การสังเคราะห์โคปพอลิพิโรลฟิล์มโดยเอซีพลาสมาพอลิเมอไรเซชัน

นางสาวกันยา ตปนียากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551

SYNTHESIS OF DOPED POLYPYRROLE FILM BY AC PLASMA POLYMERIZATION

Mrs. Kanya Tapaneeyakorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2008

Thesis Title	SYNTHESIS OF DOPED POLYPYRROLE FILM BY AC PLASMA POLYMERIZATION
By	Miss. Kanya Tapaneeyakorn
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Assistant Professor Boonchoat Paosawatyanyong, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.... Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hannongbua, Dr.rer.nat.)

THESIS COMMITTEE

.... Chairman
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.... Thesis Advisor
(Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin, Ph.D.)

.... Thesis Co-advisor
(Assistant Professor Boonchoat Paosawatyanyong, Ph.D.)

.... Examiner
(Assistant Professor Warinthorn Chavasiri, Ph.D.)

.... Examiner
(Assistant Professor Voravee P. Hoven, Ph.D.)

กันยา ตปนียากร: การสังเคราะห์โดปพอลิพิโรลฟิล์มโดยเอซีพลาสมาพอลิเมอไรเซชัน (SYNTHESIS OF DOPED POLYPYRROLE FILM BY AC PLASMA POLYMERIZATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร.วรวรรณ พันธุมนาวิน : อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร.บุญโชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง; 99 หน้า

งานวิจัยนี้ได้ออกแบบและสร้างระบบเอซีพลาสมาขึ้นเพื่อใช้ในการสังเคราะห์พอลิพิโรลฟิล์มโดยเอซีพลาสมาพอลิเมอไรเซชัน โดยตัวแปรที่ศึกษาในการเกิดพลาสมาพลิเมอไรเซชันคือความต่างศักย์และเวลาในการสังเคราะห์ในช่วง 800-1500 โวลต์ และ 30-90 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรี การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างฟิล์มพอลิพิโรลด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี พบว่าพอลิพิโรลฟิล์มที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีหมู่ฟังก์ชันสอดคล้องกับสารที่ได้จากการสังเคราะห์ทางเคมี ผลของยูวีวิสซิเบิลสเปกโทรสโกปีแสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่ได้มีระบบคอนจูเกตที่สั้นลงเมื่อใช้ความต่างศักย์และเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิคสแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคปีพบว่าผิวฟิล์มมีลักษณะเรียบสม่ำเสมอที่ความต่างศักย์ต่ำกว่า 1100 โวลต์ นอกจากนี้เมื่อความต่างศักย์สูงกว่า 1100 โวลต์ จะพบเม็ดเล็กๆ บนพื้นผิวฟิล์ม ผลจากเทคนิคเอนเนอร์จีดิสเพอร์สีฟ พบว่าอัตราส่วนอะตอมระหว่างคาร์บอนต่อไนโตรเจนอยู่ในช่วง 4/1 ถึง 5/1 เมื่อเทียบกับพอลิพิโรลในอุดมคติซึ่งมีค่า 4/1 อัตราส่วนอะตอมระหว่างคาร์บอนต่อไนโตรเจนของพลาสมาพอลิพิโรลฟิล์มค่อนข้างสูงกว่าพอลิพิโรลในอุดมคติ สิ่งนี้สอดคล้องกับความน่าจะเป็นไปได้ที่จะเกิดการแตกของพันธะระหว่างคาร์บอนกับไนโตรเจนและคาร์บอนกับคาร์บอนของวงพิโรลในระหว่างเกิดพลาสมาพอลิเมอไรเซชัน การวัดค่าการนำไฟฟ้าแสดงให้เห็นว่าฟิล์มพอลิพิโรลที่ยังไม่โด๊ป (3.4×10^{-8} ถึง 67.2×10^{-8} ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร) จะมีค่าสูงกว่าการสังเคราะห์พอลิพิโรลด้วยวิธีทางเคมีและวิธีเคมีไฟฟ้า เมื่อเปรียบเทียบค่าการนำไฟฟ้าของพอลิพิโรลฟิล์มที่โด๊ปภายใน พบว่าพอลิพิโรลฟิล์มที่โด๊ปภายนอกจะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงกว่า อย่างไรก็ตามค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุที่โด๊ปภายนอกจะลดลงอย่างรวดเร็วจนมีค่าใกล้เคียงกับตอนที่ยังไม่ได้ด๊ปภายในเวลาสั้น (5 ชั่วโมง) ส่วนการโด๊ปแบบภายในค่าการนำไฟฟ้าจะมีค่าคงที่เมื่อเวลาผ่านไป (นานกว่า 120 ชั่วโมง)

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต..........................

ปีการศึกษา 2551 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาหลัก..........................

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..........................

4872218223: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS : CONDUCTIVE POLYMER / POLYPYRROLE / *IN SITU* DOPED / AC PLASMA POLYMERIZATION

KANYA TAPANEEYAKORN: SYNTHESIS OF DOPED POLYPYRROLE FILM BY AC PLASMA POLYMERIZATION. THESIS ADVISOR: ASST. PROF. WORAWAN BHANTHUMNAVIN, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: ASST. PROF. BOONCHOAT PAOSAWATYANYONG, Ph.D., 99 pp

This research designed and assembled an AC plasma system for the synthesis of polypyrrole films by AC plasma polymerization. Plasma polymerization parameters studied were voltage and reaction time in the range of 800-1500 V and 30-90 minutes, respectively. Polypyrrole films were characterized by various spectrophotometric methods. Infrared analyses showed absorption frequencies of important functional groups similar to observed in the case of chemically-synthesized materials. UV-Vis spectra of fabricated polypyrrole films suggested that the conjugative systems were decreased as increased the AC voltage and reaction time. Surface analysis by Scanning Electron Microscopy revealed a smooth surface at the voltage less than 1100 V. In addition, when the voltage is higher than 1100 V, there are grains appearing in it. Results from Energy-dispersive x-ray spectroscopy analysis were suggestive of the atomic ratio of carbon to nitrogen (C/N) of these films in the range of 4/1 to 5/1, comparing to the ideal C/N of polypyrrole at 4/1. The C/N ratio of plasma-polymerized polypyrrole films is somewhat higher than the ideal polypyrrole. This is in good agreement with a possibility of partial cleavage of a C-N and a C-C bond in the pyrrole rings during plasma polymerization. Electrical conductive measurements revealed that the undoped polypyrrole films exhibit higher conductivity (67.2×10^{-8} to 3.4×10^{-8} S/cm) than polypyrrole typically prepared from chemical and electrochemical methods. Compared to *in situ* doped polypyrrole films, the conductivities of polypyrrole films synthesized by *ex situ* doped were higher. However, it drastically decreased and reached undoped values in a short time (5 hours) whereas the conductivity of the one synthesized by *in situ* doped method could sustained for a long period of time (more than 120 hours).

Field of study Petrochemistry and polymer science Student's signature ....

Academic year 2008 Advisor's signature ....

Co-advisor's signature ....

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere appreciation and gratitude to my advisor, Assistant Professor Dr. Worawan Bhanthumnavin, and my co-advisor, Assistant Professor Dr. Boonchoat Paosawatyanyong for supporting me both in science and life, and encouraging me throughout the course of my study. I am sincerely grateful to the members of the thesis committee, Professor Dr. Pattarapan Prasassarakich, Assistant Professor Dr. Warinthorn Chavasiri, and Assistant Professor Dr. Voravee P. Hoven for their helpful comments, and suggestions.

I am grateful to Associate Professor Dr. Sanong Ekgasit, and Miss Duangta Tongsakul for ATR-FTIR facility, and Assistant Professor Dr. Oravan Sanguanruang for giving me the opportunity to use the solid-state UV-Vis spectrophotometer.

My thanks go to Dr. Dusit Ngamrungroj and Miss Kanchaya Honglertkongsakul and Plasma lab members for the invaluable guidance, comments, and suggestions during my thesis work.

Another gratitude is given to Mr. Anusorn Adirekkittikun of Naretlohasupply Ltd. and Mr. Hunsa Boonhao for suggestion in construction of AC reactor.

Finally, I would like to express my deepest appreciation to my family, and all my friends for their entire care, love, patience and encouragement.

CONTENTS

Page

Page

Page

LIST OF TABLES

Table Page

LIST OF FIGURES

Figure Page

Figure Page

LIST OF ABBREVIATIONS

sccm	: Standard Cubic Centimeters per Minute
DC	: Direct Current
AC	: Alternating Current
W	: watt
S	: siemen
μm	: micrometer
min	: minute
mL	: milliliter
cm	: centimeter
nm	: nanometer
mm	: millimeter
m	: meter
V	: voltage
A	: ampere
I	: current
MHz	: Mega Hertz
ATR-FTIR	: Attenuated total reflection-Fourier transform infrared
UV	: Ultraviolet
SEM	: Scanning electron microscope
EDS	: Energy-dispersive x-ray spectroscopy
OES	: Optical emission spectroscopy
E_g	: band gap
VB	: valence band
CB	: conduction band
R	: resistance
eV	: electron volt

LIST OF SYMBOLS

σ	: conductivity
ρ	: resistivity
Ω	: ohms
λ	: wavelength
I	: intensity
A	: transition probability
g	: statistical weight
E	: Energy level
L	: length
w	: width
n	: negative
p	: positive
°C	: degree celsius