

**CHEMICAL OXIDATION POLYMERIZATION AND
CHARACTERIZATION OF POLY ORTHO-ANISIDINE**

Kiattipong Khamngoen

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,
and Case Western Reserve University

2014

I 28370429

Thesis Title: Chemical oxidation polymerization and characterization of poly ortho-anisidine
By: Kiattipong Khamngoen
Program: Polymer Science
Thesis Advisor: Prof. Anuvat Sirivat

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



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

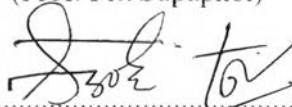
Thesis Committee:



.....
(Prof. Anuvat Sirivat)



.....
(Prof. Pitt Supaphol)



.....
(Asst. Prof. Wanchai Lerdwijitjarud)

ABSTRACT

5572006063: Polymer Science Program

Kiattipong Khamngoen: Chemical oxidation polymerization and characterization of poly ortho-anisidine nanoparticles

Thesis Advisor: Prof. Anuvat Sirivat 52 pp.

Keywords: Poly *o*-anisidine/ Conductive polymer/ Chemical oxidation polymerization/ Nanoparticle

Poly *o*-anisidine (POA) is a conductive polymer that can conduct electrons by a π -conjugated system. POA is a derivative of polyaniline, however, it still exhibits low electrical conductivity. This work is focused on the improvement of electrical conductivity of POA by synthesizing POA in nanoparticle forms using an anion as dopant. POA nanoparticles were obtained by chemical oxidation polymerization using an ammonium persulfate as an oxidant and a sodium dodecyl sulfate (SDS) as a surfactant template for controlling size and shape of POA. The properties of the POA nanoparticles were characterized by fourier transform infrared spectroscopy, ultraviolet-visible absorption spectroscopy, thermal gravimetric analyzer, and scanning electron microscopy. The POA nanoparticles shapes were nano-fibers with diameter varying diameter from 63 to 129 nm depending on the polymerization temperature, polymerization time, and SDS concentration. The electrical conductivity obtained varied from 0.022 to 198 S/cm, a variation of 4 orders of magnitude, depending on the POA nanoparticle size. The smallest POA nanoparticle size provided the highest electrical conductivity because of the larger surface area. Thus, this work show the higher electrical conductivity of the synthesized nano-fiber shape of POA which have not previously been reported elsewhere.

บทคัดย่อ

เกียรติพงษ์ คำเงิน : การสังเคราะห์อนุภาคนาโน และการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงลักษณะของ พอลิ ออร์โธ เอนิซิดีน ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบ ออกซิเดชันพอลิเมอร์ไรเซชันทางเคมี (Chemical oxidation polymerization and characterization of poly ortho-anisidine nanoparticles) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์ 52 หน้า

พอลิ ออร์โธ เอนิซิดีน เป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ พอลิอะนิลีน ที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำ โดยในงานวิจัยนี้ ต้องการที่จะพัฒนาความสามารถในการนำไฟฟ้าของ พอลิ ออร์โธ เอนิซิดีน ด้วยการสังเคราะห์ให้มีขนาดอนุภาคนาโน และโดป เพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าบนโครงสร้างด้วยไอออนประจุลบ โดยใช้ โซเดียมโคเดคซิลซัลเฟต เป็นสารลดแรงตึงผิว และแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต เป็นตัวออกซิไดซ์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยพอลิเมอร์ที่ได้ นั้น จะถูกนำไปวิเคราะห์ทางโครงสร้าง และการนำไฟฟ้าโดย เครื่องวัดการดูดกลืนแสง, ฟลูออโรเมตริกสเปกโตรสโกปี, เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน, และกล้องจุลทรรศน์แบบส่งกราด ซึ่งการวิเคราะห์ พบว่า พอลิ ออร์โธ เอนิซิดีน มีลักษณะเป็นเส้นใยขนาดนาโน มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 63-129 นาโนเมตร และมีค่าการนำไฟฟ้าอยู่ในช่วง 0.022 ถึง 198 ซีเมนต์ต่อเซนติเมตร โดยขนาดอนุภาคและค่าการนำไฟฟ้านั้น ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ, เวลา, และปริมาณความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการสังเคราะห์ จากงานวิจัยนี้ พบว่า ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นของ พอลิ ออร์โธ เอนิซิดีน นั้น เป็นผลมาจากขนาดอนุภาคที่เล็กลง และมีลักษณะเป็นใยเชื่อมโยงกัน

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to acknowledge the financial supports from the Conductive and Electroactive Polymer Research Unit of Chulalongkorn University, the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand, the Petroleum and Petrochemical College, the Thailand Research Fund (TRF-RTA), and the Royal Thai Government.

I would like to thank all faculties who have offered valuable knowledge, especially, Prof. Dr. Anuvat Sirivat who is my advisor with offering several enlightening suggestions, discussions and problem solving direction entirely the course of his work. I would like to thank Prof. Dr. Pitt Supaphol and Asst. Dr. Wanchai Lerdwijitjarud for kindly being on my thesis committee.

Special thanks for all CEAP group members for their various helpful discussions and suggestions on this work:

Finally, I really would like to thank with sincerest appreciation for my parents and family for the love, understanding, and encouragement, for friends of me for suggestions, helping and cheering.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
Abbreviations	xi
List of Symbols	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II LITERATURE REVIEW	2
2.1 Conductive Polymer	2
2.2 Oxidation Polymerization	3
2.3 Poly <i>o</i> -anisidine Synthesis and Application	4
2.4 Synthesis of Poly <i>o</i> -anisidine Nanoparticles	10
III EXPERIMENTAL	15
3.1 Materials	15
3.2 Experimental	15
3.3 Characterization	15
3.3.1 Fourier Transforms Infrared Spectrometer	15
3.3.2 Ultraviolet-visible Spectrophotometer	16
3.3.3 Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	16
3.3.4 Scanning Electron Microscope	16
3.3.5 Thermogravimetric Analyzer	16

CHAPTER	PAGE
3.3.6 Tensiometer	16
3.3.7 Two-point Probe Meter	16
IV CHEMICAL OXIDATION POLYMERIZATION AND CHARACTERIZATION OF POLY ORTHO-ANISIDINE	
4.1 Abstract	18
4.2 Introduction	19
4.3 Materials and Methods	20
4.4 Results and Discussion	22
4.5 Conclusions	26
4.6 Acknowledgements	26
4.7 References	34
V CONCLUSIONS	38
REFERENCES	39
APPENDICES	44
Appendix A Synthesis of Poly <i>o</i> -anisidine	44
Appendix B Surface Tension Measurement	45
Appendix C FTIR Spectra of Poly <i>o</i> -anisidine	46
Appendix D UV-VIS Spectra of Poly <i>o</i> -anisidine	49
Appendix E ¹ H NMR Spectrum of Poly <i>o</i> -anisidine	50
Appendix F TGA of Poly <i>o</i> -anisidine	52
Appendix G SEM Photographs and Electrical Conductivity	53
Appendix H Reproductivity of Poly <i>o</i> -anisidine in Condition of 48 hrs, 3 °C, and 8 mole ratio of SDS: <i>o</i> -anisidinemonomer	56
CURRICULUM VITAE	60

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Some Conjugated Conducting Polymers	3
CHAPTER IV		
4.1	Comparison of Particle Size, Particle Shape and Electrical Conductivity of POA Obtained under Various Synthesis Conditions	33

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Chemical Structure of (a) Polyaniline and (b) Poly <i>o</i> -anisidine	4
2.2	Scheme of Homo Polymerization of Poly <i>o</i> -anisidine	5
2.3	Scanning Electron Micrograph of POA Coating Synthesized on LCS Substrate	6
2.4	SEM (a) and TEM (b) Images of Poly <i>o</i> -anisidine Synthesized by a Hydrothermal Reaction	8
2.5	Transmission Electron Microphotograph (TEM) of Poly- <i>o</i> -anisidine Sn(IV)phosphate Composite	11
2.6	TEM Images of P(An-co- <i>o</i> -As)/PSS/MWNTs. The Red Line Indicates the Thickness of the Polymer Shells Assembled on MWNTs	12
2.7	SEM Micrographs of CoFe ₂ O ₄ (a), POA (b) and POA/CoFe ₂ O ₄ Nanocomposite (c)	12
2.8	SEM Images of the Polymers Synthesized in the Presence of CSA: (A) PANI and (B) POA	13
2.9	SEM Micrographs of POMA Doped with (A) pTSA, (B) HCl, (C) MSA, and (D) Undoped POMA	14
2.10	SEM images of poly(N-ethylaniline): (A) PNETA/TA and (B) PNETA/TA/AA	14
CHAPTER IV		
4.1	FTIR Spectra of POA: (a) Dedoped POA; (b) SDS; and (c) Doped POA.	27
4.2	Chemical Structure of Quinoniod (a) Benzenoid and (b) Ring of POA.	27
4.3	UV-VIS Spectra of POA.	28
4.4	Thermogram of POA.	28

FIGURE	PAGE
4.5 Proposed Polymerization Mechanism of POA: (a) OA as Monomer is Oxidized by APS to a Cation Radical; (b) OA Cation Radicals Form Dimers that Subsequently get Deprotonated; and (c) POA Polymer is Doped and Dodecyl Sulfate Ion Acts as Counter ion	29
4.6 Morphology of POA Nanoparticles Prepared Using Various Synthesis Temperature: (a) 3 °C and (b) 25 °C	30
4.7 Morphology of POA Nanoparticles Prepared Using Various Synthesis Time: (a) 18h; (b) 48h; and (c) 72h	30
4.8 Morphology of POA Nanoparticles Prepared Using Various SDS Mole Ratios: (a) 0.12; (b) 4.00; (c) 8.00; and (d) 12.00	31
4.9 Electrical Conductivity and Fiber Diameter of Poly <i>o</i> -anisidine at Various Mole Ratios of SDS: <i>o</i> -anisidine Monomer	32

ABBREVIATIONS

e ⁻	Electrons
DC	Direct current
POA	Poly <i>o</i> -anisidine
PANI	Poly aniline
SDS	Sodium dodecyl sulfate
CT	Charge transfer
LSC	Low carbon steel
UV-vis	Ultraviolet-visible spectrophotometer
FT-IR.	Fourier transforms infrared spectrometer
H-NMR	Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy
PC	Polycarbonate
ECP	Electrochemical polymerization
CNT	Carbon nanotubes
SEM	Scanning electron microscope
TEM	Transmission electron microscope
TGA	Thermo gravimetric analyzer
RH	Relative humidity
MWNTs	Multiwall carbon nanotubes
APS	Ammonium persulfate

LIST OF SYMBOLS

σ	specific conductivity (S/cm.)
ρ	specific resistivity (Ω .cm.)
R_s	sheet resistivity (Ω)
I	applied current (A)
K	geometric correction factor
V	voltage drop (V)
t	film thickness (cm.)
ρ_{ref}	known specific resistivity (Ω .cm.)