

# 低能隙高分子合成及其在有機太陽電池之應用

學生：陳秋翔

指導教授：許千樹 博士

國立交通大學 應用化學系研究所 碩士班

## 摘要

有機太陽能電池因為其價格低廉、輕薄、可曲撓性及製作簡易等優點而受到關注。直到現在，大部分高效率的有機太陽能電池元件均使用bulk heterojunction (BHJ)構造，其由p-型的施體(共軛高分子)及n-型的受體(fullerene衍生物)混摻而成，進而創造出最大接觸面積使激子分解。本研究目的在於設計及合成一系列新的p-型共軛高分子，以達到高效率的BHJ太陽能電池。

我們製備出四個結構新穎的高分子聚合物，分別為：(1) 以陰離子聚合而得到的**BTDSPS**；(2) 以超枝化聚合法得到的**hb-PHBT**；(3) 以Sonogashira coupling聚合而成的**PBT-co-FO1**及**PBT-co-FO2**。不幸的是，這些聚合物對於一般有機溶劑的溶解度都很差，導致在製作元件時受到限制。

另一方面，我們結合施體與受體合成出一系列的高分子共聚物(**Copolymer 1-4**)。電子施體是以cyclopentadienebithiophene (CDT)結構設計為主，而電子受體是以thieno[3,4-*b*]-pyrazine (TP)、quinoxaline (QU)、2,1,3-benzothiadiazole (BT)和di-thiophene quinoxaline (DTQU)為主設計。藉由微波反應器輔助的Stille鈀金屬催化反應，我們成功得到高分子量( $M_n = 18700 \sim 35500$ )的共軛高分子。**Copolymer 1**的吸收範圍從400到1000 nm，其能隙為1.21 eV；**Copolymer 2 ~ Copolymer 4**

的UV吸收範圍從400到750 nm，能隙約為1.61-1.82 eV。如我們預期，高分子鏈上電子施體及電子受體間強大的分子內電荷轉移使其光學的能隙往低能量區轉移，同時也補獲較多從可見光區到近紅外光區的太陽能。在主鏈上芳香環導入含有枝鏈的乙基己烷鏈，可以使高分子具有極佳的溶解度，也有利於元件的製程。

所使用來評估這些p-型的材料所使用的有機太陽能電池元件結構為：ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PCBM(1:1 wt%)/Ca/Al。這些高分子材料的元件初步結果如下：**Copolymer 1** ( $V_{oc} = 0.46$ ,  $J_{sc} = 0.54 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 36 \%$ ,  $PCE = 0.09 \%$ ); **Copolymer 2** ( $V_{oc} = 0.623$ ,  $J_{sc} = 1.4 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 33 \%$ ,  $PCE = 0.28 \%$ ); **Copolymer 3** ( $V_{oc} = 0.632$ ,  $J_{sc} = 2.1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 41 \%$ ,  $PCE = 0.55 \%$ ).

因為元件的整體表現可能會因製作條件的不同而有所影響，較進一步的最佳化影響及形態學的觀察、混摻的比例及退火的條件現在都已在進行中。



# Synthesis of Low Band-gap Polymers and Their Application in Organic Solar Cell

Student: Chiu-Hsiang Chen

Advisers: Dr. Chain-Shu Hsu

Department of Applied Chemistry National Chiao Tung University

## Abstract

Organic solar cells (OSC) have received considerable attention and interest due to their many advantages such as low cost, light weight, flexibility and easy fabrication. Until now, the most efficient OSC devices utilize bulk heterojunction (BHJ) architecture consisting of a p-type donor (conjugated polymer) and n-type acceptor (fullerene derivate) blend to create the largest interfacial area for exciton dissociation. The goal of this research is to design and synthesize a series of new p-type conjugated polymers to achieve highly efficient BHJ solar cells.

We have prepared four new polymers including (1) **BTDS**PS which obtained by the anionic polymerization; (2) **hb-PHBT** which obtained by the hyperbranch polymerization; (3) **PBT-co-FO1** and **PBT-co-FO2** polymers obtained by Sonogashira coupling. Unfortunately, all these polymers show poor solubility in common organic solvents. This limits their application in device fabrication by solution processing approach.

On the other hand, another series of polymers (**Copolymer 1-4**) have been made using donor-acceptor copolymer strategy. Electron-rich donor is based on cyclopentadienebithiophene (CDT) structure and electron-deficient acceptors are based on thieno[3,4-b]-pyrazine (TP), quinoxaline (QU), 2,1,3-benzothiadiazole (BT) and di-thiophene quinoxaline (DTQU) structures. By microwave-assisted Stille Pd-catalyzed reactions, we are able to obtain the conjugated polymers successfully with relatively high molecular weights ( $M_n = 18700 \sim 35500$ ). The absorption of **Copolymer 1** covers from 400 to 1000 nm with a band-gap of 1.21 eV; **Copolymer 2~ Copolymer 4** show absorption peaks ranging from 400 to 750 nm with band-gap ranging from 1.61 to 1.82 eV. As expected, strong intramolecular charge transfer between the donor and the acceptor along the polymer chain leads to shifting the optical band gap to lower energy, allowing them to harvest more solar energy from visible to near IR. By introducing branched ethylhexyl chains on the aromatic main chains, these polymers exhibit excellent solubility and processibility.

The OSC devices with configuration of ITO/PEDOT:PSS/Polymer:PCBM(1:1 wt%)/Ca/Al were fabricated to evaluate these p-type materials. The preliminary results of the polymers are shown as followed: **Copolymer 1** ( $V_{oc} = 0.46$ ,  $J_{sc} = 0.54 \text{ mA/cm}^2$ , FF = 36 %, PCE = 0.09 %); **Copolymer 2** ( $V_{oc} = 0.623$ ,  $J_{sc} = 1.4 \text{ mA/cm}^2$ ,

FF = 33 %, PCE = 0.28 %); Copolymer 3 ( $V_{oc} = 0.632$ ,  $J_{sc} = 2.1 \text{ mA/cm}^2$ ,  
FF= 41 %, PCE = 0.55 %).

Because the overall performance of devices could be affected by various fabrication conditions, further optimization and more investigation in terms of morphology, blending ratio, annealing conditions are currently underway.



## 謝 誌

本論文在師長們的關懷教導、同學們的相互砥礪、家人的鼓勵支持，以及自我的堅持期許之下得以順利完成。這段日子的酸甜苦辣與經驗都將繼續陪伴著我前往下一個新的階段，相信這些日子的點點滴滴都會成為我未來生活的美好回憶。

首先要感謝指導教授許千樹老師，對於我這一年半的教誨與指導，在我碩士班的生涯，給予我豐富的實驗資源及設備，以及在實驗上的指導，都讓學生受益匪淺；還有鄭彥如老師，在我實驗走到窮途末路時，給予我適時的提點，讓我有新的點子出現，以至於現在有豐碩的實驗成果。同時也要感謝口試委員陳信龍教授以及鄭彥如助理教授，對於論文內容的提問和指導更正，使得本論文得以更充實完整。

再來，我要感謝實驗室的所有學長姐們，感謝勝雄和小明哥一直以來的照顧和幫忙，在我遭遇問題的時候都能給予我最大的協助和指導，我真的很感謝你們無私的幫忙，祝福你們在未來的路上都有很好的成就，生活也充實愉快。也感謝大楠在實驗繁忙的時候，每週都撥出一點時間陪我們打球，祝你可以盡快的順利畢業。感謝小P在我剛進這個實驗室時，帶領我慢慢走進太陽能電池這個領域，也讓我可以很快的適應實驗室的生活，祝福你博士班生涯順順利利。感謝小可平時的照顧與關心，讓我感受到實驗室的溫暖，也謝謝你願意和我分享心事及八卦，希望在職場上一帆風順。

我還要感謝小毛及Martin幫忙我製作元件，特別是小毛總是幫我解答我在實驗上或是paper上的疑惑，讓我受益匪淺，希望我有朝一日也可以跟你一樣厲害，希望你在博士班生涯順利，感情生活幸福美滿。感謝小施平日的照顧，因為有你的陪伴，生活顯得很有活力，同時也增添了不少歡笑，希望你可以早日順利畢業。我也要感謝晉彥、



敏碩、小百和君豪學長給予我在實驗上的指導和幫助，祝福你們一切順利、平安快樂。也謝謝彧群平常的照顧與關懷，你的造型總是一直多變，可謂時尚達人喔！祝福你早日順利畢業。

研究生活是很多彩多姿的，因為有同學的相互鼓勵與照顧，才能讓我順利畢業。感謝承叡、光輝、天心與大砲和我一同打拚前進，讓我感受到實驗室的溫暖和可愛，祝你們在未來半年後都能順利畢業。還要感謝學弟妹們的加入，使得原本沉悶的實驗室生活，變得相當輕鬆而有朝氣。謝謝亭芝一直以來的關心和加油，期待妳成為下一個博班生力軍，不過是需要勇氣喔！忠憲的認真大家都看在眼裡，相信一定可以很快有好結果的，祝你Silole實驗順利成功。韋誠和佩蓉，同樣是在Solar cell組打拚的學弟妹，希望妳們在實驗上順利喔！屋頂唱得不錯。明鴻、隆昌及士榮，希望在實驗上都能有很好的表現。還有要特別謝謝實驗室助理小燕，在我進來這個實驗室，直到口試的這段日子，都一直很照顧我；欣怡則是在我訂藥及實驗器材上幫了很多忙，多虧妳們的協助，才讓許多事務能夠順利完成，非常感謝妳們！

感謝過去一年半來幫助我的朋友。特別要感謝我的室友一政元、上哲和歐，真多虧你們一直以來的鼓勵，才讓我有走下去的動力；謝謝云琦和冷翰在實驗上的幫忙。最後要謝謝我的家人，總是在我背後默默支持及關懷。也要感謝我最親愛的小孟，在我忙碌時，能體諒我、包容我及照顧我，陪我渡過所有的低潮及不愉快，這段日子辛苦妳了，未來還要繼續麻煩妳喔！

# 目 錄

|   |      |
|---|------|
| 中文摘要.....                                     | I    |
| 英文摘要.....                                     | III  |
| 謝誌.....                                       | VI   |
| 目錄.....                                       | VIII |
| 合成目錄.....                                     | XII  |
| 表目錄.....                                      | XIII |
| 圖目錄.....                                      | XIV  |
| 附圖目錄.....                                     | XVI  |
| 第一章 緒論.....                                   | 1    |
| 1.1 太陽能電池簡介.....                              | 1    |
| 1.1.1 有機太陽能電池的起源.....                         | 2    |
| 1.1.2 有機太陽能電池的原理.....                         | 3    |
| 1.2 有機太陽能電池元件.....                            | 4    |
| 1.2.1 雙層元件(Bilayer Device).....               | 5    |
| 1.2.2 異質接面元件(Bulk Heterojunction Device)..... | 6    |
| 1.3 有機太陽能電池的元件特性.....                         | 6    |





|   |    |
|---|----|
| 1.3.1 有機太陽能電池的元件特性(Open Circuit Voltage, $V_{oc}$ ).....  | 8  |
| 1.3.2 有機太陽能電池的元件特性(Short Circuit Current, $I_{sc}$ )..... | 9  |
| 1.3.3 有機太陽能電池的元件特性(Fill Factor, FF).....                  | 10 |
| 1.4 高分子太陽能電池整理.....                                       | 10 |
| 1.5 研究動機.....   | 12 |
| <br>  |    |
| 第二章 實驗部份.....   | 14 |
| 2.1 試藥.....   | 14 |
| 2.2 量測儀器.....   | 14 |
| 2.3 合成部分.....   | 16 |
| 2.3.1 單體 <b>M1</b> 的合成及陰離子聚合.....                         | 16 |
| 2.3.2 電子受體之單體 <b>M2</b> 的合成.....                          | 19 |
| 2.3.3 電子施體之單體 <b>M3</b> 和 <b>M4</b> 的合成.....              | 23 |
| 2.3.4 超分枝高分子聚合物的合成.....                                   | 25 |
| 2.3.5 低能隙高分子聚合物的合成.....                                   | 27 |
| 2.3.6 低能隙共軛高分子電子施體單體 <b>M5</b> 的合成.....                   | 28 |
| 2.3.7 低能隙共軛高分子電子受體單體 <b>M6~M8</b> 及 <b>M9</b> 的合成.....    | 32 |
| 2.3.8 低能隙共軛高分子聚合物的合成.....                                 | 39 |
| <br>  |    |
| 第三章 結果與討論.....  | 41 |

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 3.1 單體結構鑑定.....                   | 41 |
| 3.2 聚合物之合成及結構鑑定.....              | 44 |
| 3.2.1 聚合物之合成探討.....               | 44 |
| 3.2.2 聚合物之結構鑑定.....               | 46 |
| 3.3 低能隙共軛高分子之單體結構設計.....          | 47 |
| 3.3.1 電子施體M5的結構探討.....            | 47 |
| 3.3.2 電子受體M6~M8的結構探討.....         | 48 |
| 3.4 低能隙共軛高分子之合成及純化.....           | 48 |
| 3.4.1 聚合物之合成探討.....               | 48 |
| 3.5 電化學性質.....                    | 49 |
| 3.6 光學性質.....                     | 56 |
| 3.6.1 溶劑及薄膜態的UV-vis光譜.....        | 56 |
| 3.7 高分子分子量鑑定.....                 | 64 |
| 3.8 高分子熱性質分析.....                 | 65 |
| 3.9 元件光電性質之量測.....                | 68 |
| 3.9.1 有機太陽能電池材料.....              | 68 |
| 3.9.2 有機太陽能電池元件製作.....            | 68 |
| 3.9.3 有機太陽能電池元件量測.....            | 71 |
| 3.9.4 Copolymer 1~ 4之元件表現及討論..... | 72 |



|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 3.9.5 改善 Copolymer 1~ 4效率之討論..... | 77 |
| 第四章 結論.....                       | 79 |
| 第五章 參考文獻.....                     | 81 |
| 第六章 附圖.....                       | 85 |



## 合 成 目 錄

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Scheme 1. | 單體化合物 <b>M1</b> 的合成及 <b>BTDSPS</b> 的聚合途徑.....            | 19 |
| Scheme 2. | 單體化合物 <b>M2</b> 的合成途徑.....                               | 23 |
| Scheme 3. | 單體化合物 <b>M3</b> 及 <b>M4</b> 的合成途徑.....                   | 25 |
| Scheme 4. | 以超枝化聚合法合成超分枝 <b>hb-PHBT</b> .....                        | 26 |
| Scheme 5. | 以Sonogashira coupling反應合成 <b>PBT-co-FO</b> 系列.....       | 28 |
| Scheme 6. | 單體化合物 <b>M5</b> 的合成途徑.....                               | 32 |
| Scheme 7. | 單體化合物 <b>M6~M9</b> 的合成途徑.....                            | 39 |
| Scheme 8. | 以Stille coupling反應合成 <b>Copolymer 1 ~ Copolymer 4</b> .. | 40 |



## 表 目 錄

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 表1-1   | 不同的高分子有機太陽能材料及其效率.....  | 11 |
| 表2-1   | 超枝化聚合物高分子的聚合條件一覽表.....  | 25 |
| 表3-1   | 利用陰離子聚合的聚合結果及分子量一覽表.....  | 44 |
| 表3-2   | 利用超分枝聚合的聚合結果及分子量一覽表.....  | 45 |
| 表3-3   | 利用鈀金屬耦合的聚合結果及分子量一覽表.....  | 49 |
| 表3-4   | 高分子聚合物的電化學性質.....   | 51 |
| 表3-5   | 低能隙共軛高分子聚合物的電化學性質.....  | 54 |
| 表3-6   | 聚合物的UV吸收光譜值.....  | 57 |
| 表3-7   | 低能隙共軛高分子聚合物的UV吸收光譜值.....  | 61 |
| 表3-8   | 低能隙共軛高分子的分子量分佈和熱性質.....   | 67 |
| 表 3-9  | <b>Copolymer 1</b> 的元件製作條件一覽表.....  | 70 |
| 表 3-10 | <b>Copolymer 2</b> 的元件製作條件一覽表.....  | 70 |
| 表 3-11 | <b>Copolymer 3</b> 的元件製作條件一覽表.....  | 71 |
| 表 3-12 | <b>Copolymer 4</b> 的元件製作條件一覽表.....  | 71 |
| 表 3-13 | 在AM 1.5G illumination spectra( $100 \text{ mW/cm}^2$ )下 <b>Copolymer 1~<br/>Copolymer4</b> 的元件結構表現..... | 76 |

## 圖目錄

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 圖 1-1. | Charge transfer through potential gradient.....                                       | 4  |
| 圖 1-2. | The device structure of (a) bilayer photovoltaics (b) BHJ photovoltaics.....          | 5  |
| 圖 1-3. | I-V curve of solar cell device.....   | 7  |
| 圖 1-4. | The equation of (a) efficiency (b) fill factor.....                                   | 8  |
| 圖 1-5. | Relation between donor and different acceptors.....                                   | 8  |
| 圖 1-6. | Linear correlation between $V_{oc}$ and the different oxidation potential energy..... | 9  |
| 圖 1-7. | The ideal structure of BHJ solar cell.....  | 12 |
| 圖 3-1  | 聚合物BTDSPS的CV圖.....  | 52 |
| 圖 3-2  | 聚合物hb-PHBT的CV圖.....   | 52 |
| 圖 3-3  | 聚合物PBT-co-FO1的CV圖.....  | 53 |
| 圖 3-4  | 聚合物PBT-co-FO2的CV圖.....  | 53 |
| 圖 3-5  | 低能隙共軛高分子(Copolymer 1)的CV圖.....  | 55 |
| 圖 3-6  | 低能隙共軛高分子(Copolymer 2)的CV圖.....  | 55 |
| 圖 3-7  | 低能隙共軛高分子(Copolymer 3)的CV圖.....  | 56 |
| 圖 3-8  | 低能隙共軛高分子(Copolymer 4)的CV圖.....  | 56 |
| 圖 3-9  | 聚合物BTDSPS的UV吸收光譜.....   | 58 |

|        |                                    |    |
|--------|------------------------------------|----|
| 圖 3-10 | 聚合物hb-PHBT在溶液態下的UV吸收光譜.....        | 59 |
| 圖 3-11 | 聚合物PBT-co-FO1在溶液態下的UV吸收光譜.....     | 59 |
| 圖 3-12 | 聚合物PBT-co-FO2在溶液態下的UV吸收光譜.....     | 60 |
| 圖 3-13 | Copolymer 1~ 4於甲苯的UV圖.....         | 61 |
| 圖 3-14 | Copolymer 1~ 4於薄膜態的UV圖.....        | 62 |
| 圖 3-15 | 電子受體降低能隙的能力順序圖.....                | 63 |
| 圖 3-16 | 電子受體TP和BT的aromatic和quinoid形式圖..... | 64 |
| 圖 3-17 | 低能隙共軛高分子(Copolymer 1)的TGA圖.....    | 67 |
| 圖 3-18 | 有機太陽能電池之元件結構.....                  | 68 |
| 圖 3-19 | Copolymer 1之I-V曲線圖.....            | 73 |
| 圖 3-20 | Copolymer 2之驅動電壓對光電流曲線圖.....       | 74 |
| 圖 3-21 | Copolymer 2之I-V曲線圖.....            | 74 |
| 圖 3-22 | Copolymer 3之I-V曲線圖.....            | 75 |



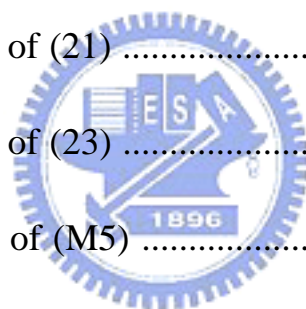
## 附圖目錄

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 附圖 1. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (2).....  | 85  |
| 附圖 2. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (4).....  | 86  |
| 附圖 3. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (M1)..... | 87  |
| 附圖 4. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (8).....  | 88  |
| 附圖 5. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (9).....  | 89  |
| 附圖 6. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (10)..... | 90  |
| 附圖 7. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (11)..... | 91  |
| 附圖 8. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (13)..... | 92  |
| 附圖 9. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (M2)..... | 93  |
| 附圖10. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (M3)..... | 94  |
| 附圖11. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (M4)..... | 95  |
| 附圖12. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (18)..... | 96  |
| 附圖13. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (19)..... | 97  |
| 附圖14. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (20)..... | 98  |
| 附圖15. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (21)..... | 99  |
| 附圖16. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (23)..... | 100 |
| 附圖17. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (M5)..... | 101 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 附圖18. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (27).....    | 102 |
| 附圖19  | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (M6). .....  | 103 |
| 附圖20  | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (28).....    | 104 |
| 附圖21. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (M7).....    | 105 |
| 附圖22. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (29).....    | 106 |
| 附圖23. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (30).....    | 107 |
| 附圖24. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (M8).....    | 108 |
| 附圖25. | $^1\text{H}$ -NMR spectrum of (M9).....    | 109 |
| 附圖26. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (2).....  | 110 |
| 附圖27. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (4).....  | 111 |
| 附圖28. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (M1)..... | 112 |
| 附圖29. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (8).....  | 113 |
| 附圖30. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (9).....  | 114 |
| 附圖31. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (10)..... | 115 |
| 附圖32. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (11)..... | 116 |
| 附圖33. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (13)..... | 117 |
| 附圖34. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (M2)..... | 118 |
| 附圖35. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (M3)..... | 119 |
| 附圖36. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (M4)..... | 120 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 附圖37. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (18)..... | 121 |
| 附圖38. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (19)..... | 122 |
| 附圖39. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (20)..... | 123 |
| 附圖40. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (21)..... | 124 |
| 附圖41. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (23)..... | 125 |
| 附圖42. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (M5)..... | 126 |
| 附圖43. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (25)..... | 127 |
| 附圖44. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (27)..... | 128 |
| 附圖45. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (M6)..... | 129 |
| 附圖46. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (28)..... | 130 |
| 附圖47. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (29)..... | 131 |
| 附圖48. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (30)..... | 132 |
| 附圖49. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (M7)..... | 133 |
| 附圖50. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (M8)..... | 134 |
| 附圖51. | $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of (M9)..... | 135 |
| 附圖52. | Mass spectrum of (M1) .....                | 136 |
| 附圖53. | Mass spectrum of (8) .....                 | 137 |
| 附圖54. | Mass spectrum of (9).....                  | 138 |
| 附圖55. | Mass spectrum of (10) .....                | 139 |

|       |                             |     |
|-------|-----------------------------|-----|
| 附圖56. | Mass spectrum of (11) ..... | 140 |
| 附圖57. | Mass spectrum of (13) ..... | 141 |
| 附圖58. | Mass spectrum of (M2) ..... | 142 |
| 附圖59. | Mass spectrum of (M3) ..... | 143 |
| 附圖60. | Mass spectrum of (M4) ..... | 144 |
| 附圖61. | Mass spectrum of (18) ..... | 145 |
| 附圖62. | Mass spectrum of (19) ..... | 146 |
| 附圖63. | Mass spectrum of (20) ..... | 147 |
| 附圖64. | Mass spectrum of (21) ..... | 148 |
| 附圖65. | Mass spectrum of (23) ..... | 149 |
| 附圖66. | Mass spectrum of (M5) ..... | 150 |
| 附圖67. | Mass spectrum of (25) ..... | 151 |
| 附圖68. | Mass spectrum of (27) ..... | 152 |
| 附圖69. | Mass spectrum of (M6) ..... | 153 |
| 附圖70. | Mass spectrum of (28) ..... | 154 |
| 附圖71. | Mass spectrum of (M7) ..... | 155 |
| 附圖72. | Mass spectrum of (29) ..... | 156 |
| 附圖73. | Mass spectrum of (M8) ..... | 157 |
| 附圖74. | Mass spectrum of (M9) ..... | 158 |



|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 附圖75. | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PBT-co-FO1.....  | 159 |
| 附圖76. | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PBT-co-FO2.....  | 160 |
| 附圖77. | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Copolymer 1..... | 161 |
| 附圖78. | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Copolymer 2..... | 162 |
| 附圖79. | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Copolymer 3..... | 163 |
| 附圖80. | $^1\text{H-NMR}$ spectrum of Copolymer 4..... | 164 |
| 附圖81. | TGA of Copolymer 1.....                       | 165 |
| 附圖82. | DSC of Copolymer 1.....                       | 165 |
| 附圖83. | TGA of Copolymer 2.....                       | 166 |
| 附圖84. | DSC of Copolymer 2.....                       | 166 |
| 附圖85. | TGA of Copolymer 3.....                       | 167 |
| 附圖86. | DSC of Copolymer 3.....                       | 167 |
| 附圖87. | TGA of Copolymer 3.....                       | 168 |
| 附圖88. | DSC of Copolymer 3.....                       | 168 |