

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

硬軟嵌段共聚高分子之合成與製備蜂窩狀多孔性薄膜之探討



Synthesis of Rod-Coil Diblock Copolymers by ATRP and their Honeycomb

Morphologies Formed by the “Breath Figures” Method

研究生：董寶翔

指導教授：張豐志 教授

中華民國九十三年六月

硬軟嵌段共聚高分子之合成與製備蜂窩狀多孔性薄膜之探討

Synthesis of Rod-Coil Diblock Copolymers Using ATRP and their

Honeycomb Morphology Formed by the “Breath Figures” Method

研究生：董寶翔

student : Pao-Hsiang Tung

指導教授：張豐志博士

Advisor : Dr. Feng-Chih Chang

國立交通大學

應用化學研究所



Submitted to Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science

In Applied Chemistry

June 2004

Hsin-Chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十三年六月

硬軟嵌段共聚高分子之合成與製備蜂窩狀多孔性薄膜之探討

學生：董寶翔

指導教授：張豐志教授

國立交通大學應用化學研究所

中文摘要

長久以來，在製備高規則多孔性的高分子薄膜方面對各方學者而言，一直是很大的挑戰，本研究將利用硬段-軟段嵌段共聚高分子在具有濕氣的環境中製備出高規則、蜂窩狀多孔性高分子薄膜。

本研究首先分別利用原子轉移自由基聚合反應(atom transfer radical polymerization, ATRP)與縮合反應合成poly(phenylquinoline)-*block* - poly(methyl methacrylate) (PPQ-*b*-PMMA) 硬-軟鏈段共聚高分子；在實驗中首先合出起始劑N-(4-acetylphenyl)-2-Bromo-2- methyl propanamide 後再以原子轉移自由基聚合以 *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyl diethylenetriamine (PMDETA) 為配位基和亞銅鹽類形成錯合物催化反應進行軟鏈段的聚合，最終再以縮合反應完成此嵌段共聚高分子。並經由氫核磁共振光譜(¹H-NMR)、傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)、微分掃描熱卡計(DSC)，熱重分析儀(TGA)分析此硬軟鏈段共聚高分子的性質。由DSC測得本實驗合出具有高玻璃轉移溫度(T_g)的PMMA，以FTIR分析軟鏈段PMMA，其波數在 1730 cm^{-1} 則為PMMA軟鏈段的carbonyl group的吸收峰，而在 1060 與 1271 cm^{-1} 處皆

具有syndiotactic configuration的特殊吸收峰，故得知本方法合出的軟鏈段PMMA較趨向於syndiotactic configuration比例的形態，另經縮合反應將硬鏈段PPQ接上後，也可以在FTIR光譜中觀察到quinoline ring在 1548cm^{-1} 、 1589cm^{-1} 、 1342cm^{-1} 與 1021cm^{-1} 的特殊吸收峰，此共聚高分子PPQ-PMMA以TGA分析得知由於硬段PPQ的影響而使得PMMA的熱裂解溫度(T_d)上升至 350°C 。

而後將合成出的硬段-軟段嵌段共聚高分子溶於適當的溶劑中，在具有水氣及風速一定的環境中製備出高規則蜂窩狀、六角柱的多孔性薄膜，並以偏光顯微鏡(OM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察此高分子薄膜。此外，探討共聚高分子在不同濃度與成膜條件下的型態學與孔洞大小、壁厚的趨勢，並成功的控制此高規則多孔性高分子薄膜的孔洞大小。

Synthesis of Rod-Coil Diblock Copolymers Using ATRP and their Honeycomb Morphology Formed by the “Breath Figures” Method


Student : Pao-Hsiang Tung

Advisor : Dr. Feng-Chih Chang

Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem with a gear-like outer border. Inside the circle, there are stylized letters 'E', 'S', and 'A' arranged vertically, and the year '1896' at the bottom. The logo is semi-transparent and overlaid on the text.

A great challenge in the preparation of porous polymer membrane for technological applications is to control both the size distribution and the relative positions of the pores. We have found an easy way to prepare polymer films with monodisperse pore size. The films are produced by evaporating solutions of rod-coil copolymers in high vapor solvent under a flow of moist gas.

This thesis was used atom transfer radical polymerization (ATRP) and condensation polymerization to synthesize poly (phenylquinoline)-*block* – poly (methyl methacrylate methacrylate) (PPQ-*b*-PMMA). First, the flexible segment PMMA was synthesized via ATRP. Then, the ketone

methylene groups in PMMA serve as bridge to connect phenylquinoline (rigid segment) polymerization. The rod-coil diblock copolymers were investigated by proton nuclear magnetic resonance spectrometry ($^1\text{H-NMR}$), Fourier transfer infrared spectrophotometer (FTIR), differential scanning calorimeter (DSC), thermogravimeter analysis (TGA). The decomposition temperature of the rod-coil diblock copolymer is higher than the PMMA homopolymer. The presence of the PPQ block tends to retard the early decomposition of the PMMA chain. And the special functional group terminated PMMA has more syndiotactic ratio which was analyzed by $^1\text{H-NMR}$ or FTIR spectrum.

Finally, a regularly porous honeycomb structured film can be prepared from the dichloromethane solution of the rod-coil diblock copolymers under moisture air flow. The water droplets self-organize into a regular array and serve as a highly regular template for the precipitating polymer. We argue that the most important element in the formation of order structure may be determined on the polymer to precipitate at solution / water interface. The diameter of the spherical pores can be controlled ranging from $0.8 \mu\text{m}$ to $3 \mu\text{m}$ by the rod-coil copolymers relative molecular weight as well as by the casting conditions.

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VII
圖索引.....	IX
表索引.....	XIII
合成結構圖索引.....	XIV
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 文獻回顧.....	3
1-2.1 軟段-軟段共聚高分子(coil-coil diblock copolymers).....	4
1-2.2 硬段-軟段共聚高分子(rod-coil diblock copolymers).....	7
1-2.3 硬段-軟段共聚寡聚物(rod-coil diblock oligomers).....	9
1-3 原子轉移自由基聚合(ATRP).....	11
1-4 參考文獻.....	14
第二章 原理部分.....	29
2-1 原子轉移自由基聚合(ATRP)原理.....	29
2-2 分子自組裝的原理及成膜機制.....	33
2-3 參考文獻.....	40
第三章 研究動機與實驗方法.....	51
3-1 研究動機.....	51
3-2 實驗儀器.....	51
3-3 實驗材料.....	53
3-4 實驗儀器測試方法.....	55
3-4.1 凝膠滲透層析(Gel Permeation Chromatography).....	55

3-4.2	質譜分析 (Mass Spectrum Analysis).....	55
3-4.3	高磁場核磁共振光譜儀 NMR (Nuclear Magnetic Response Spectroscopy).....	56
3-4.4	微分掃描熱卡計量測 (Differential Scanning Calorimeter).....	57
3-4.5	紅外線光譜儀 (Fuorier Transform Infrared , FTIR).....	58
3-4.6	熱重分析 (Thermogravimeter Analysis, TGA).....	58
3-4.7	掃描式電子顯微鏡 (SEM).....	59
3-5	合成步驟.....	59
3-5.1	單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 的合成.....	60
3-5.2	起始劑 N-(4-acetylphenyl)-2-Bromo-2-methyl propanamide 的合成.....	64
3-5.3	以原子轉移自由基聚合聚甲基丙烯酸甲酯.....	65
3-5.4	以縮合反應聚合硬段-軟段嵌段共聚高分子.....	66
第四章	結果討論	82
4-1	單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 之合成.....	82
4-2	始劑劑 initiator.....	84
4-3	以原子轉移自由基聚合 (ATRP) 聚甲基丙烯酸甲酯 poly (methyl methacrylate) (PMMA).....	85
4-4	以縮合反應聚合硬段-軟段共聚高分子及其鑑定分析.....	90
4-5	孔洞性材料的型態學之探討.....	93
4-6	參考文獻.....	103
第五章	結論.....	146

誌 謝

當驪歌想起之時，即是要向大家道別離的時刻，而我的研究所生涯也將畫上句點。回憶這兩年研究所的日子，有歡笑、有淚水，亦得到無盡的知識與歡樂的情誼，這豐富多彩的生活都要感謝在我身邊鼓勵我、支持我與給我建議的每一個人。

感謝指導老師張豐志教授給予我極大的思考空間與良好的實驗環境，讓學生除了學到實驗的技巧之外更得到難能可貴的獨立研究思考的能力。老師寬弘的胸襟與學術上的成就，都將是學生所需學習的對象，感謝老師。同時也感謝台灣科技大學的邱顯堂教授、萬能技術學院的徐新興教授、文化大學的趙鼎揚教授與長庚大學的吳國梅副教授給予學生寶貴的指導與意見，使得論文更加的豐富與完整。另外，特別感謝知識與學術上的啟蒙老師中原大學化工系賴君義教授，由於賴老師的諄諄教悔與殷切指導下，引領了我進入這知識的殿堂也開啟了我對知識探索的興趣，讓我在大學時期的專題生生活中即先一步的學習到研究、求學與待人處世的方法；亦要感謝中原大學的阿財學長與南亞技術學院的李魁然教授與蔡惠安教授的指導，奠定我一切學習的基礎與求學的態度。

這本論文的誕生，除了感謝老師們的指導外，更加特別感謝在研

究上給予我良多意見與指導的林振隆學長，由於學長的幫忙與教導下，完成實驗中艱難的合成部份與整個論文的架構，並讓原先對有機合成與硬軟鏈段共聚高分子一竅不通的我得以順利的完成論文中每一個重要環節；在這段過程當中，最艱辛的除了合成部分之外就屬實驗問題的探討與解決方法，我由衷的感謝林振隆學長在這段時間總是不厭其煩的教導與忍受我固執的想法，才得以讓論文從無到有，最後完整的呈現出來。

其次感謝阿明、小呆、阿吉、翼瑋與童宜峙在這段日子不論生活或課業上互相打氣幫忙的同學們，以及晚上陪伴著我一起做實驗、一起吃宵夜的陳文億博士、邱俊毅、林振隆學長，呂建興學弟與婉君學妹，使得我研究所生涯充滿了許多回憶與歡笑。亦感謝黃智峰與蘇一哲學長及學弟妹們在生活上與實驗上的關心與幫助，還有郁蕙、易書、珮珊、智順、敏芝…等朋友們的鼓勵，讓我感受到友誼的珍貴。此外特別感謝升元在這段時間的鼓勵與支持並且忍受我不佳的脾氣。由於你們存在與幫助，讓我順利的完成學業與豐富我多彩的生活。

最後僅以此論文獻給我親愛的父母與家人，感謝姐姐與弟弟在精神上的支持、感謝父母的栽培與鼓勵，讓我在無優無慮的環境中成長並順利完成學業。在此並預祝曾經幫助與關心我的人能永遠平安快樂。

寶翔 2004年6月

圖索引

Figure 1-1	代表性的三種嵌段共聚高分子型態(i) 軟段-軟段共聚高分子(ii) 硬段-軟段共聚高分子，MW > 20000 g/mol (iii) 硬段-軟段共聚聚寡聚物，MW < 20000 g/mol.....	16
Figure 1-2	A)分別為由共價鍵將重複單位鍵結在一起的直線型高分子與由二級鍵所組成的超分子組態 B)高分子與小分子經二級鍵束縛成超分子結構 C)為兩個高分子束縛而成超分子結構.....	16
Figure 1-3	圖示多種共聚高分子結構，(a-b)設計 AB 共聚高分子的相對鏈長，(d,e)設計不同重複鏈段的 ABA 共聚高分子，(f-i)設計接枝狀、樹枝狀、星狀高分子，(j)設計 ABC 共聚高分子，(k,l)設計具有硬段、結晶特性的共聚高分子，(m,n)設計具有導電性共聚高分子.....	17
Figure 1-4	(a) poly(styrene)- <i>b</i> -poly(isoprene)實驗相圖，(b)為poly-(styrene)- <i>b</i> -poly(isoprene) 在 the weak-segregation limit (WSL) for $\chi N \leq 10$ 及 the intermediate segregation region (ISR) for $10 < \chi N \leq 50$ 之處的理論相圖.....	18
Figure 1-5	為軟段-軟段共聚高分子自組裝型態，有體心力方 BCC、六角柱狀 HEX、雙連續相 OBDD 或是層狀 LAM (lamellae) 等.....	19
Figure 1-6	poly(styrene)- <i>b</i> -poly(butadiene)- <i>b</i> -poly(<i>tert</i> -butyl methacrylate) (SBT) 75 wt% 與 25 wt% poly(styrene)- <i>b</i> -poly(<i>tert</i> -butyl methacrylate) 聚摻的非中心對稱(non-entrosymmetric)穿透式電子顯微鏡結構圖.....	20
Figure 1-7	硬段-軟段共聚高分子、寡聚物的自組裝可能情況路徑...	20
Figure 1-8	PHIC-PS 自組裝列方式(a) wavy lamellar (b) bilayer, $f_{\text{PHIC}} = 0.96$ 或是(c) interdigitated, $f_{\text{PHIC}} = 0.98$	21
Figure 1-9	(a)PPE-PDMS 頭尾相接排列方式示意圖(b) PPE-PDMS 成膜時的自組裝型態.....	21
Figure 1-10	PPQ ₅₀ -PS ₃₀₀ 處於不同溶劑、溫度環境中，將呈現不同的自組裝型態.....	22
Figure 1-11	以共振苯環(conjugated π bond)為硬鏈段的共聚寡聚物....	23
Figure 1-12	以液晶特性的硬鏈段與 oligostyrene- <i>block</i> -oligoisoprene	

	為軟鏈段共聚，以 TEM 觀察其自組裝之情形.....	24
Figure 1-13	oligo(phenylene vinylene)- <i>block</i> -poly(ethylene oxide) m=6 n=45,由 TEM 觀察其自組裝的情形.....	25
Figure 1-14	polystyrene-oligothiophene-polystyrene triblock 以 SFM 觀 察其自主裝成有規則性的奈米孔洞.....	25
Figure 1-15	可經由 ATRP 聚合反應設計多種分子結構或是在末端官 能基的改質.....	26
Figure 1-16	適合以 ATRP 聚合反應的單體種類.....	27
Figure 1-17	ATRP 的反應機制.....	28
Figure 2-1	PPQ-PS 經氫鍵方式自組裝為 micell 狀後，待溶劑揮發後 形成分佈規則的六角狀高分子薄膜.....	42
Figure 2-2	顯示(a)PPP-PS (b)PS-star 表面之 SEM.....	43
Figure 2-3	以選擇性溶劑使 PPP-PS 聚集為球狀結構.....	43
Figure 2-4	為各種可以作為蜂窩狀多孔性高分子薄膜的材料.....	44
Figure 2-5	形成蜂窩狀、breath figure 的成膜機制.....	45
Figure 2-6	以 light scattering 實驗觀察成膜過程中的變化.....	46
Figure 2-7	以 light scattering 紀錄成膜過程.....	47
Figure 2-8	為 water/CS ₂ 與 water/(CS ₂ +PS-PPP)介面影像圖，且其表面 張力隨溶液濃度增加而下降.....	47
Figure 2-9	利用 OM 觀察此 3-D 結構的多孔性薄膜.....	48
Figure 2-10	表面處的缺陷在深度達到 15.3 μm 時，缺陷已不再出現..	49
Figure 2-11	顯示以星型高分子(Star-PS)為基材所作之多孔性高分子 薄膜與孔洞、濃度、分子量之間 3-D 的關係圖.....	50
Figure 3-1	compound 2 的 ¹ H-NMR 光譜.....	67
Figure 3-2	compound 2 的紅外線光譜.....	68
Figure 3-3	compound 2 的質譜.....	69
Figure 3-4	compound 3 的 ¹ H-NMR光譜.....	70
Figure 3-5	compound 3 的紅外線光譜.....	71
Figure 3-6	compound 3 的質譜.....	72
Figure 3-7	compound 4 的 ¹ H-NMR光譜.....	73
Figure 3-8	compound 4 的紅外線光譜.....	74
Figure 3-9	compound 4 的質譜.....	75

Figure 3-10	單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 的 ¹ H-NMR 光譜.....	76
Figure 3-11	單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 的紅外線光譜.....	77
Figure 3-12	單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 的質譜.....	78
Figure 3-13	ATRP 起始劑的 ¹ H-NMR 光譜.....	79
Figure 3-14	ATRP 起始劑的紅外線光譜.....	80
Figure 3-15	ATRP 起始劑的質譜.....	81
Figure 4-1	分子量為 13 萬的 ¹ H-NMR 光譜.....	107
Figure 4-2	PMMA 的 α -methyl proton ¹ H-NMR 光譜.....	108
Figure 4-3	PMMA 的 β -methylene proton ¹ H-NMR 光譜.....	108
Figure 4-4	Ketone methylene-terminate PMMA 的紅外線光譜.....	109
Figure 4-5	syndiotactic PMMA 的 FTIR 特徵吸收位置	110
Figure 4-6	Ketone methylene-terminated PMMA 的 DSC 圖.....	111
Figure 4-7	PPQ、ketone methylene-terminate PMMA 與 PPQ ₁₁₇ - <i>b</i> -PMMA ₁₃₀₀ 的紅外線光譜特殊吸收峰.....	112
Figure 4-8	硬段-軟段共聚高分子在 1000~2000cm ⁻¹ 的紅外線光譜....	113
Figure 4-9	軟鏈段為八萬的硬段-軟段共聚高分子之重量損失圖.....	114
Figure 4-10	軟鏈段為十三萬的硬段-軟段共聚高分子之重量損失.....	115
Figure 4-11	軟鏈段為二十五萬的硬段-軟段共聚高分子之重量損失圖.....	116
Figure 4-10	PPQ、ketone methylene-terminate PMMA 與 PPQ ₁₁₇ - <i>b</i> -PMMA ₁₃₀₀ 的紅外線光譜特殊吸收峰.....	117
Figure 4-11	硬段-軟段共聚高分子在 1000~2000cm ⁻¹ 的紅外線光譜....	118
Figure 4-12	軟鏈段為八萬的硬段-軟段共聚高分子, 升溫速率為 20 °C/min 之 DSC 圖.....	119
Figure 4-15	為 PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀ 在顯微鏡下之影像圖 (b) 為插入偏光版後之影像.....	120
Figure 4-16	PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀ 濃度為 0.1 wt % 顯微鏡之影像圖 (a) 未插入偏光版 (b) 插入偏光版後.....	121
Figure 4-17	(a) PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀ 1wt % 偏光顯微鏡 (b) PPQ ₁₁₇ PMMA ₁₃₀₀ 1wt % 偏光顯微鏡.....	122
Figure 4-18	(a) 為 1 wt % PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀ 插入偏光片後之顯微鏡影像圖濃度 (b) 為 1 wt % PPQ ₁₂₅ PMMA ₂₅₀₀ 插入偏光片後之顯微鏡影像圖濃度.....	123

Figure 4-19	PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀ 插入偏光片後之顯微鏡影像圖(a)濃度為0.3 wt % (b)濃度為0.5 wt % (c)濃度為1 wt %.....	124
Figure 4-20	PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀ 插入偏光片後之顯微鏡影像圖 (a)濃度為0.1wt % (b)濃度為0.5 wt % (c)濃度為1 wt %.....	125
Figure 4-21	PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀ 之SEM圖(a)為0.1 wt % (b)為0.5 wt % (c)為1 wt %.....	126
Figure 4-22	PPQ ₁₂₅ PMMA ₂₅₀₀ 插入偏光片後之顯微鏡影像圖 (a)濃度為0.5 wt % (b)濃度為1 wt %.....	127
Figure 4-23	濃度為0.5 wt %的PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀ 之SEM圖 (a)(b)薄膜之表面topview (c)薄膜之截面cross-section.....	128
Figure 4-24	濃度為1 wt %的 PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀ 表面與截面之SEM.....	129
Figure 4-25	濃度為1 wt %的 PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀ 之SEM圖 (a)(b)不同放大倍率薄膜表面topview.....	130
Figure 4-26	濃度為1 wt %的 PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀ 之SEM圖 (a)(b)(c)為不同放大倍率的薄膜表面topview.....	131
Figure 4-27	(a)為0.5 wt %的 PPQ ₁₂₀ PMMA ₈₀₀ 之SEM圖 (b)為0.5 wt %的 PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀ 之SEM圖.....	132
Figure 4-28	(a)為1 wt %的 PPQ ₁₂₅ PMMA ₂₅₀₀ 之SEM圖 (b)為1 wt %的 PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀ 之SEM圖.....	133
Figure 4-29	濃度為1wt %的 PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀ 在不同環境下成膜之影像圖 (a)溼度65 % (b)溼度73 % (c)溼度83 %.....	134
Figure 4-30	為0.5 wt % PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀ 之SEM圖(a)溼度65 % (b)溼度73 % (c)溼度83 %.....	135
Figure 4-31	(a)為0.005 wt % PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀ 之SEM圖 (b)為0.003 wt % PPQ ₁₁₇ PMMA ₁₃₀₀ 之SEM圖.....	136
Figure 4-32	蜂窩狀高分子薄膜的成膜機制過程模擬圖.....	137
Figure 4-33	(a)共聚高分子受到表面張力之示意圖 (b)共聚高分子在薄膜內聚集之模擬圖.....	138
Figure 4-34	為純PMMA以及各種不同組成比例的硬軟鏈段共聚高分子在水中的界面張力比圖.....	139
Figure 4-35	(a)(b)為PPQ ₅₀ PMMA ₃₀₀ 隨濃度增加之界面張力影像圖(c)為PPQ ₅₀ PMMA ₃₀₀ 隨濃度增加在水中界面張力的變化圖..	140

表索引

Table 4-1	由 ATRP 合成 ketone methylene-terminated PMMA 的條件比例，轉化率及分子量.....	103
Table 4-2	以 GPC 和 NMR 分析 ketone methylene-terminated PMMA 的分子量及玻璃轉移溫度 T_g	104
Table 4-3	經乙醇/三乙胺萃取後的硬段-軟段共聚高分子 (PPQ-PMMA) 收成產率、及 T_g , T_d	104
Table 4-4	由 TGA 計算其 PPQ 在硬段-軟段共聚高分子 (PPQ-PMMA) 中的含量，與 Mr 值.....	105
Table 4-5	為硬軟鏈段嵌段共聚高分子及單純的 PMMA 在水中的界面張力.....	106



合成結構圖索引

Scheme 1-1	ATRP 的反應機制.....	27
Scheme 4-1	合成單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 步驟.....	100
Scheme 4-2	起始劑的合成步驟.....	101
Scheme 4-3	以原子轉移自由基聚合反應合成 PMMA.....	101
Scheme 4-4	以縮合反應聚合 poly(phenylquinoline)- <i>block</i> -poly(methyl methacrylate)	102

