EFFECTIVENESS OF ELASTOMER MATRIX TYPE ON ELECTROMECHANICAL RESPONSE OF CONDUCTIVE POLYPYRROLE/ELASTOMER BLENDS

Piyalarp Ludeelerd

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
2006

ISBN 974-993-798-8

Thesis Title:	Electroactive of Pure elastomers, and Polypyrrole/ elastomer Blends.
By:	Piyalarp Ludeelerd
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)

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

.....
(Asst. Prof. Ratana Rujiravanit)

490372

ABSTRACT

4772018063: Polymer Science Program
Piyalarp Ludeelerd: Electroactive of Pure elastomers, and Polypyrrole/ elastomer Blends.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Anuvat Sirivat and Prof. Alexander M. Jamieson 151 pp. ISBN 974-993-798-8
Keywords: Electroactive polymer/ Poly(pyrrole)/ Elastomer/ Dynamic moduli/ Electrorheological properties

Electrorheological properties of prestine elastomers and polypyrrole/ elastomer blends were investigated to identify the most suitable elastomer to be used for electroactive actuator applications. Seven types of elastomer: poly acrylate copolymers (AR70, AR71, AR72, and SAR), poly(dimethyl siloxane) (PDMS), poly (styrene butadiene) (SBR), and poly(styrene isoprene styrene) (SIS) were chosen as the candidate dielectric elastomers. Experiments were carried under the oscillatory shear mode and with applied electric filed strength varying from 0 to 2 kV/mm. For pure elastomers, the dynamic modulus, G' response varied by 7 oreder of magnitude depending on the type of elastomer and electric field strength; the storage modulus (G') increased monotonically with increasing electric field. The storage modulus sensitivity, $\Delta G'/G'_0$, increased with electric field strength and attained maximum values of 97.15 % for SBR, 148.82 % for SAR, 232.64% for AR70, 12.78 %, for PDMS, 69.47% for AR71, 54.38% for AR72, and 10.00 % for SIS at the electric field strength of 2 kV/mm. There appear to be correlations between the elastomer storage modulus sensitivity and G'_0 and/or electrical conductivity. For the undoped polypyrrole/elastomer blends with the particle concentrations of 1, 2, 3, 4 and 5 vol%, the storage modulus response increased linearly with concentration in the absence of electric field but nonlinearly with electric field on, possibly due to the obstruction of the matrix dipole interaction at small concentration and the non unifrom polypyrrole particle dispersion in the matrix.

บทคัดย่อ

ปิยะลาภ ฤดีเลิศ : ผลกระทบจากชนิดของยางที่ส่งผลถึงการตอบสนองเชิงกลภายใต้สนามไฟฟ้าของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลีไพโรลและยางในสภาพของแข็ง (Electroactive of Pure elastomers, and Polypyrrole/ elastomer Blends) อ. ที่ปรึกษา รศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ และ ศ. ดร. อเล็กเซนเดอร์ เอ็ม เจมิซัน 151 หน้า ISBN 974-993-798-8

ยางที่มีสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้าถูกใช้สำหรับเป็น ส่วนเคลื่อนไหวจากการที่มันมีการยืดตัวสูงที่ความเข้มกระแสไฟฟ้ามากในรายงานนี้ สมบัติของรีโอโลจีของยางหลายชนิด และโพลีเมอร์ ผสมถูกทดสอบเพื่อที่จะหาว่ายางชนิดใดที่จะมีความเหมาะสมมากที่สุดที่จะนำไปใช้เป็นส่วนเคลื่อนไหวต่อไปเราสนใจศึกษายาง 7 ชนิดนั้นก็คือ พวกโพลีอะคลีเลตนั้นมี 4 เกรด (AR70, AR71, AR72, และ SAR) โพลีไดเม็ดทิ้วไซล็อกเซน (PDMS), โพลีสไตรลีนบิวตะไดอีน (SBR) และโพลีสไตรลีน ไอโซพรีน สไตรลีน (SIS) ใช้เป็นตัวอย่างในการทดลอง การทดลองดำเนินการโดยให้แรงเฉือนกลับไปกลับมาและให้สนามไฟฟ้า ตั้งแต่ 0 ถึง 2 กิโลโวลล์ต่อมิลลิเมตรกับสารตัวอย่างทั้งยางบริสุทธิ์ และ พอลิเมอร์ผสม จากการศึกษาพบว่า สมบัติทางรีโอโลจีของพอลีเมอร์บริสุทธิ์ขึ้นอยู่กับ สมบัติเฉพาะตัวของโพลีเมอร์แต่ละชนิด และ ความเข้มสนามไฟฟ้าจากค่าสตอเรจ และ ลอสมอดูลัสเพิ่มขึ้น แปรผันตรงกับความเข้มของสนามไฟฟ้าโดยจะมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 2 กิโลโวลล์ต่อมิลลิมิตเตอร์ ยางโพลีอะคลีเลต ชนิด AR70 จะมีค่าความว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสตอเรจมอดูรัสมากที่สุด เท่ากับ 232.64 เปอร์เซนต์ จากการทดลองที่ผ่านมาสามารถ พิสูตรได้ว่าค่าที่ได้นั้นเกี่ยวข้องกับสูตรโครงสร้าง และค่าความแข็งเกร่งของยางอะคลีเลต

สำหรับ โพลีเมอร์ผสมระหว่าง โพลีไพโรลกับโพลีอะคลีเลต AR70 นั้น ถูกกำหนดให้มีความเข้มข้นของผงโพลีไพโรลเท่ากับ 1, 2, 3, 4 และ 5 เปอร์เซนต์ ค่าความตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสตอเรจมอดูรัสของโพลีเมอร์ผสมนั้นเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงไปในทางเดียวกันกับความเข้มข้นของผงไพโรลในขณะที่ไม่ได้ใช่กระแสไฟฟ้า แต่เมื่อได้ใส่กระแสไฟฟ้าแล้วความสัมพันธุ์ที่ได้จะไม่เป็นเส้นตรง เนื่องจากความไม่สม่ำเสมอของผงโพลีไพโรล และ ผงโพลีไพโรลที่มีความเข้มข้นน้อยนั้นไปขัดขวางกันการเกิดไดโพล ของยางอะคลีเลต

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express sincere gratitude to my advisors Assoc. Prof. Anuvat Sirivat for their assistances. He has provided the very useful guidance throughout this research. This thesis work is partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT Consortium)

The author would like to thank the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University where the author have gained the invaluable knowledge in the Polymer Science program and the author greatly appreciates all professors, lecturers and staffs who have tendered knowledge and technical support during her stay in this college.

He would like to express his sincere appreciation to Asst. Prof. Pitt Supaphol and Asst. Prof. Ratana Rujiravanit for being on his committee and to thank due to Ms. Ladawan Ruandchuay, Ms Piyanoot Hiumtup and his excellence friends Mr. Ruksapong Kunanuruksapong for their various suggestions and discussion on this work and the oral presentations.

Finally he special thanks to the Dow Chemicals (Thailand) co.ltd, and Zeon polymix co.ltd for supplying the valuable samples rubber and to my family for their love, understanding, constant encouragement, and financial support during studying and thesis work.

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	4
	2.3 Ppy Synthesis	7
	2.4 Concept of Doping	8
	2.5 Polymer Actuator	9
	2.6 Acrylic Elastomer (ACM)	12
	2.7 Styrenics	14
	2.8 Silicones (Polysiloxanes)	16
	2.9 Polypyrrole Synthesis	17
	2.10 Doping Ppy	19
	2.11 Actuator or Artificial Muscle	20
	2.12 Ppy Composites	24
III	**EXPERIMENTAL**	27
	3.1 Materials and Instruments	27
	3.1.1 Materials	27

CHAPTER		PAGE
	3.1.2 Instrument	27
	3.2 Experiment Methods	28
	3.2.1 Preparation of Poly(pyrrole) Ppy	28
	3.2.2 Characterization Method	29
IV	**EFFECTIVENESS OF THE ELASTOMER MATRIX TYPE ON ELECTROMEACHANICAL CONDUCTIVE POLYPYRROLE/ELASTOMER BLENDS**	33
	4.1 Abstract	33
	4.2 Introduction	34
	4.3 Experimental Part	35
	4.4 Results and Discussion	38
	4.5 Conclusions	44
	4.6 Acknowledgements	44
	4.7 Reference	44
V	**CONCLUSIONS**	54
	REFERENCES	55
	APPENDICES	60
	Appendix A Identification of Characteristic FT-IR Spectrum of Undoped and Doped Poly(Pyrrole)	60
	Appendix B Identification of Characteristic Peaks of Undoped and Doped Poly(Pyrrole) from UV-Visible Spectroscopy	62
	Appendix C Determination of Particle Sizes of Undoped and Doped Polypyrrole	64
	Appendix D Density Measurement	67

CHAPTER **PAGE**

Appendix E Identification Thermal Property of Undoped, doped Ppy and Pure Elastomer. 69

Appendix F Specification of the elastomer matrices 72

Appendix G Determination of the Correction Factor (K) 76

Appendix H Conductivity Measurement 80

Appendix I Identification of Crystallinity of Undoped and Doped Ppy 96

Appendix J Scanning Electron Micrograph of Undoped Ppy, Doped Ppy and Polypyrrole/ Polyacylate rubber Blends (Ppy_U/AR70) 98

Appendix K Electrorheological Properties Measurement of Pure Elastomer Matrix 102

Appendix L Electrorheological Properties Measurement of Polymer Blends between Ppy and AR70 at Various ratio of Ppy 129

CURRICULUM VITAE 151

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER IV	
4.1	Rheology properties of various matrices	46
4.2	Rheology properties of various particle concentrations.	47
4.3	Induction time and recovery time of pure polyacrylate (AR70) polypyrrole/ polyacrylate (AR70) elastomer blends.	48

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	Schematic diagram of conjugated polymers in their neutral forms	3
2.2	Schematic diagram of the band structure of metals, semiconductors, and insulators (E_g is the energy gap between the valence band (VB) and the conduction band (CB)).	5
2.3	Schematic diagram of soliton of polyacetylene, and polaron, bipolaron of poly(thiophene).	6
2.4	Polymeric system with actuator properties	10
2.5	A bimorph based on the conducting polymer polyaniline (PAni)	11
2.6	Dielectric elastomer actuator unit.	12
2.7	Electroactive respond of Acrylic Elastomer	12
2.8	Structural Formula of a Chlorine-Containing ACM.	13
2.9	The monomer for Acrylic Elastomer.	13
2.10	Structures of three common styrenic block copolymer TPEs a) poly(styrene butadiene styrene, SBS), b) poly (styrene isoprene styrene, SIS) and c) poly (styrene rthylene/butylene styrene, SEBS).	14
2.11	Polydimethylsiloxane synthesis.	16
	CHAPTER III	
3.1	Flow chart of polypyrrole chemical polymerization	28

FIGURE **PAGE**

CHAPTER IV

4.1 The morphology of polypyrrole and polypyrrole/polyacylate blends a) synthesized polypyrrole at magnification of 7,500; b) synthesized doped polypyrrole at magnification of 1,500, AR70;1_un c) AR70;3_un and d) AR70;5_un at magnification of 350. 49

4.2 Effect of matrices on: storage modulus sensitivity ($\Delta G'/G'_0$) vs. electric fields strength: 0 to 2 KV/mm at frequency 1 rad/s, strain 1%(except PDMS strain = 700%), and at 27 ^{0}C. 50

4.3 Sensitivity vs. G'_0, strain 1.0%(except PDMS was tested at 700%), frequency 1.0 rad/s, and 27 °C at: (a) solid line, 2 kV; (b) dash line, 1 kV. 51

4.4 Sensitivity vs. conductivity, strain 1.0% (except PDMS was tested at 700%), frequency 1.0 rad/s, and 27°C at: (a) solid line, 2 kV; (b) dash line, 1 kV. 51

4.5 Frequency sweep test of polymer blend between Ppy and AR70 at 4% v/v of Ppy (AR70:4_un), strain 1%, 27^0 C, gap 0.295 mm at various electric field strengths. 52

4.6 Sensitivity of the polymer blends between AR70 and Ppy (G' and $\Delta G'_{2kV}/G'_0$), versus Ppy various concentrations at 27°C, frequency 1 rad/s. 52

4.7 Temporal response of storage modulus (G') of AR70 matrix at electric field strength of 1 and 2 KV/mm, frequency 1.0 rad/s, strain 0.1%, and at 27 ^{0}C. 53

4.8 Temporal response of storage modulus (G') of polymer blend between AR70 and undoped Ppy 4% v/v (AR71:4_un) at electric field strength of 1 and 2 KV/mm, frequency 1.0 rad/s, strain 1.0%, and at 27 ^{0}C. 53