

記錄 編號	6267
狀態	NC094FJU00065021
助教 查核	
索書 號	
學校 名稱	輔仁大學
系所 名稱	化學系
舊系 所名 稱	
學號	493336185
研究 生 (中)	謝嘉鴻
研究 生 (英)	Hsieh Chia-Hung
論文 名稱 (中)	聚苯胺-DBSA／聚壓克力酸摻合材料之製備與其物理性質研究
論文 名稱 (英)	Study of preparation and physical properties of polyaniline-DBSA/polyacrylic acid (PANI-DBSA/PAA) blends
其他 題名	
指導 教授 (中)	李選能
指導 教授 (英)	Lee Sung-Nung
校內 全文 開放 日期	不公開

校外全文開放日期	不公開
全文不開放理由	
電子全文送交國圖.	同意
國圖全文開放日期.	2008.07.06
檔案說明	電子全文
電子全文	01
學位類別	碩士
畢業學年度	94
出版年	
語文別	中文
關鍵字(中)	高介電常數 奈米粒子 臨界微胞濃度 界面活性劑
關鍵字(英)	high dielectric constant nano-composite critical micelle concentration surfatant
摘要(中)	<p>Polyaniline-Dodecylbenzenesulfonic acid/ Polyacrylic acid (PANI -DBSA /PAA)摻合材料為本研究主要探討的複合材料。本實驗室過去的研究發現，此複合材料擁有非常高的介電常數，對於發展高介電有機物質為基材製作積體電容器，是很好的選擇。然而，此複合材料的製程以及特性探討有不少困擾疑惑著吾等研究人員，主要有：第一，材料性質再現性</p>

	<p>差；第二，理論和觀察似無一致性。 在本研究中，首先去除了過去合成步驟中所必須添加的 DMAc( N, N-dimethylacetamide) – PAA 助溶劑，成功解決了材料於空氣中快速吸濕沾黏的困擾。此外，藉由改變材料製程中機械攪拌的轉速，指出材料均勻度對電學性質潛在的影響：於實驗結果可以觀察到，在機械攪拌轉速為 150 RPM 時，其 <math>\epsilon_r</math> 為最高(PANI -DBSA /PAA 為 30%，<math>\epsilon_r \sim 57,000</math>)；轉速太慢將導致 PANI-DBSA 奈米粒子分佈不均，進而造成高介電損失以及所測得的電導度居高；轉速太快對均勻度已達物理上限，實無太大意義，且將導致材料發泡膨脹，造成後續元件製作上困擾。最後，DBSA 的使用莫爾比相對於 aniline 及其在反應溶液中的濃度，將直接影響 PANI 的摻雜程度，甚至型態(morphology)上的差異。aniline/DBSA 莫耳比值為 1.00 時以及接近 DBSA 的臨界微胞濃度(critical micelle concentration, CMC；以此類陰離子型介面活性劑而言，通常為 0.02 M)是比較恰當的。 不同比例的 PANI -DBSA /PAA 摻合材料，透過阻抗分析儀來了解 PANI 的電傳導機制，以解釋此摻合材料的介電行為。藉由熱分析以及場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)觀察研究熱性質和形態學上的變化。本研究成功於複合材料中輕易觀察到 PANI-DBSA 奈米粒子的分佈，在 PANI -DBSA /PAA 比例為 25%甚至觀察到微觀上的勻相分散，其粒子大小為 15~25 nm，接近過去文獻中以小角度 X-ray 繞射儀(Small angle X-ray)所得到 18.7 nm 平均直徑。有別於過去的臆測，也回應了當初為此複合材料的高介電特性所提出的模型。此類新穎的 SEM 型態為過去文獻所罕有，必存相當程度之技術瓶頸，足見其重要性。</p>
<p>摘要 (英)</p>	<p>A high dielectric constant nano-composite of polyaniline, PANI-DBSA/PAA, has been synthesized by using the technique of in-situ polymerization of aniline in an aqueous dispersion of poly(acrylic acid)(PAA) in the presence of dodecylbenzenesulfate(DBSA). The water-soluble PAA serves as a suspension agent and its carboxylic acid group participated in forming micelle structure with DBSA-anilinium complex. SEM micrograph confirms that their composite consists of numerous nano-scale PANI grains(ca. 15~25nm) evenly distributed within the PAA matrix. The high dielectric attributed to the accumulation of this tiny capacitors. In this study, a number of factors that can effect the outcomes of this synthesis work are investigated, which includes the molar ratio of aniline to DBSA, the molar ratio of aniline-DBSA to PAA, the formation of DBSA micelles, as well as the blending speed used in the in-situ polymerization process. The extraordinary dielectric behaviors of this PANI-DBSA/PAA composite renders it an ideal prototype material to study the mechanism of metal-insulator transition in the conductive polymer composites.</p>
<p>論文 目次</p>	<p>目錄 Abstract.....I 中文摘要.....II 目錄.....IV 表索引.....V 圖索引.....VI 第一章 緒論.....1 1-1 前言.....1 1-2 研究目的.....4 第二章 文獻回顧.....5 2-1 導電性高分子.....5 2-1-1 導電性高分子的導電原</p>

理.....	5	2-1-2 導電性高分子的種類.....	9	2-1-3 導電性高分子聚苯胺.....	10
2-1-4 聚苯胺的合成.....	11	2-1-5 聚苯胺儲存電荷的機制.....	12	2-1-6 聚苯胺之性質.....	13
2-2 介電行為.....	14	2-2-1 電容.....	14	2-2-2 極化的型態.....	16
2-2-3 介電常數的頻率相依性.....	17	2-2-4 介電強度.....	18	2-2-5 介電材料.....	18
2-2-6 材料的其他電學性質介電材料.....	19	2-3 乳化合聚合法.....	20	2-3-1 乳化合反應.....	21
2-3-2 界面活性劑.....	23	2-3-3 微胞的形成(micellization).....	25	2-3-4 表面張力的測定.....	26
第三章 實驗部分.....	28	3-1 實驗藥品.....	28	3-2 儀器設備.....	28
3-3 實驗方法.....	29	3-3-1 傳統聚合方法部分.....	29	3-3-2 改良式聚合方法部分.....	31
3-3-2-1 溶液混合法的改良.....	32	3-3-2-2 原位聚合法的改良.....	35	3-3-3 電性測試元件製作.....	36
3-3-4 場發射掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)測試.....	38	3-3-5 熱重分析儀(TGA)測試.....	39	第四章 結果與討論.....	40
4-1 傳統聚合方法.....	41	4-1-1 改變機械攪拌轉速.....	41	4-1-2 改變 DBSA/aniline 的莫耳比值.....	42
4-2 改良式聚合方法.....	45	4-2-1 有機相製備 PANI-DBSA 反微胞溶液.....	47	4-2-2 水相製備 PANI-DBSA 微胞溶液.....	49
第五章 結論.....	55	參考文獻.....	57	表索引 表 2-1 導電性高分子的結構及導電度.....	6
表 2-2 鹼式中間氧化態聚苯胺之紅外線吸收光譜.....	13	表 2-3 各材料之介電常數與強度.....	15	表 4-1 (50,100,150,200,250,300)RPM ×20%在不同電場頻率下之(a)介電常數；(b)介電損失；(c)tan δ；(d)導電度在固定轉速下各個成分的使用量.....	61
表 4-2 固定機械攪拌轉速(150 RPM)，不同 DBSA/aniline 莫耳比值(分別為 2.00、1.33、1.00、0.80、0.67、0.57)，在不同電場頻率下之(a)介電常數；(b)介電損失；(c)tan δ；(d)導電度.....	64	表 4-3 各比例於 CMC(0.02 M)所需水使用量(ml).....	81	圖索引 圖 1-1 In-situ polymerization 示意圖.....	2
圖 1-2 兩種以上高分子進行?混的方法.....	3	圖 2-1 導體與絕緣體的導電度比較圖.....	5	圖 2-2 絕緣體、半導體、導體的能隙示意圖.....	7
圖 2-3 導電高分子聚乙炔合成前後的能隙圖.....	7	圖 2-4 導電高分子在摻雜前後的能隙示意圖.....	8	圖 2-5 聚苯胺電荷儲存機制.....	12
圖 2-6 平行板電容器(a)真空時；(b)當有介電材?出現時.....	15	圖 2-7 (a)電子極化仍藉由電場使原子的電子雲扭轉；(b)離子極化是離子電荷對應於電場相對性位移之結果；(c)永久電偶極(箭頭)於外加電場下的反應，所產生的取向性極化.....	17	圖 2-8 偶極取向(a)交互電場的極性;(b)逆向極性.....	18
圖 2-9 介電常數隨交互電場的頻率改					

變.....	18	圖 2-10 鈦酸鋇的單位細胞(a)於一等角投影; (b)觀察一面顯示 Ti <sup>4+</sup> 和 O <sup>2-</sup> 離子的位移遠離面心.....	20
圖 2-11 界面活性劑之構造及分類.....	23	圖 2-12 界面活性劑之水溶液.....	24
圖 2-13 水之表面張力.....	24	圖 2-14 界面活性劑於水溶液中的溶解狀態.....	25
圖 2-15 各種微胞的形狀.....	26	圖 2-16 界面活性劑水溶液於臨界微胞濃度附近之物性變化.....	26
圖 2-17 界面活性劑在水溶液中隨濃度改變之相圖.....	27	圖 2-18 (a)純界面活性劑; (b)含雜質之不純界面活性劑之表面張力曲線圖.....	27
圖 3-1 DBSA 於不同相中形成微胞示意圖.....	33	圖 3-2 改良式 SM 聚合法之實驗裝置圖.....	34
圖 3-3 阻抗分析儀.....	38	圖 4-1 (50,100,150,200,250,300)RPM ×20% 在不同電場頻率下之(a) 介電常數; (b)介電損失.....	62
圖 4-1 (50,100,150,200,250,300)RPM ×20% 在不同電場頻率下之(c) $\tan \delta$ ; (d)導電度.....	63	圖 4-2 固定機械攪拌轉速(150 RPM), 不同 DBSA/aniline 莫耳比值(分別為 2.00、1.33、1.00、0.80、0.67、0.57), 在不同電場頻率下之(a)介電常數; (b)介電損失.....	65
圖 4-2 固定機械攪拌轉速(150 RPM), 不同 DBSA/aniline 莫耳比值(分別為 2.00、1.33、1.00、0.80、0.67、0.57), 在不同電場頻率下之(c) $\tan \delta$ ; (d) 導電度.....	66	圖 4-3 當 DBSA 微胞之間充斥摻雜程度較差的聚苯胺(EB), 使得電荷無法輕鬆跳躍以傳遞電荷.....	67
圖 4-4 (a) PANI-DBSA 放大 10 萬倍之 SEM 圖; (b)純 PAA 放大 5 萬倍之 SEM 圖.....	68	圖 4-5 (a)4% (b) 5% PANI-DBSA/PAA 放大 10,000 倍之 SEM 圖.....	69
圖 4-5 (c) 6% (d) 7% PANI-DBSA/PAA 放大 10,000 倍之 SEM 圖.....	70	圖 4-5 (e) 8% (f) 9% PANI-DBSA/PAA 放大 10,000 倍之 SEM 圖.....	71
圖 4-5 (g) 10% (h) 11% PANI-DBSA/PAA 放大 10,000 倍之 SEM 圖.....	72	圖 4-6 PANI-DBSA/PAA 比例為 9%的摻合材料放大 50,000 倍的之 SEM 圖.....	73
圖 4-7 介觀範圍 (mesoscopic range) 與定域化體系.....	73	圖 4-8 不同含量 PANI-DBSA/PAA 在不同電場頻率下之(a)介電場數(b)介電損失.....	74
圖 4-8 不同含量 PANI- DBSA/PAA 在不同電場頻率下之(c) $\tan \delta$ ; (d)導電度.....	75	圖 4-9 不同含量 PANI- DBSA/PAA 之導電度作圖.....	76
圖 4-10 PANI-DBSA/PAA 之熱重損失分析圖 (改良式簡單容易混合方法) .....	77	圖 4-11 改良式原位聚合方法示意圖.....	76
圖 4-12 (a)、(b)同為水相乳化(25 ml 水), 15% PANI-DBSA/PAA 放大 20,000 倍之 SEM 圖.....	78	圖 4-13 水相乳化(25 ml 水), 25% PANI-DBSA/PAA (a)放大 10,000 倍、(b) 放大 30,000 倍之 SEM 圖.....	79
圖 4-14 水相乳化(70ml 水), 25% PANI-DBSA/PAA, 放大 30,000 倍之 SEM 圖: (a)原尺寸大小; (b)局部放大且經			

	<p>由色彩對換處理.....80 圖 4-15 水相乳化(100ml 水) , 40% PANI-DBSA/PAA 放大 30,000 倍之 SEM 圖.....81 圖 4-16 DBSA/PAA 放大 20,000 倍之 SEM 圖.....82 圖 4-17 水相乳化(25ml 水) , 15% PANI-DBSA/PAA 放大 1,000 倍之 SEM 圖...82 圖 4-18 PAA 分子量對水相使用量的分析圖.....83 圖 4-19 水相乳化(25ml 水) , 不同含量 PANI-DBSA/PAA 在不同電場頻率下之(a)介電場數(b)介電損失.....84 圖 4-19 水相乳化(25ml 水) , 不同含量 PANI-DBSA/PAA 在不同電場頻率下之(c)tan <math>\delta</math> ; (d) 導電度.....85 圖 4-20 酸摻雜程度對 PANI 分子團極性的影響.....83 圖 4-21 傳統 ISP 可能的反應模型(水為 minor).....86 圖 4-22 水相乳化可能的反應模型(水為 major).....86 圖 4-23 PANI-DBSA/PAA 之熱重損失分析圖(改良式原位聚合方法) .....87</p>
<p>參考 文獻</p>	<p>1.H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 579 (1977) 2.Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G. I. Titelman, A. Siegmenn, Synth. Met. 110(2000) 189-193 3.J. Jeevananda, S. Palaniappan, Siddaramaiah, J. Appl. Polym. Sci. 74(1999) 3570-3512 4.C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez, Science, 293(2001) 673-676 5.Y. Rao, S. Ogitani, P. Kohl, C. P. Wang, J. Appl. Polym. Sci., 83 (2002), 1084 6.Y. Rao, C. P. Wang, Novel ultra-high dielectric constant polymer based composite for embedded capacitor application, in: Proceedings of the Polytronic 2002, the 2nd International Conference on Polymers and Adhesive in Microelectronics and Photonics, Zalaegerszeg, 23-26 , June 2002 7.C-P Chwang, C-D Liu, S-W Huang, D-Y Chao, S-N Lee, Synth. Met. 142(2004) 275-281 8.劉錚達, “Study of synthesis and dielectric behavior of polyaniline / water soluble polymer blends” , 輔大化研碩士論文所, July 2004 9.J. Stejskal, J. Polym. Mater. 18(2001) 225-258 10.Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G. I. Titelman, A. Siegmenn, Synth. Met. 110(2000) 189-193 11.M-G Han, S-K Cho, S-G Oh, S-S Im, Synth. Met. 126(2002) 53-60 12.B-J Kim, S-G Oh, M-G Han, S-S Im, Langmuir 16(2000) 5841-5845 13.B-J Kim, S-G Oh, M-Gu Han, S-S Im, Synth. Met. 122(2001) 297-304 14.曹?光, 連大成, “淺談微乳液”, 物理雙月刊廿三卷四期(2001 年 8 月) 488-493 15.D. Chapman, R. J. Warm, A. G. Fitzgerald, A. D. Yoffe J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1964, 294, 60 16.A. G. MacDiarmid and A. J. Heeger, Synth. Met., 101 (1979/80) 1 17.M. Aldissi, Inherently Conducting Polymers, Noyes Data Corp., New Jersey, (1989) 18.B. Wessling, Synthetic Metals, 119 (1991) 1 19.W. W. Fock, G. E. Wnek and Y. Wei, J. Phys. Chem., 91(1987) 5813 20.李竹盛, “Studies on Polyblends of Conducting Polyaniline and Polyurethanes” , 台大化工所碩士論文, 86 學年度 21.黃銘裕, “Studies on the Structure and Properties of Polypyridine” , 清大化工所碩士論文, 85 學年度 22.A. Jayahree, P. Srinivasan, Prog. Polym. Sci., 993-1018(1998) 23.H. Weiss, O. Pfefferkorn, J. Electrochem. Soc., 136(1989) 3711 24.M. Morita, I. Hashida, J. Appl. Polym. Sci., 41(1990) 1073 25.M. Morita, I. Hashida, Makromol. Chem., 193(1992) 921 26.L. Terlemezyan, L. Mihailov,</p>

	<p>Polym. Bull., 29(1992) 283 27.G. Yanhou, L. Ji, Synth. Met., 96(1998)1 28.G. Yanhou, L. Ji, Synth. Met., 96(1998) 97 29.T. Ohsaka, Y. Ohnuki, N. Oyama, G. Katagiri, K. Kamisako, J. Electroanal. Chem., 161(1984) 399 30.J. Tang, X. Jing, B. Wang, F. Wang, Synth. Met., 24(1988) 231 31.N. Chandrakanthi, M. A. Careem, Polym. Bull., 44(2000) 101 32.E. S. Matveeva, R. D. Calleja, V. P. Parkhutik, Synth. Met., 72(1995) 105 33.C. H. Chen, J. Appl. Polym. Sci., 89(2003) 2142 34.D. William, "Material science and engineering an introduction 4/e?", Wiley, Callister, JR. 35.杜逸虹 著，聚合體學，三民書局，June 2002 36.W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69(1947) 1428 37.F. K. Hansen, J. Ugelstad, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16(1978), 1953 38.R. M. Fitch, R. C. Watson, J. Colloid Interface Sci., 68(1979) 14 39.R.24 J. Ugelstad, F. K. Hansen, S. Lange, Macromol. Chem., 175(1974), 507 40.趙承琛 編著，界面科學基礎，復文書局，1993。 41.Tadros, Th. F., ed. Surfactants, Academic Press, London, 1984 42.Tori, K., Nakagawa, Kolloid-Z. Z. Polym, 1963, 189, 50 43.A. Ray, G. Nemethy, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 6787 44.P. Mukerjee, Adv. Colloid Interface Sci., 1(1967) 241 45.M. J. Schick, F. M. Fowkes, J. Phys. Chem., 61(1957) 1062 46.S. Kucharski, J. Chlebicki, J. Colloid Interface Sci., 46 (1974) 518 47.M. J. Rosen, A. W. Cohen, M. Dahanayake, X. Y. Hua, J. Phys. Chem., 86(1982) 541 48.W. R. Gillap, N. Weiner, D. Gibald, M. J. Phys. Chem., 72(1968) 2218 49.J. M. Karol, Langmuir, 2(1986) 423 50.J. Swarbrick, J. Daruwala, J. Phys. Chem., 74 (1970) 1293 51.Y. Chevalier, T. Storet, S. Prouchet, L. P. Prierre, Langmuir, 7(1991) 848 52.A. S. Sadaghiana, A. L. Khan, J. Colloid Interface Sci., 116 (1987) 81 53.R. G. Laughlin, J. Soc. Cosmet. Chem., 32 (1981) 371 54.P. Lianos, R. Zana, J. Colloid Interface Sci., 84(1981) 100 55.J. H. Clint, ed. Surfactant Aggregation, Blackie, New York, 1992, p.10 56.C. Dispenza, C. Lo Presti, C. Belfiore, G. Spadaro, S. Piazza, Polymer, 47(2006) 961 57.X. Yang, T. Zhao, Y. Yu, Y. Wei, Synth. Met., 142(2004) 57</p>
論文 頁數	87
附註	
全文 點閱 次數	
資料 建置 時間	
轉檔 日期	
全文 檔存 取記 錄	

異動  
記錄

M admin Y2008.M7.D3 23:18 61.59.161.35