

丙烯酸與甲基丙烯酸共聚物-金屬錯合體的介電性質探討

曾正裕 喬緒明

東海大學化學工程研究所

摘要

聚合物-金屬錯合體由於具有優良的電性質，因而能有效的應用在電子工業上，其中包括二次電池、微感器..等。因此已引起了不少學者的注意。而本研究主要是用聚丙烯酸及聚甲基丙烯酸與兩者的共聚物，與不同含量的銅離子形成錯合體之後，去探討其介電性質的變化。結果顯示和銅形成錯合體之後，會增加其介電係數和介電損失。

關鍵字: 聚丙烯酸、高分子-金屬錯合體、介電常數、介電損失

一、簡介

高分子-金屬錯合體是由官能性高分子與金屬離子所組成，而由於這樣的組合使得在性質上產生了複合的效果，兼具有有機高分子優良的物理性質及金屬官能基的特殊官能性。而因其高分子-金屬錯合體具有的電性質[Al-Kafaji and Al-Khayat,1989; Biswas and Moitra,1989]、熱穩定性[Majumdar and Biswas,1991; Biswas and Mukherjee,1989]和機械性質[Kayukawa, Sakamoto and Yano,1982]及一些工業上的應用[Hsu and Sheibley,1982]，使得在近二十幾年已成爲最受矚目的研究領域之一。而本實驗利用聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸及其共聚物和銅離子形成錯合體後，去探討介電性質在不同測試條件(溫度、頻率)下的變化。

二、實驗

2.1 實驗材料

氧化銅粉末(Copper(II) oxide,powder),林純藥工業株式會社製，N,N-Dimethyl Formamide 美國 Fisher chemical 公司代理,其純度 $\geq 99.5\%$ ，甲基丙烯酸(Methacrylic acid) Lancaster 代理,純度 99%,丙烯酸(Acrylic acid) ,ECHO Chemical 生產，過硫酸鉀(Potassium Peroxosulfate),昭和化學株式會社製。

2.2 實驗方法

丙烯酸及甲基丙烯酸經由減壓蒸餾去除抑制劑後，利用溶液(50 wt%的水和 50 wt%的 N,N-Dimethyl Formamide)聚合的方法在 70°C 的溫度下進行聚合反應，而兩種單體的共聚物是依重量比爲 75/25、50/50 及 25/75 下在相同的聚合條件下進行聚合。

反應後所得的聚合物再分別加入當量莫耳濃度的 10、20、30、40% 氧化銅粉末，於 90°C 的溫度下進行反應，反應後可得高分子-金屬錯合體。將這些聚合體和錯合體(在 70°C 利用抽真空去除溶劑)經由鎖頻放大儀去測量其介電係數及介電損失，並改變頻率的範圍(100~1000Hz)和溫度範圍(35~120 °C)。

三、結果與討論

在一聚合體中，若加入適當的交聯劑後，會使得聚合體主幹間的作用力增加，因而導致聚合體鏈較為剛硬且不易移動。聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸與依不同重量比例合成的共聚物和銅離子形成錯合體後，會有類似交聯的現象發生。而此交聯主要是靠著銅離子和相鄰聚合體產生了離子鍵結力所致。其結構如圖 1 所示，

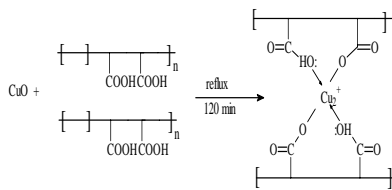


圖 1 聚丙烯酸與銅離子所形成的錯合物

圖 2 則為 DSC 測量之玻璃轉移溫度(Tg)隨組成變化的圖形。由圖可得知，聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸的玻璃轉變溫度分別為 97°C 及 8°C，而不同重量比例的共聚物則是落於兩者之間，顯示此共聚物為

Random copolymer。有趣的是共聚物的 Tg 差異性遠小於組成所顯示者。其中重量 50% 的聚丙烯酸共

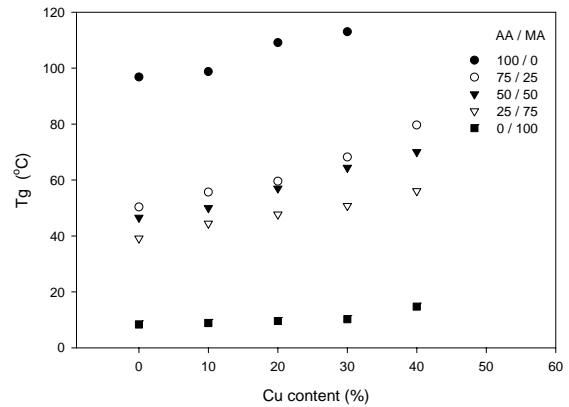


圖 2. 聚合物與添加不同銅含量形成的錯合體其玻璃轉移溫度隨銅含量的變化

聚物為 46°C，75% 的聚丙烯酸共聚物為 50°C，75% 的聚丙烯酸共聚物則為 39°C。若由 Fox 方程式預測，則其值應分別為 53°C，82°C 以及 26°C。

另一方面，當銅離子植入聚合體中後，由於聚合體鏈間的作用力增加，而使得玻璃轉變溫度會有上昇的現象，且增加的程度隨著銅離子數目的增加而有增快的趨勢。由圖中可看出，銅離子植入後對聚甲基丙烯酸鏈間的作用力的影響，遠小於對聚丙烯酸的影響。在銅離子加入量達 40% 莫耳當量後，前者僅提高 6.37°C，而後者則增加了 19.2 °C。而這最主要的原因可能為主鏈上多了一個側基(即甲基)，會使得聚合物主鏈間的距離推得比較開，因而使得主鏈間的作用力遠比聚丙烯酸和共聚物還

要低而銅離子也不易形成完整的錯合交聯結構。

3.1 銅離子對介電係數和介電損失的影響

圖 3 和圖 4 是在 35°C 的時候，聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、以及兩者依不同重量比例所合成的共聚物，分別和不同銅含量所形成的錯合體之後，其介電係數和介電損失的變化情形。由圖形可看出，聚甲基丙烯酸的介電係數和介電損失比其它的聚合物還高，而聚丙烯酸則是最低的。這除了是因為其本身偶極矩大小的影響外，可能是因為在 35°C 的時候，已超過了聚甲基丙烯酸本身的玻璃轉移溫度 (8°C)，使得分子的移動性較不受約束，偶極矩也較易順從電場的方向排列，所以介電係數會比較高。此舉雖然增加介電強度，但同時也增加了能量

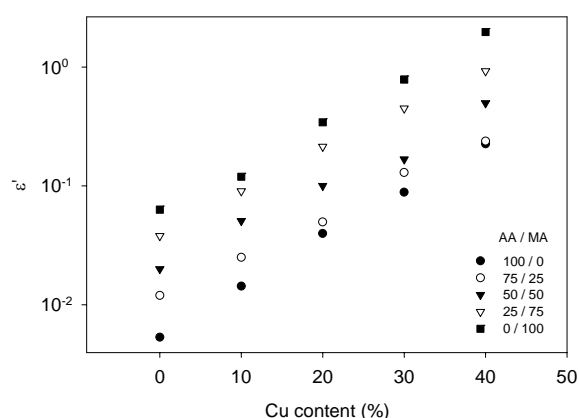


圖 3. 聚合物與添加不同銅含量的錯合體在 0.5v,500Hz,35°C 下的介電係數

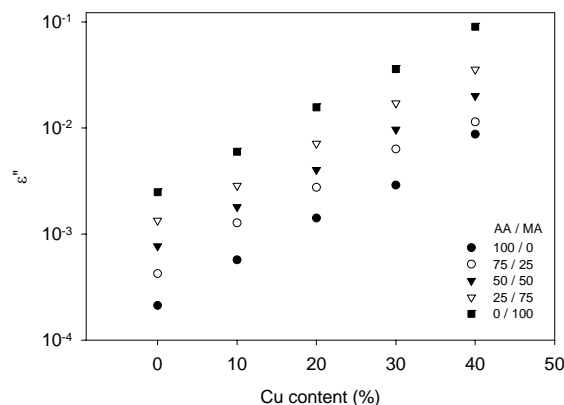


圖 4. 聚合物與添加不同銅含量的錯合體在 0.5v,500Hz,35°C 下的介電損失

的損耗，而造成介電損失的上升。對於不同重量比例的共聚物而言，其介電係數和介電損失則是落於聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸之間。

另外由圖中可得知，當聚合物和銅離子形成錯合物後，其介電係數和介電損失會有上昇的趨勢，且隨著銅離子的含量增加而增加。這是因為銅離子和聚合物形成錯合物後，會使得分子正負電荷的中心不重合現象增加，而使得分子較易產生極化的現象，而造成介電係數的增加。同時由於銅離子加入聚合物之後，會使得分子間形成交聯的現象，因而使得分子間的作用力增加。也由於分子間的作用力增加，相對的也使得偶極矩在運動時所受的阻力也跟著增加，所以會造成介電損失的上昇。比較有趣的是在不含銅離子的系統中，介電係數與介電損失

幾乎與樹脂組成成份成正比。而在添加大量的銅離子形成交聯之後其介電性質則向聚丙烯酸靠近，這可能是由於交聯的效果會巨幅限制分子的可移動性，當然另一個可能性則為銅離子主要交聯於聚丙烯酸之羧基上，此點尚有待進一步証實。

3.2 溫度對介電係數的影響

由圖 5 的圖形可看出，就聚丙烯酸和不同重量比例的共聚物而言，在固定頻率(500Hz)及振幅(0.5volt)的條件下，其介電係數會隨著溫度的上昇而增加，且當溫度達至玻璃轉移點時，介電係數會突增而導至曲線會有一轉折點出現，但圖中的聚甲基丙烯酸因為玻璃轉變溫度較低而觀察不到有此現象發生。這個突增的現象是因為對一聚合物置入

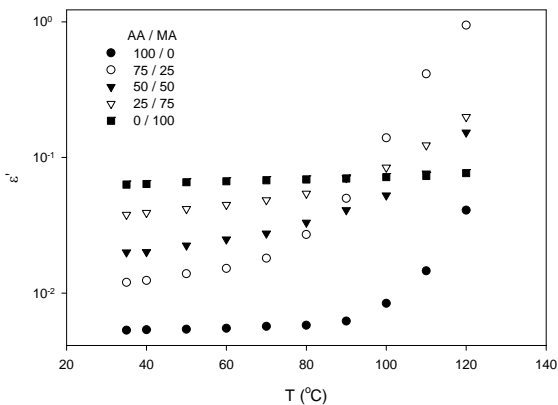


圖 5.聚合物的介電係數在 0.5v,500Hz 下隨著溫度的變化圖形

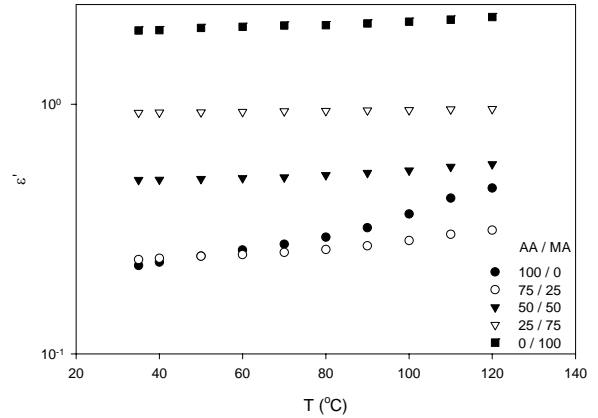


圖 6.聚合物與添加 40%銅含量的錯合體其介電係數在 0.5v,500Hz 下隨著溫度的變化圖形

一固定電場強度的環境下，當處於低於玻璃轉變的溫度以下時，此時的分子鏈因其移動性受到限制且自由體積較小，造成了偶極矩較不易順從電場的方向排列，而導至較低的介電係數。而隨著溫度的增加，使得聚合體分子鏈運動的能量增加，因而使得分子鏈間的距離增加，聚合體內的自由體積亦隨之增加，而當溫度達至玻璃轉變點時，分子鏈的運動程度更大且自由體積也達到一臨界值，此時的偶極矩也較易隨著電場的方向排列而不易受到限制，因此導致介電係數會有快速增加的現象發生。另外由聚甲基丙烯酸的情形，也表示當溫度高於玻璃轉移溫度時，對介電性質的影響會變小。

溫度對聚合物和 40%銅含量所形成的錯合體的介電係數的影響則如圖 6 所示，隨著溫度的增加，其介電係數的變化並不會很大，甚至達至玻璃轉移點時，介電係數也不會有急遽增加的現象。而這可能是因為銅離子的存在會使得分子間的作用力增加，降低了溫度對分子鏈的移動性的影響，因此聚合物在超過本身的玻璃轉移溫度時，介電係數與溫度的相關性會隨著銅離子的添加而減小。而高溫時無銅聚合物的介電值甚且高於含銅者比較圖 5 與圖 6 則進一步顯示此一交聯結構的熱穩定性。

3.3 頻率對介電係數的影響

圖 7 為聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸與不同重量比例的共聚物，在 35°C 與 0.5 伏電場下介電係數隨電場頻率的變化情形。由圖形觀察到，整體來看，所

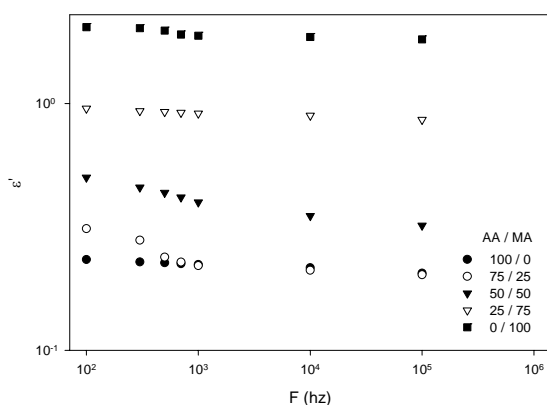


圖 7. 聚合物的介電係數隨著頻率的變化圖形
(0.5v, 35°C)

有聚合物的介電係數會隨著頻率的增加會隨之略為減小，曲線的趨勢會出現向下移動的傾向。此乃是因為介電係數主要是測量偶極矩排列程度的指標，因此當一物質處在電場頻率較低時，會有較多的時間讓偶極矩去配合電場排列。相對的，若換成是處在高頻率的情形下，偶極矩的順向極化便無法在一定的時間內完成。所以在低頻時介電係數會比較高，而隨著頻率的增加介電係數會隨之下降。而至於與銅所形成的錯合體，由圖 8 可看出，添加

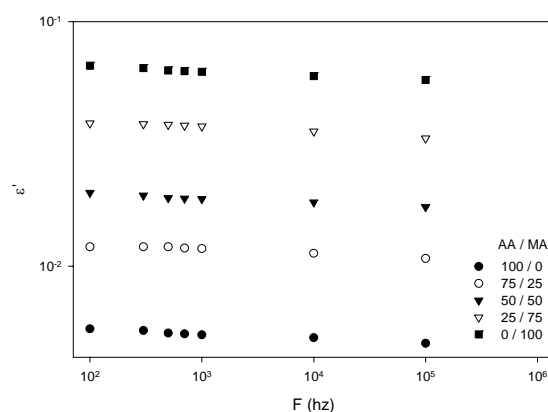


圖 8. 聚合物與添加 40%銅含量的錯合體其介電係數隨著頻率的變化圖形 (0.5v, 35°C)

40%銅含量所形成的錯合體其介電係數也會隨著頻率的增加而減少。而此一減少行為似較無銅時更為明顯。顯然是因為銅離子所扮演的交聯角色大幅度的降低了分子的移動性。

3.4 溫度對介電損失的影響

圖 9 為聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸及不同重量比例的共聚物，在頻率為 500Hz 及振幅為 0.5v 下，其介電損耗隨著溫度變化的圖形。而觀察這個圖形可發現，所有的聚合物的介電損失，都會隨著溫度的上昇而增加，而且當溫度達到聚合物和錯合體的玻璃轉移溫度時，介電損失會有明顯的突增的現象會像介電係數一樣有一明顯的轉折區段。而這最主要的原因為，介電損失是與偶極矩在運動時，所造成能量的損失有關。所以當溫度繼續增加至玻璃轉移點以上時，聚合物的分子鏈段運動和偶極矩隨著電場的排列更不受到限制。圖 10 則為聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸及不同重量比例的共聚物及分別與 40%銅離子形成的錯合體，在頻率為 500Hz 及振幅為 0.5v 下，其介電損耗隨著溫度變化的圖形。與圖 6 所示的介電係數不同的是在此圖中，介電損失均會隨溫度而改變，而玻璃轉移點的影響也相當清楚，這應是表示雖然經由銅離子的交聯作用，分子不易隨電場變化移動因而使介電係數的變化減小，然而由於橡膠化所造成粘度的大幅增加，仍使得介電損失會大幅的上昇。

3.5 頻率對介電損失的影響

圖 11 為所有的聚合物在不同電場頻率下介電損失的變化情形。從圖中的圖形可發現，對所有聚

合物的介電損失在 100hz~500hz 的頻率範圍內，曲線會隨著頻率的增加而有下降的趨勢，而在 500hz~10000hz 範圍內，介電損失的下降會有減緩的情形，然而當超過 10000 hz 後，介電損失卻會有微增的現象發生。這主要是由於在低頻時，長距離鏈段上的偶極矩會有較多的時間去順應電場的變化去做同步的旋轉。然而頻率的增加，會縮短了讓偶極矩去順應電場的變化時間，因此隨著電場頻率的增加，偶極矩會愈來愈不及順著電場的方向排列，而且也會造成偶極矩愈來愈僵硬，故使得介電損失的大小會隨頻率的增加而減少，而且在高頻時會有減緩的現象出現，而在 500hz 時，則約略為其轉折點。因此其他所有的實驗中皆選用 500hz 為我們的測試條件。而至於在較高頻時介電損失會有微增的情形，這可能是長鏈段上的官能基排列所造成的。至於與 40%銅離子形成的錯合體後可由圖 12 得知，其介電損失隨著頻率的變化和聚合物有相同的現象。即在 100hz~500hz 的範圍內，介電損失會隨著頻率的增加而下降，而在 500hz~10000hz 範圍內，介電損失的下降會減緩且在較高頻(大於 10000 hz)時會有微增的情形。

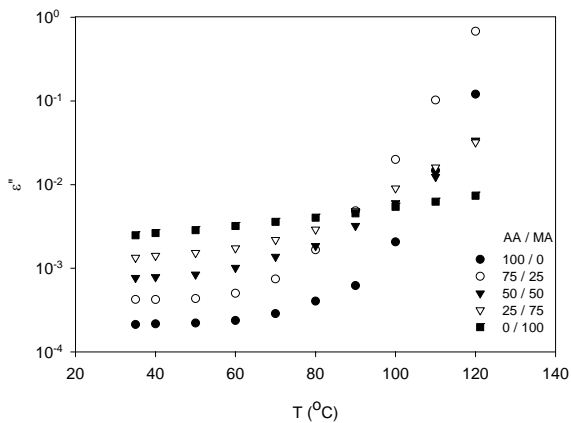


圖 9.聚合物的介電損失隨著溫度的
變化圖形(0.5v,500Hz)

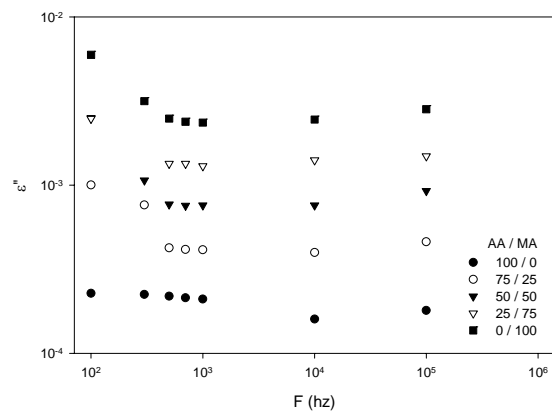


圖 11.聚合物的介電損失隨著頻率的變化圖形
(0.5v,35°C)

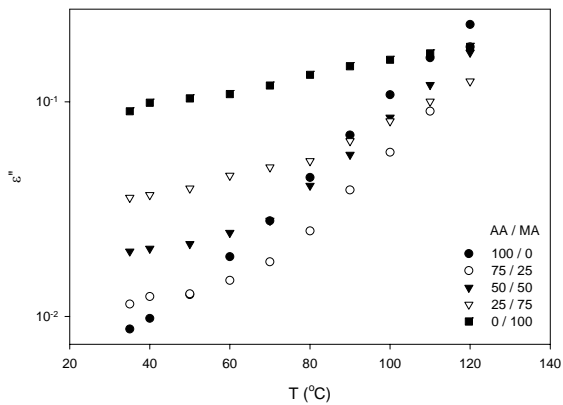


圖 10.聚合物與添加 40%銅含量的錯合體
其介電損失隨著溫度的變化圖形
(0.5v,500Hz)

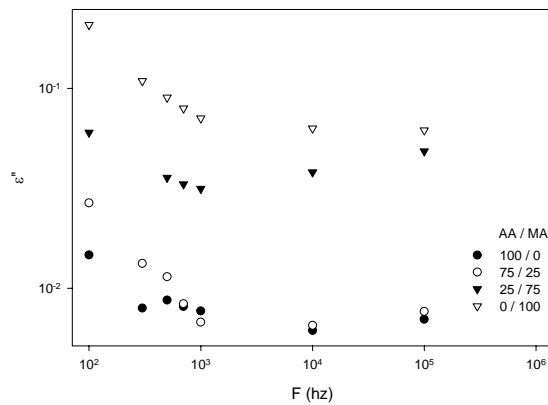


圖 12.聚合物與添加 40%銅含量的錯合體
其介電損失隨著頻率的變化圖形
(0.5v,35°C)

四、結論

我們探討聚丙烯酸與聚甲基丙烯酸中添入銅離子形成錯合物後的介電性質變化，結果發現：所有的聚合物與銅離子形成錯合體之後，會使得介電係數及介電損失都有明顯的增加。

隨著溫度的增加，介電係數及介電損失會有明顯的增加。而且此趨勢在溫度高於 T_g 後會更加明顯，更高的溫度則會降低其相依性。

當頻率增加時，介電係數及介電損失會隨之下降。一般而言，在 500Hz 時其變化形態會出現轉折，而這也正是分子運動所需之特性時間範圍。

五.參考資料

- 1.Al-Khayat, B.H. and Al-Kafaji , J.K., British Polymer Journal, 21, 369-373 (1989)
- 2.Biswas, M. and Moitra, S., Journal of Applied Polymer, 38, 1243-1252 (1989)
- 3.Majumdar, A. and Biswas, M., Polymer Bulletin 26, 151-157 (1991)
- 4.Biswas, M. and Mukherjee, A., Journal of Applied Polymer, 56, 501-508 (1989)
- 5.Abe, Y., Kayukawa, S., Sakamoto, R. and Yano, S., Colloid & Polymer Science, 260, 319-325 (1982)
- 6.Hsu , L.C. and Sheibley, D.W., Journal of the Electrochemistry Society., 129, 251 (1982)

- 7.El-Sayed, Hegazy, A. ,Ahmed, Dessouki, M. ,Naeem, El-Sawy, M. and Mahmoud, A., Abd, El-Ghaffar., Journal of Polymer Science: Part A:Polymer chemistry, 31, 527 (1993)

Dielectric Properties of the Acrylic Acid - Methacrylic Acid Copolymer – Metal Complexes

Jeng-Yu Tzeng and Shu-Min Chiao

**Department of Chemical Engineering
Tung-Hai University**

ABSTRACT

Polymer-metal complexes are interesting due to their potential uses in the micro electronic industries, which include the rechargeable batteries, micro-sensors, etc.. In this work, we investigated the dielectric properties of the Cu-complexes prepared with polyacrylic acid, polymethacrylic acid and their copolymer. Results show that the dielectric constant and dielectric loss are significantly increased in the presence of metal ion.

Key words: polymethacrylic acid , Polymer-metal complexes , dielectric constant , dielectric loss