

Toemphong Puvanattvattana

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

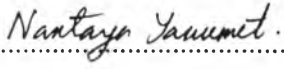
2005

ISBN 974-993-727-9


128.243082


Thesis Title: Electroactive Polythiophene/Polyisoprene Elastomer Blends
By: Toemphong Puvanattvattana
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat
Prof. Alexander M. Jamieson

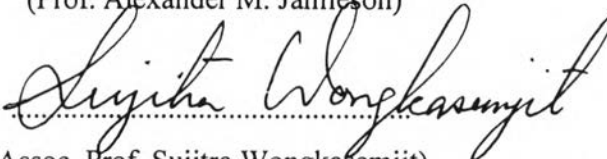
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.



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

Thesis Committee:


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


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


.....
(Assoc. Prof. Sujitra Wongkasemjit)


.....
(Asst. Prof. Pitt Supaphol)

ABSTRACT

4672032063: Polymer Science Program
 Toemphong Puvanattvattana: Electroactive Polythiophene/
 Polyisoprene Elastomer Blends.
 Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Prof. Alexander
 M. Jamieson 175 pp. ISBN 974-993-727-9

Keywords: Electrorheological properties/ Polyisoprene/ Polythiophene/
 Dynamic moduli

Poly(3-thiophene acetic acid) was synthesized via an oxidative polymerization and blended with polyisoprene rubber (PI). Electrorheological properties of pure polyisoprene and polythiophene/polyisoprene blends were investigated for the effects of electric field strength, crosslinking ratio, and particle concentration. Experiments were carried under the oscillatory shear mode and applied electric field strength varying from 0 to 2 kV/mm. The dynamic moduli, G' and G'' , of the pure polyisoprene depended on the crosslinking ratio and electric field strength; the storage modulus (G') increased but the loss modulus (G'') decreased with increasing crosslinking ratio. The storage modulus (G') and the loss modulus (G'') of the pure polyisoprene fluid exhibited no value change with increasing electric field strength. For PI with the crosslinking ratios of 2, 3, 5 and 7, the storage modulus sensitivity, $\frac{\Delta G'}{G'_0}$, increased with electric field strength and attained maximum values of 10%, 60%, 25%, and 30% at the electric field strength of 2 kV/mm, respectively. For the blends of undoped polythiophene and PI (Pth_U/PI_03), with the undoped particle concentrations of 5%, 10%, 20% and 30% vol., the dynamic moduli, G' and G'' of each blend were generally higher than those of pure crosslinked polyisoprenes (PI_03). Their storage modulus sensitivity, $\frac{\Delta G'}{G'_0}$, increased with electric field strength and attained a maximum value of 50%, 35%, 110% and 45% at the electric field strength of 2 kV/mm, respectively.

บทคัดย่อ

นายเดิมพงศ์ ภูวนารถวัฒนา : การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางรีโอโลยีของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไทโอฟีนและพอลิไอโซพรีนในสถานะของแข็งขึ้นรูปภายใต้การให้สนามไฟฟ้า (Electroactive Polythiophene/Polyisoprene Elastomer Blends) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ และ ศ.ดร. อเล็กซานเดอร์ เอ็ม เจมิชอัน 175 หน้า ISBN 974-993-727-9

พอลิไทโอฟีนอะซิดิกแอซิดถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบออกซิเดชันและผงพอลิเมอร์นี้ถูกมาผสมขึ้นรูปกับพอลิไอโซพรีนยางธรรมชาติ โดยทำการศึกษาผลของความเข้มของสนามไฟฟ้าตั้งแต่ 0 ถึง 2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตร, สัดส่วนของสารเชื่อมโยง และปริมาณของพอลิไทโอฟีนต่อสมบัติทางรีโอโลยีของทั้งพอลิไอโซพรีนบริสุทธิ์และพอลิเมอร์ผสมในการทดลองนี้เป็นทดลองโดยให้แรงเฉือนแบบกลับไปกลับมาและให้สนามไฟฟ้าตั้งแต่ 0 ถึง 2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตรกับสารตัวอย่างทั้งพอลิไอโซพรีนบริสุทธิ์และพอลิเมอร์ผสม จากการศึกษาพบว่าสมบัติทางรีโอโลยีของพอลิไอโซพรีนบริสุทธิ์ขึ้นกับสัดส่วนของสารเชื่อมโยงและความเข้มของสนามไฟฟ้า โดยค่าสโตเรจโมดูลัสเพิ่มขึ้นแต่ค่าลอสโมดูลัสลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนของสารเชื่อมโยง ค่าสโตเรจโมดูลัสและค่าลอสโมดูลัสของพอลิไอโซพรีนบริสุทธิ์ในรูปของเหลวที่ยังไม่มีสารเชื่อมโยงไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้า ค่าสโตเรจโมดูลัสของพอลิไอโซพรีนบริสุทธิ์เมื่อสัดส่วนของสารเชื่อมโยงเป็น 2, 3, 5, และ 7 เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มของสนามไฟฟ้า ความว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสโตเรจโมดูลัสภายใต้สนามไฟฟ้า 2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตรของพอลิไอโซพรีนบริสุทธิ์เมื่อมีสัดส่วนของสารเชื่อมโยงดังกล่าวเท่ากับ 10%, 60%, 25%, และ 30% ตามลำดับ สำหรับพอลิเมอร์ผสมจะใช้สัดส่วนของสารเชื่อมโยงพอลิไอโซพรีนเท่ากับ 3 และแปรผันค่าปริมาณของพอลิไทโอฟีนเป็น 5%, 10%, 20% และ 30% โดยปริมาตร พบว่าทั้งค่าสโตเรจโมดูลัสและลอสโมดูลัสสูงกว่าค่ามอดูลัสของพอลิไอโซพรีน บริสุทธิ์ที่มีสัดส่วนของสารเชื่อมโยงเท่ากับ 3 และความว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสโตเรจโมดูลัสภายใต้สนามไฟฟ้า 2 กิโลโวลต์ต่อมิลลิเมตรของพอลิเมอร์ผสมเท่ากับ 50%, 35%, 110% และ 45% ตามลำดับ

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium).

The author gratefully acknowledges Assoc. Prof. Anuvat Sirivat who is his advisor, for several enlightening suggestions, discussions, and problem solving throughout the course of his work. He would like to thank Prof. Alexander M. Jamieson for being an advisor.

He would like to express his sincere appreciation to Dr. Pitt Supaphol and Dr. Sujitra Wongkasemjit for being on his thesis committee.

Special thanks are due to Ms. Datchanee Chotpattananont, Ms. Piyanoot Hiamtup, Ms. Ladawan Ruangchuay and Ms. Siriluk Suksamranchit for their various suggestions and discussion on this work and the oral presentations.

He would like to thank The Petroleum and Petrochemical College's staffs for the instrumental analysis teachings.

Finally, he would like to take this opportunity to thank all his friends for their friendly helps and suggestions. He is also greatly indebted to his parents and his family for their support, love, and understanding.

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 SURVEY	3
2.1 Conductive Polymer	3
2.2 Conduction Mechanism	5
2.3 Concept of Doping	8
2.4 Polythiophene	11
2.5 Polyisoprene	14
2.6 Polythiophene Synthesis and Derivatives	15
2.7 Doping of Polythiophene	18
2.8 Applications of Polythiophene	19
2.9 Electrically Conductive Polymer Composite	21
2.10 Actuators	24
III EXPERIMENTAL	25
3.1 Materials and Instruments	25
3.2 Experimental Methods	26

CHAPTER	PAGE
IV ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE/POLYISOPRENE ELASTOMER BLENDS	33
4.1 Abstract	33
4.2 Introduction	34
4.3 Experimental	36
4.4 Results and Discussion	41
4.5 Conclusions	49
4.6 Acknowledgements	50
4.7 References	51
V ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE/POLYISOPRENE SUSPENSIONS	63
5.1 Abstract	63
5.2 Introduction	63
5.3 Experimental	67
5.4 Results and Discussion	71
5.5 Conclusions	79
5.6 Acknowledgements	79
5.7 References	80
VI CONCLUSIONS	93
REFERENCES	95
APPENDICES	99
Appendix A FT-IR Spectrum of Undoped and Doped Poly(3-thiophene acetic acid)	99

CHAPTER	PAGE
Appendix B UV-Visible Spectrum of Undoped and Doped Poly(3-thiophene acetic acid)	101
Appendix C The TGA Thermogram of Undoped and Doped Polythiophene, Crosslinking Polyisoprene(PI_03), and Polythiophene/Polyisoprene Blends (Pth_U/PI_03)	103
Appendix D Determination of Particle Sizes of Undoped and Doped Poly(3-thiophene acetic acid)	106
Appendix E Calculation of Doping Level From EDX	111
Appendix F Determination of the Correction Factor (K)	112
Appendix G Conductivity Measurement	116
Appendix H The Differential Scanning Calorimeter Thermogram of Undoped and P3TAA, Crosslinked Polyisoprene (PI_03) and Polythiophene/Polyisoprene Blends (Pth_U/PI_03)	121
Appendix I Scanning Electron Micrograph of undoped PTAA, Doped PTAA and Polythiophene/Polyisoprene Blends (Pth_U/PI_03)	123
Appendix J Determination of the Crosslink Density	125
Appendix K Electrorheological Properties Measurement of Pure Polyisoprene	129
Appendix L Electrorheological Properties Measurement of Polythiophene/Polyisoprene Blends	145
Appendix M Electrorheological Properties Measurement of Polythiophene/Polyisoprene Suspensions	159
CURRICULUM VITAE	175

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	The dopant and maximum doping levels is applicable for specific conductive polymers	9
2.2	Illustration of the variation of properties obtainable in 3-substituted polythiophene with different substituents	13
CHAPTER IV		
4.1	The crosslink density of pure polyisoprene	53
4.2	Induction time and recovery time of pure polyisoprene systems and polythiophene/polyisoprene blends	53
CHAPTER V		
5.1	Appropriate stain (%) in the linear viscoelastic regime of each system	82
5.2	Properties of P3TAA particles	82
5.3	Induction time and recovery times at 27°C of doped and undoped polythiophene/polyisoprene suspensions	83

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Schematic diagrams of conjugated polymers in their neutral forms.	4
2.2	Schematic diagrams of p-conjugation in the poly(acetylene).	4
2.3	Schematic diagram of the band structure of metals, semiconductors, and insulators.	6
2.4	Schematic diagram of soliton of polyacetylene, and polaron, bipolaron of poly(thiophene).	7
2.5	Schematic structure of polythiophene.	12
2.6	Regiospecific polymerization of 3-undecylbithiophene.	13
2.7	p-Type doping of polythiophene.	14
2.8	Schematic structure of polyisoprene.	15
CHAPTER III		
3.1	Synthesis route of poly(3-thiophene acetic acid).	27
CHAPTER IV		
4.1	The morphology of polythiophene and polythiophene/polyisoprene blends.	54
4.2	Storage and loss moduli of polyisoprene system at various crosslinking ratios vs. frequency, strain 1%, 27°C, at electric field strengths 0 and 2 kV/mm.	55
4.3	Storage modulus responses of the polyisoprenes at various crosslinking ratios vs. electric field strength, and at frequency 1.0 rad/s.	56

FIGURE	PAGE
4.4 Storage modulus responses vs. crosslinking density at 27°C, various frequencies at electric field strength of 1 and 2 kV/mm.	57
4.5 Comparison of the storage and the loss moduli of polyisoprene and polythiophene/polyisoprene blends (Pth_U/PI_03) at various particle concentrations (5,10, 20, and 30%vol.), strain 1%, 27°C, and at electric field strengths of 0 and 2 kV/mm.	58
4.6 Storage modulus responses ($\Delta G'$) of the polythiophene/polyisoprene blends (Pth_U/PI_03) at various particle concentrations vs. electric field strength, at frequency 1.0 rad/s, strain 1%, and at 27°C.	59
4.7 Storage modulus responses ($\Delta G'$) of the polythiophene/polyisoprene blends as functions of particle volume fraction, 27°C, and at electric field strength of 1 and 2 kV/mm.	60
4.8 Current (I) vs. the applied electric field strength (E) of the polyisoprene system and polythiophene/polyisoprene blends system at various polythiophene particle concentration, and at 27°C.	61
4.9 Temporal response of storage moduli G' of PI_03 and Pth_U20/PI_03 systems at various electric field strength (1 and 2 kV/mm).	62

FIGURE	PAGE
CHAPTER V	
5.1 The morphology of HClO ₄ doped polythiophene at various doping ratios.	84
5.2 Storage and loss moduli of 5vol.% polythiophene/polyisoprene suspensions (5Pth/PI) at various doping ratios vs. frequency.	85
5.3 Storage modulus ($\Delta G'$) and loss modulus responses ($\Delta G''$) of 5vol.% polythiophene/polyisoprene suspension (5Pth/PI) at various doping ratios vs. electric field strength.	86
5.4 Storage modulus ($\Delta G'$) and loss modulus responses ($\Delta G''$) of doped polythiophene/polyisoprene suspensions as functions of doping level.	87
5.5 Storage and loss modulus of HClO ₄ highly doped polythiophene/polyisoprene suspensions (Pth_200:1/PI) at various particle concentrations vs. frequency.	88
5.6 Storage modulus ($\Delta G'$) and loss modulus responses ($\Delta G''$) of HClO ₄ highly doped polythiophene/polyisoprene suspensions (Pth_200:1/PI) at various particle concentrations vs. electric field strength.	89
5.7 Storage modulus ($\Delta G'$) and loss modulus responses ($\Delta G''$) of HClO ₄ highly doped polythiophene/polyisoprene suspensions as functions of particle concentration.	90
5.8 The scaling exponents n' and n'' vs. electric field strength of HClO ₄ doped polythiophene/polyisoprene suspensions.	91
5.9 Temporal response of storage modulus polythiophene/polyisoprene suspensions (20Pth_200:1/PI) at various electric field strengths and at various doping ratio and particle concentration.	92