POLYDIPHENYLAMINE/ZEOLITE Y COMPOSITES AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY RESPONSE TOWARD HALOGENATED HYDROCARBONS

Tharaporn Permpool

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2014

Thesis Title:	Polydiphenylamine/Zeolite Y Composites and Electrical Conductivity Response toward Halogenated Hydrocarbons
By:	Tharaporn Permpool
Program:	Polymer Science
Thesis Advisor:	Prof. Anuvat Sirivat
	Dr. Darunee Aussawasathien

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

....
(Asst. Prof. Pomthong Malakul) (Prof. Anuvat Sirivat)

....
(Dr. Darunee Aussawasathien) (Asst. Prof. Kitipat Siemanond)

.....
(Asst. Prof. Walaiporn Prissanaroon-Ouajai)

ABSTRACT

5392003063: Polymer Science Program
Tharaporn Permpool: Polydiphenylamine/Zeolite Y Composites and Electrical Conductivity Response toward Halogenated Hydrocarbons.
Thesis Advisors: Prof. Anuvat Sirivat. and Dr. Darunee Aussawasathien 173 pp.
Keywords: Conductive polymer/ Electrical conductivity/ Polydiphenylamine/ Zeolite Y/ Halogenated hydrocarbon/ Dealumination process/ Emulsion polymerization/ Surfactant/ Nanostructure/ Sensor array/ Discriminant analysis

Composites of polydiphenylamine (D-PDPA) and zeolite Y with H^+ as the cation (YH) was fabricated to be used as a sensing material towards halogenated solvents which are toxic towards human and environment and have been widely used as solvents in various industries. The electrical conductivity and sensitivity of the composites towards the solvents was higher than the pristine PDPA by about 1 order of magnitude. The composite possessed maximum electrical conductivity sensitivity values towards dichloromethane, but they did not respond to hexane. Generally, the sensitivity of the composites increased with increasing zeolite content and vapor concentration. In order to enhance the sensing properties of the composites, PDPA was synthesized in nanoscale (nPDPA) by emulsion polymerization and YH was modified by the dealumination process (DYH) to increase the silicon and alumina ratios. The composite of nPDPA and DYH showed a higher sensitivity when exposed to the solvents than the pristine nPDPA and zeolite. The interactions between the composite and hydrocarbon vapors were investigated by FT-IR spectroscopy and UV-Vis spectrophotometry. Statistic discriminant analysis confirmed that the response patterns of the composite toward each chemical solvent could be distinguished among non polar and low polar solvents, but not high polar solvents.

บทคัดย่อ

ธราภรณ์ เพิ่มพูล : ศึกษาความสามารถในการนำไฟฟ้าและการตอบสนองต่อฮาโลจีเนตไฮโดรคาร์บอนของสารผสมระหว่างพอลิไดฟีนิลเอมีนกับซีโอไลต์วาย (Polydiphenylamine/Zeolite Y composites and Electrical Conductivity Response toward Halogenated Hydrocarbons) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ และ ดร. ดรุณี อัศวเสถียร 173 หน้า

วัสดุผสมระหว่างพอลิไดฟีนิลเอมีน (D-PDPA) และซีโอไลต์วายที่มีไฮโดรเจนเป็นประจุบวก (YH) ถูกสังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้เป็นวัสดุตรวจจับไอระเหยของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนระเหยง่ายที่มีคลอรีนในโมเลกุล ซึ่งมักใช้เป็นตัวทำละลายในโรงงานอุตสาหกรรม ไอระเหยของสารเหล่านี้มีความเป็นพิษซึ่งส่งผลกระทบต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม จากการทดลองพบว่า วัสดุผสมสามารถตอบสนองต่อไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด แต่ไม่ตอบสนองต่อเฮกเซน และค่าการตอบสนองทางไฟฟ้าของวัสดุผสมมีค่ามากกว่าค่าของ D-PDPA ถึง 10 เท่า ยิ่งไปกว่านั้นยังสามารถเพิ่มค่าการตอบสนองทางไฟฟ้าต่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ได้โดยการสังเคราะห์ D-PDPA ขนาดอนุภาคนาโนและเพิ่มอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนและอะลูมินา ผ่านกระบวนการกำจัดอะลูมินาออก (dealumination process) (DYH) ซึ่งพบว่า วัสดุผสมระหว่าง D-PDPA ขนาดอนุภาคนาโน (nPDPA) และ DYH ให้ค่าการตอบสนองทางไฟฟ้าต่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนสูงกว่า nPDPA และ DYH ปฏิกิริยาระหว่างวัสดุผสมและสารประกอบไฮโดรคาร์บอนถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR สเปคโตรสโคปี และ UV-VIS สเปคโตรโฟโตเมทรี การวิเคราะห์การจำแนกกลุ่มทางสถิติยืนยันว่า วัสดุผสมสามารถตอบสนองต่อไอระเหยของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในหมู่ที่ไม่ขั้วและมีขั้วต่ำได้ดีกว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในหมู่ที่มีขั้วสูง

ACKNOWLEDGEMENTS

Appreciation is expressed to those who have made contributions to this dissertation. First the author gratefully acknowledges her advisors, Prof. Anuvat Sirivat from The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for giving her invaluable knowledge, meaningful guidance and encouragement all along the way.

I gratefully acknowledge all faculty members and staffs at The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for their knowledge and assistance. Moreover I would like to give special thanks to all members in my research group and all of my friends for their kind assistance, continual encouragement and wonderful friendship.

Asst. Prof. Pomthong Malakul, Prof. Anuvat Sirivat, Dr. Darunee Aussawasathien, Asst. Prof. Kitipat Siemanond, and Asst. Prof. Walaiporn Prissanaroon-Ouajai are further acknowledged for being my dissertation committees, making valuable comments and suggestions.

I wish to express deep gratitude to my family for their unconditioned love, understanding and very supportive during all these years spent for my Ph.D. study.

Finally, I am grateful for the partial support received from The Petroleum and Petrochemical College; The Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology; The Conductive and Electroactive Polymers Research Unit of Chulalongkorn University; The Thailand Research Fund (TRF); The Royal Thai Government Budget; The 90th Anniversary of Chulalongkorn University Fund (Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund; and a doctoral scholarship received from The Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) (TGIST-01-54-011). This work would not be carried out successfully without all financial supports.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

FIGURE **PAGE**

CHAPTER VI

FIGURE **PAGE**