

第一章 緒論

1-1 前言

現今大多數的材料都需要經過額外化學的處理或經由電漿 (plasma) 改質、表面覆蓋 (coating)、表面接枝... 等方法才可使材料更適合的運用在特殊領域中，然而經由分子設計過後的嵌段寡聚物與高分子可以利用許多方法使其自組裝 (self-assembly) 形成某特殊型態結構，利用於特殊功能、材料上之運用則可省去許多沒必要的改質步驟或多餘的額外處理的功夫。因此運用分子設計，而具有自組裝特性的嵌段高分子 (diblock copolymer) 均受到許多的矚目與探討。

具有自組裝材料 (self-assembled materials) 特性的超分子 (supramolecular) 有以下幾種設計嵌段共聚高分子 (diblock copolymer) 的方式

Figure 1-1 [1]:

- i. 軟段-軟段共聚高分子 (coil-coil diblock copolymers)
- ii. 硬段-軟段共聚高分子 (rod-coil diblock copolymers)
- iii. 硬段-軟段共聚寡聚物 (rod-coil diblock oligomers)

在此定義中整個莫耳分子量小於 20000 g/mol 為硬段-軟段共聚寡聚物，若分子量超過 20000 g/mol 則被定義為硬段-軟段共聚高分子，但以分子量來分只是大略性的，主要還是看其合成方法來定義，經由一般有機化學合成步驟方式及純化方法 (如層析方法 column

chromatography)的為硬段-軟段共聚寡聚物，然而硬段-軟段共聚高分子則通常是經由高分子化學合成方式。

不同型態、種類的嵌段共聚高分子(diblock copolymer)分別具有不同的特性，其中可經由兩種因素促使此類高分子自組裝的排列，首先可由高分子本生的化性、結構，再者超分子(supramolecular)會因所處環境的不同，而使分子自組裝成某特殊型態，如經由非共價健的作用力來使高分子可經由氫健(hydrogen bonding)、電子靜電力(electrostatic interactions)、凡得瓦力(van der waals bond)或親疏水性(hydrophilic and hydrophobic)的作用力，使高分子微相分離並且排列成許多有趣的特殊型態結構 [2-6]。

此外相較於軟段-軟段共聚高分子(coil-coil diblock copolymers)，硬-軟嵌段共聚高分子(rod-coil diblock copolymers)不需要有較小的分子量分布(monodisperse)的要求，及相當大的分子量才能具有分相的能力，硬-軟嵌段共聚高分子只需具有小分子量的硬段即可達到相分離以產生一些有趣的型態學，也因此些優點而吸引許多學者深入探討。

1-2 文獻回顧

在 高分子科學學門的發展歷史，除了合成新穎高分子、發現新的特性、用途外，名詞定義的區分也頗為重要；於是 1920 年間學者 Staudinger [7] 首先提出經由共價鍵將具有反應官能基的分子單體聚合起來的行為稱為 高分子聚合 (polymerization)，並定義一名詞 “macromolecule” 來形容此概念而生的大分子，包括天然橡膠、聚乙烯、工程塑膠....，而後又將包含其中是以經由非共價鍵結合的聚集行為，如由二級鍵而聚集的行為 (colloid type aggregate) 予以分開後，則分別發展出 高分子科學 (polymer science) 與 膠質科學 (colloid science)。



如今，在 1990 年提出 “supramolecular chemistry” 一名詞 [8]，是根據分子間為非共價鍵 (noncovalent bond) 或共價鍵 (covalent bond) 聯繫在一起的觀念來區分超分子化學 (supramolecular chemistry) 及分子化學 (molecular chemistry)；因此經由二級鍵 (secondary bond) 將有順序的結構連結在一起的則稱之為超分子聚合體 (supramolecular polymer)，學者 Ciferri 稱此自組裝型過程 (assembly processes) 為 supramolecular polymerization [9]，如此而明確的區分重複單位是經由合成方式所形成的共價鍵而聯繫在一起 高分子聚合體 (molecular polymer)。Figure 1-2 圖示三種超分子高分子結合的型態 [10]。

超分子化學小可包含有機化學的自組裝結構，大可延伸到高分子間的自組裝，本篇論文將專注於超分子聚合體(supramolecular polymer)自組裝方面的探討，首先在高分子設計方面，Figure 1-3 圖示多種結構的共聚高分子有直線型、星狀、樹枝狀等等....型態的共聚高分子〔10〕，並經由非共價健的作用力來使高分子微相分離。接下來就以軟段-軟段共聚高分子、硬段-軟段共聚高分子、硬段-軟段共聚寡聚物三種嵌段共聚物型態簡單的介紹其發展歷史。

1-2.1 軟段-軟段共聚高分子(coil-coil diblock copolymers)

軟段-軟段共聚高分子即是指具有兩段不相溶與具有不相同化學特性高分子，並且具有可彎曲、柔軟特性的軟段所形成之共聚物，如 poly(ethylene oxide)、poly(methyl methacrylate)、poly(isoprene)，polystyrene等都具有此特性，由這類高分子所共聚形成之 AB 共聚高分子則稱之為“軟段-軟段共聚高分子”，如 poly(*tert*-butyl acrylate)-*b*-poly(2-cinnamoyl ethyl methacrylate) (PtBA-*b*-PCEMA)〔11〕，然而此類共聚高分子會因其兩段的特性不同產生微相分離及許多有趣的型態。

在過去的十年中對此方面的研究已有很詳細、深入的探討，如利用 ΔH_m 混合焓(the enthalpy of mixing)， ΔS_m 混合熵(the entropy of mixing)的驅動力來解釋在自組裝過程的相分離行為，及其相對於

相圖上的位置與其自組裝結構之關係。並引入Flory-Huggins theory，藉由熱力學相圖之建立探討其機制 [12]，如Figure 1-4 圖示poly (styrene) -*b*- poly (isoprene)實驗及理論相圖，其中決定相分離的三個因子分別為： $N(=N_A+N_B)$ 為共聚高分子的整體聚合度、 χ 為Flory-Huggins interaction parameter， f_i ($f_A=1-f_B$)為體積組成分率，而軟段-軟段共聚高分子可能形成許多種的型態，將如Figure 1-5 所示，像是由於其中一端的高分子自己糾結聚集形成微小之小球，並附在另一端伸展開的高分子基材上形成體心立方 BCC (body-centered cubic lattice)之型態、或是排列成六角柱狀 HEX (hexagonal)、雙連續相形OBDD(ordered bicontinuous double diamond or gyroid)、或是排列有序的層狀 LAM (lamellae)等....結構 [13]。

甚至將軟段-軟段共聚高分子與單聚高分子、或共聚高分子進行聚摻後，又將再度另形成其他有趣的型態，如 Stadler et al [14] 將 poly(styrene)-*b*-poly(isoprene)-*b*-poly(*tert*-butyl methacrylate) 與 poly(styrene)-*b*-poly(*tert*-butyl methacrylate)聚摻後形成 Figure 1-6 所示非中心對稱型(noncentrosymmetric)的層狀結構，其每個區間距離 (domain spacing)大約為 60nm，Stadler et al 除了發現這些有趣的型態外，發覺 poly(styrene)-*b*-poly(isoprene)-*b*-poly(*tert*-butyl meth-

acrylate)與 poly(styrene)-*b*-poly(*tert*-butyl methacrylate)聚摻後的薄膜兼具其他有趣的性質如具有非線性光學特性(second-order nonlinear optical activity)。

綜上而言，運用軟段-軟段共聚高分子將會產生千變萬化的自組裝特性，如加以與其他高分子聚摻後又有更加多變的型態與性質材料的運用，像形成非線性光學材料的層狀結構、或是形成雙連續奈米孔洞薄膜(nanoporous membrane)或是將聚摻摻入的高分子洗去形成微米孔洞薄膜(microporous membrane)，因此可以將軟段-軟段共聚高分子具有自組裝的特性運用在各種材料領域上之應用。



1-2.2 硬段-軟段共聚高分子(rod-coil diblock copolymers)

將堅硬的、不易彎曲的嵌段取代前者軟段-軟段共聚高分子的其中一軟鏈段即是我們所稱之的硬段-軟段共聚高分子。但在硬段-軟段共聚高分子中則不僅以如同軟段-軟段共聚高分子單之相分離方式形成多種特殊型態；硬段-軟段共聚高分子除了受Flory-Huggins χ parameter影響外另受兩段高分子的特性、結構不同或是彼此作用力的因素而共同影響形成特殊之結構，Figure 1-7 為多種自組裝因素〔15〕，如當硬鏈段的結晶溫度在軟鏈段的 T_g 上或下，將會形成不同型態之結構，譬如硬段的結晶溫度高於軟段的 T_g 時，當其降溫發生相分離時，其柔軟的軟段會纏繞在硬段結晶區周圍。

除此之外，還可選用不同的溶劑來變化結構，若選用同時可溶解兩段硬段、軟段高分子的溶劑時，當溶劑揮發時會伴隨著發生連續性的相分離，並直到最穩定的型態為止。或是選用只溶一端的溶劑，如此在溶劑中此共聚物就以先自組裝成某種特殊結構，而不須經由製膜、揮發溶劑過程方能有自組裝特性。

將硬段-軟段共聚高分子的硬段作區分可分為幾種種類，分別是用具有的胜肽鍵(polypeptide)的螺旋狀硬段(helical rods)，如Thomas and Ober et al.〔16〕以poly(hexyl isocyanate) 當硬段端與軟段端 polystyrene 共聚，其中硬段比例 f_{PHIC} 為 0.42 -0.98，其型態會隨硬段端

所佔之比不同而有所不同，如Figure 1-8 自組裝排列成wavy lamellar、bilayer 或是interdigitated 結構；或是以具有光電特性的共軛鍵 (conjugated rods)做為共聚高分子硬段端，學者Müllen則以陰離子的方式合成 α -(phenyl)- ω -(hydroxy methylphenyl) - poly(fluoren-2,7-ylene) 為硬段與 poly (ethylene oxide) 共聚；學者François [17] 以 poly-(*para*-phenylene)與poly (styrene)共聚形成PPP-b-PS硬段-軟段共聚高分子，並以CS₂為溶劑並在潮溼的環境中揮發成膜時，將形成蜂窩狀六角形特殊的型態。

Godt et al.以 poly (*p*-phenyleneethynylene)與 poly(isoprene)或 poly (ethylene oxide)共聚成 AB 兩段或 ABA 三段共聚高分子，而 Lazzaroni et al. [18] 同以 poly (*p*-phenyleneethynylene)或是 poly- (*p*-phenylene) 為硬段所形成各種硬段-軟段共聚高分子，其以 AFM 觀測其型態，發現是硬段與硬段整齊排列並連接其短鏈端，Figure 1-9 則為其自組裝的模型示意圖。

學者Jenekhe et al. [19] 在1998年時以 poly (phenylquinoline) 為硬端與軟端 polystyrene 共聚成嵌段共聚高分子(PPQ-PS)，並發現即使硬段端沒有較小的分子分布(monodisperse)，仍然可以排列出很漂亮的型態、結構，Jenekhe et al.將 PPQ-PS 處於不同溶劑的環境中，將呈現其不同的型態，如球型或是圓柱型...等，如 Figure 1-10 所示。

1-2.3 硬段-軟段共聚寡聚物(rod-coil diblock oligomers)

傳統的軟段-軟段嵌段共聚高分子，是採用性質差異較大的高分子以及須同時提高其分子量的大小才可以增加 χN 值，以達到相分離的效果，但若將其中一軟段端改接性質堅硬的物質時，則只需以低分子量的硬段端即可增加 Flory-Huggins χ -parameter，不須如 coil-coil 一般要有高的聚合度即可達到相分離效果，此即為硬段-軟段共聚優點之一，此外其相分離所形成之特殊區域的大小及型態與傳統共聚高分子也有所不同，這些有趣的型態學與特殊性則吸引許多學者紛紛投入硬段-軟段嵌段共聚高分子方面的研究探討。

如在近幾年來，已有許多學者發表許多種類的硬鏈段，像是以液晶或是以共軛苯環(conjugated π bond)為硬鏈段，Figure 1-11 所示多種硬段-軟段共聚寡聚物分子結構，1~3 主以液晶作為硬鏈段種類，4~6 則以共振苯環為硬鏈段種類的共聚寡聚物。

學者 S. I. Stupp [20] 以具有液晶特性的硬鏈段與 oligostyrene-block-oligoisoprene 為軟鏈段共聚，由 TEM 發現其自主裝成有規則性的六角柱奈米結構，並以分子模擬出其自組裝的的型態，Figure 1-12 所示，首先約 100 個硬段-軟段共聚高分子鏈聚集時，將會形成香菇狀的奈米結構(mushroom-shape nanostructure)，而後彼此利用其親水端與疏水端彼此間吸引與排斥力造成此高規則性的排列，另一有趣的

是其中表面(top view)與側面(side view)所形成之型態竟完全的不同，此有趣的發現，更是深深具有人們去研究與探討的吸引力。

或是採以共振苯環的 phenylene vinylene [21] 及以具有導電特性的 oligothiophene 為做為共聚高分子的硬段端，學者 Hempenius [22] 則以將 oligothiophene 與 polystyrene 共聚為 ABA 結構的高分子；我們可以理解若採以不同的硬段-軟段共聚高分子結構，將會對高分子本身的光電特性產生極大的性質差異，除此之外，由 Figure 1-13 及 Figure 1-14 還帶給我們另一個資訊：採以不同高分子結構還將造成分子間的作用力不同導致其自組裝的特性、型態產生極大之差異。oligo(phenylene vinylene)-*block*-poly(ethylene oxide) ,則以 cylindrical micelle 方式相互纏繞，而與 Figure 1-13 所示的 polystyrene-oligothiophene-polystyrene triblock 自主裝成有規則性的六角柱排列有極大的不同。

1-3 原子轉移自由基聚合(ATRP)

在過去幾年來，利用活性聚合(living polymerization) 合成具官能性與特殊結構高分子的研究頗受重視；在活性聚合中因活性聚合，缺乏鏈轉移(chain transfer) 與鏈終止反應(chain termination) ，而可以有效地控制聚合物的分子量與組成，之中可控/活性自由基聚合(controlled/living radical polymerization, CRP) 近幾年來發展快速，由於自由基聚合適用的單體範圍較廣，在工業中大量採用自由基反應製備高分子，所以不論業界與學界都積極發展新的CRP方法並且試圖了解其中的機制。像是reversible addition-fragmentation transfer (RAFT)、nitroxide mediated polymerization (NMP) 或是 stable free radical polymerization (SFRP)皆屬於常用的CRP種類，但由於實際的自由基加成聚合反應常有鏈轉移反應(chain transfer)發生，當鏈轉移發生時，自由基鏈會失去活性而停止生長，同時有一新的自由基鏈產生以取代其地位，因此鏈轉移會造成較短的鏈段。有鑑於傳統自由基聚合的缺點，於1995 年Matyjaszewski 和Sawamoto 兩個研究小組分別發表以過渡金屬作為催化劑的原子轉移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)可以有效地改善反應過程中自由基數目過多的缺點。

此利用過渡金屬催化的原子轉移自由基聚合(atom transfer radical

polymerization, ATRP) 也是屬於CRP 中的一種，其反應機制如 scheme 1-1，起始劑(initiator, R-X) 上的鹵素原子轉移至過渡金屬錯合物 $M_t^n - Y/\text{Ligand}$, Y 代表另一個配位基或對離子)，使得金屬氧化，產生具有活性的自由基，且活性自由基的失去活性(deactivation) 反應速率遠大於dormant species的活化反應速率，因此系統中的自由基濃度很低，不可逆的鏈轉移與鏈終止反應得到有效的抑制，使得此種活性聚合可以在鏈成長的過程中，減少鏈轉移及終止反應的發生，有效的控制所需要的分子量並同時得到分子量分佈(PDI)小的高分子($1.0 < M_w/M_n < 1.5$)。



此外，以原子轉移自由基聚合方式合成的高分子鏈末端將會接有鹵素官能基，而此鹵素官能基將可作為下一繼續起始反應的活性官能基，故將可利用此優點，將末端具有鹵素X的高分子做為大分子的起始劑(macro-molecular)和其他的單體進行共聚反應，運用這個方法可以發展出一些新的高分子材料。或可藉由調整、改變起始劑和單體的莫耳比，以及掌握起始劑的化性與末端中心、側面位置具有鹵素官能基團的結構，便能以此聚合方式合成如Figure 1-15所示〔23〕隨機型(random)、枝鏈型(graft) ... 等各種直鏈型共聚單聚高分子或是設計出放射狀(hyperbranched)、樹枝狀(dendritic)、星狀(star)、梳狀(comb)... 等具幾何變化的高分子材料。。

此外與其他CRP方法相比，所適用的單體範圍非常廣泛此即為
ATRP另一優點；ATRP所適用之單體主要包括四大類，如所示Figure
1-16：苯乙烯(styrene)、丙烯 (acrylonitrile)、丙烯酸酯(acrylate)、甲
基丙烯酸酯(methacrylate)及其具有不同官能基的衍生物〔24〕。



1-4 參考文獻

1. Klok, H.-A.; Lecommandoux, S. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217
2. Whitesides, G. M. ; Mathias, J. P.; Seto, C. P. *Science* **1991**, *254*, 1312
3. Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry*; VCH: Weinheim, Germany, 1995
4. Muthukumar, M.; Ober, C. K. ; Thomas, E. L. *Science* **1997**, *277*, 1225
5. Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195
6. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press: London, **1992**
7. Staudinger, H. *Ber.* **1920**, *53*, 1073
8. Lehn, J-M *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304
9. Ciferri, A. *Liquid Crystals* **1999**, *26*, 489
10. Ciferri, A. *supramolecular polymers-chapter1 Mechanism of Supramolecular Polymerizations*; Marcel Dekker: New York **2000**
11. Liu, G.; Ding, J.; Guo, A.; Herfort, M.; Bazett-Jones, D. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1851
12. a) Bates, F. S. *Science* **1991**, *251*, 898. b) Fredrickson, G. H.; Bates, F. S. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, *26*, 501
13. a) Wane , Z. G.; Zheng, W. *Macromolecules* **1996**, *28*, 7215 b) Forster, S.; Khandpur, A. K.; Zhao, J.; Frank, S. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6922
14. Goldacker, T.; Abetz, V.; Stadler, R.; Erukhimovich, I.; Leibler, L. *Nature* **1999**, *398*, 137

15. Klok, H. A.; Lecommandoux, S. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1217
16. Chen, J. T.; Thomas, E. L.; Ober, C. K.; Mao, G. *Science* **1996**, *273*, 343
17. Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B. *Nature* **1994**, *369*, 387
18. Leclere, P.; Calderone, A.; Marsitzky, D.; Francke, V.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Bredas, J. L.; Lazzaroni, R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1042
19. Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science* **1998**, *279*, 1903
20. Stupp, S. I.; Lebonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A. *Science* **1997**, *276*, 384
21. Wang, H.; Wang, H. H.; Urban, V. S.; Littrell, K. C.; Thiyagarajan, P.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6855
22. Hempenius, M. A.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Janssen, R. A. J.; Sheiko, S. S.; Spatz, J. P.; Möller, M.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2798
23. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901
24. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990

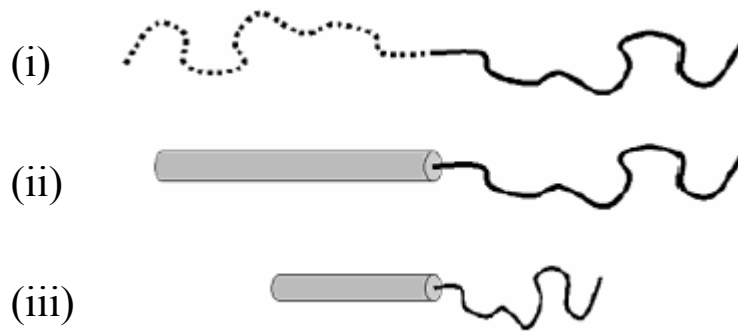


Figure 1-1 代表性的三種嵌段共聚高分子型態(i) 軟段-軟段共聚高分子，(ii)硬段-軟段共聚高分子， $MW > 20000 \text{ g/mol}$ ，(iii)硬段-軟段共聚聚寡聚物， $MW < 20000 \text{ g/mol}$ 。[1]

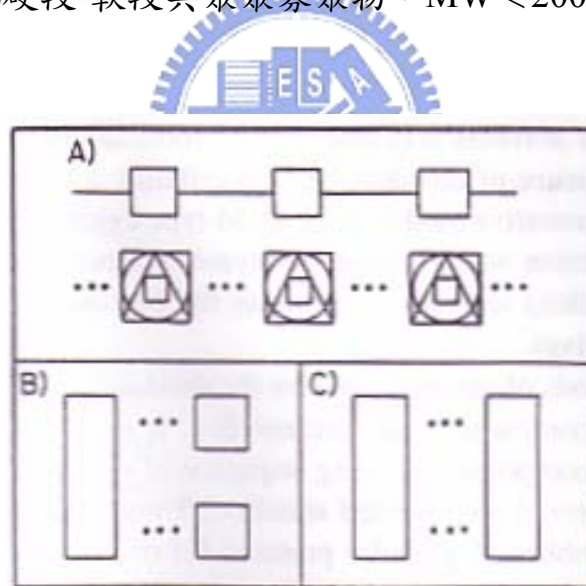


Figure 1-2 A)分別為由共價鍵將重複單位鍵結在一起的直線型高分子與由二級鍵所組成的超分子組態 B)高分子與小分子經二級鍵束縛成超分子結構 C)為兩個高分子束縛而成超分子結構。[10]

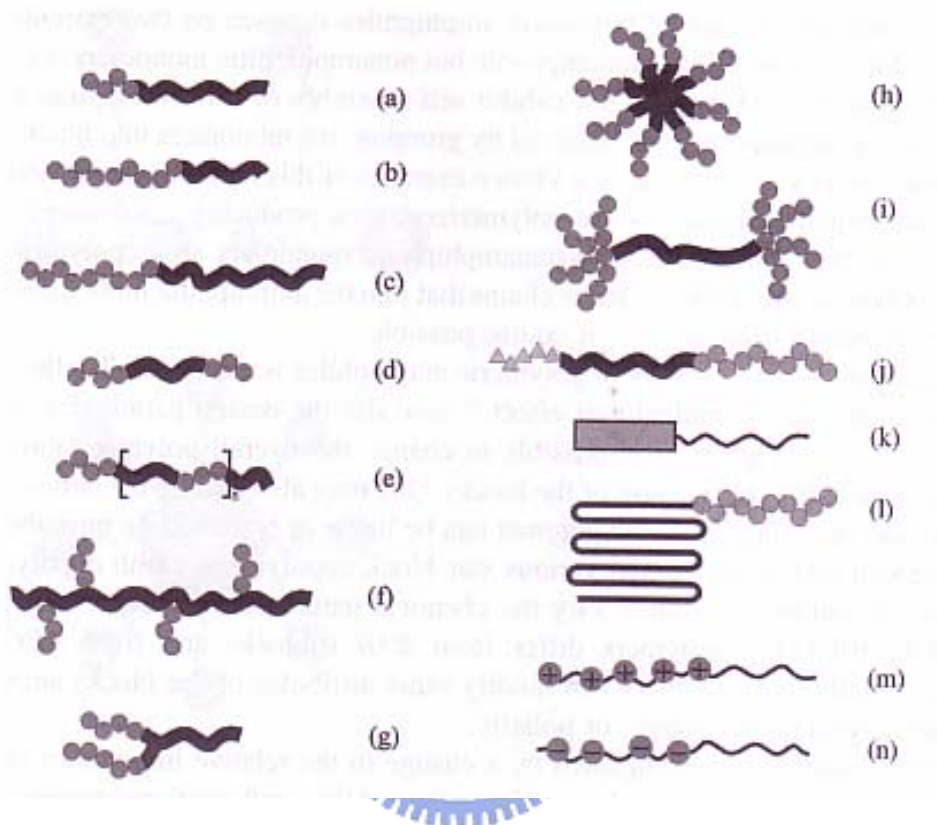


Figure 1-3 圖示多種共聚高分子結構，(a-b)設計 AB 共聚高分子的相對鏈長，(d,e)設計不同重複鏈段的 ABA 共聚高分子，(f-i)設計接枝狀、樹枝狀、星狀高分子，(j)設計 ABC 共聚高分子，(k,l)設計具有硬段、結晶特性的共聚高分子，(m,n)設計具有導電性共聚高分子。[10]

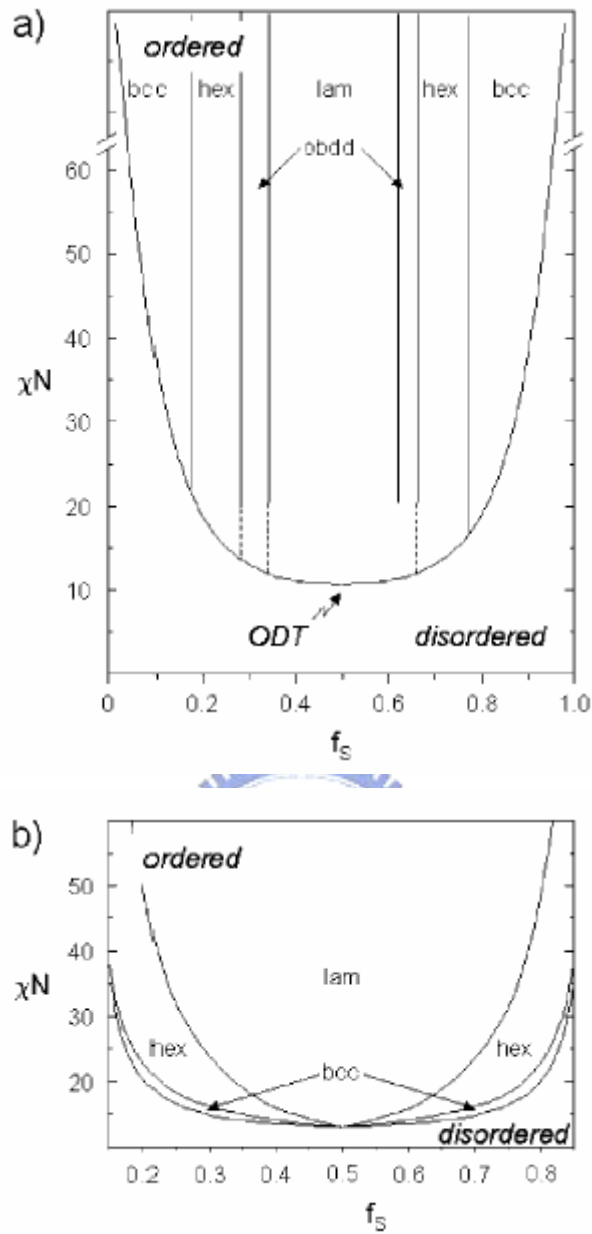


Figure 1-4 (a) poly(styrene)-*b*-poly(isoprene)實驗相圖 (b)為poly-(styrene)-*b*-poly(isoprene) 在 the weak-segregation limit (WSL) for $\chi N \leq 10$ 及 the intermediate segregation region (ISR) for $10 < \chi N \leq 50$ 之處的理論相圖。 [12]

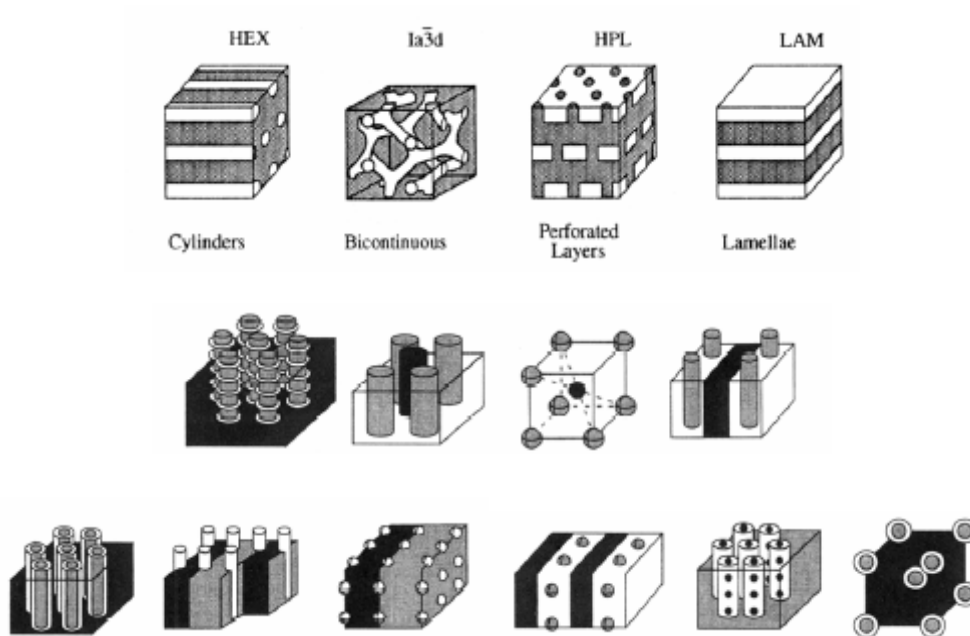


Figure 1-5 為軟段-軟段共聚高分子自組裝型態，有體心力方 BCC (body-centered cubic lattice)、六角柱狀 HEX (hexagonal)、雙連續相 OBDD (ordered bicontinuous double diamond or gyroid)、或是層狀 LAM (lamellae) 等...。[13]

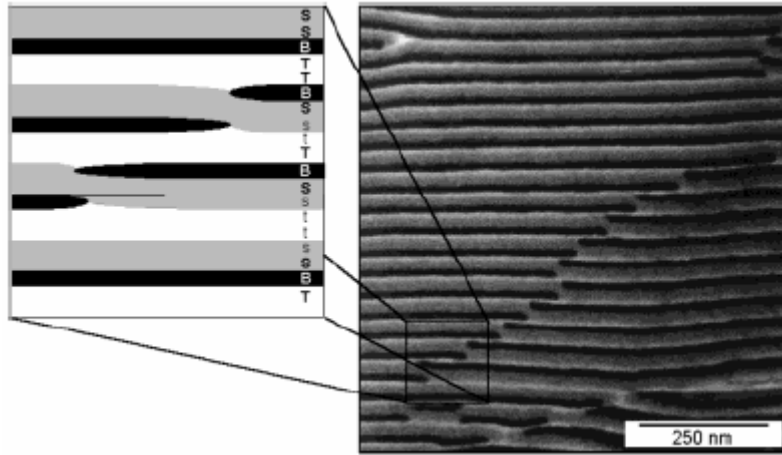


Figure 1-6 poly(styrene)-*b*-poly(butadiene)-*b*-poly(*tert*-butyl methacrylate) (SBT) 75 wt % 與 25 wt % poly(styrene)-*b*-poly(*tert*-butyl methacrylate) 聚摻的非中心對稱 (non-entrosymmetric)，為穿透式電子顯微鏡(Transmission electron micrograph) 超分子結構圖。[14]

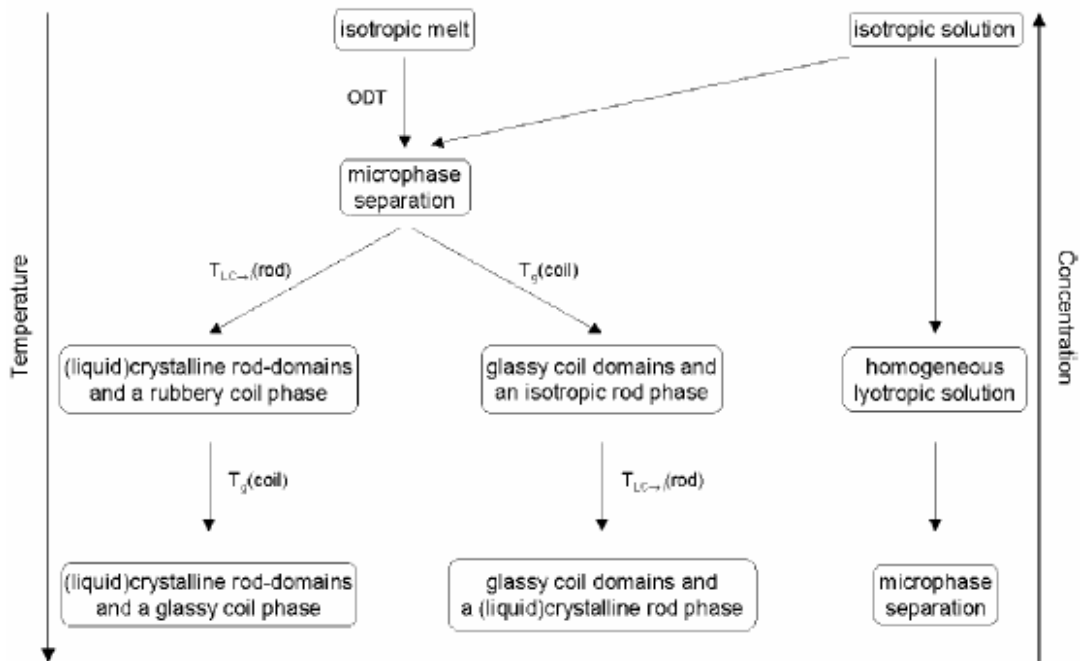


Figure 1-7 硬段-軟段共聚高分子、寡聚物的自組裝可能情況路徑

[15]

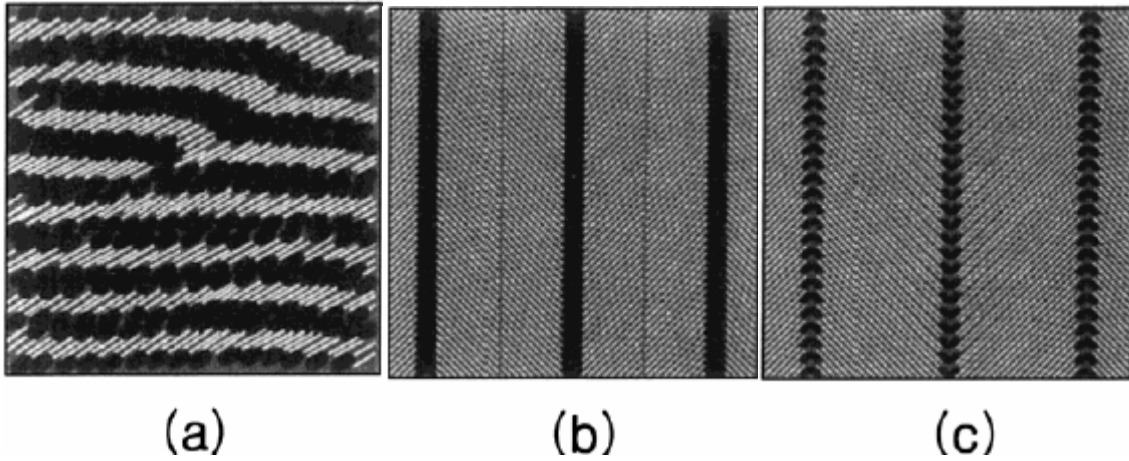


Figure 1-8 PHIC-PS 自組裝列方式(a) wavy lamellar (b) bilayer, $f_{\text{PHIC}} = 0.96$ 或是 (c) interdigitated, $f_{\text{PHIC}} = 0.98$ [16]

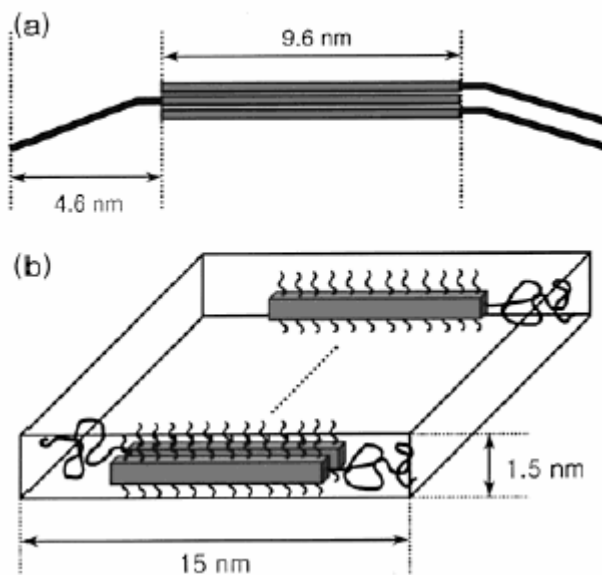


Figure 1-9 (a) poly(*p*-phenyleneethynylene)-*block*-poly(dimethylsiloxane) (PPE-PDMS) 頭尾相接排列方式示意圖 (b) PPE-PDMS 成膜時的自組裝型態 [18]

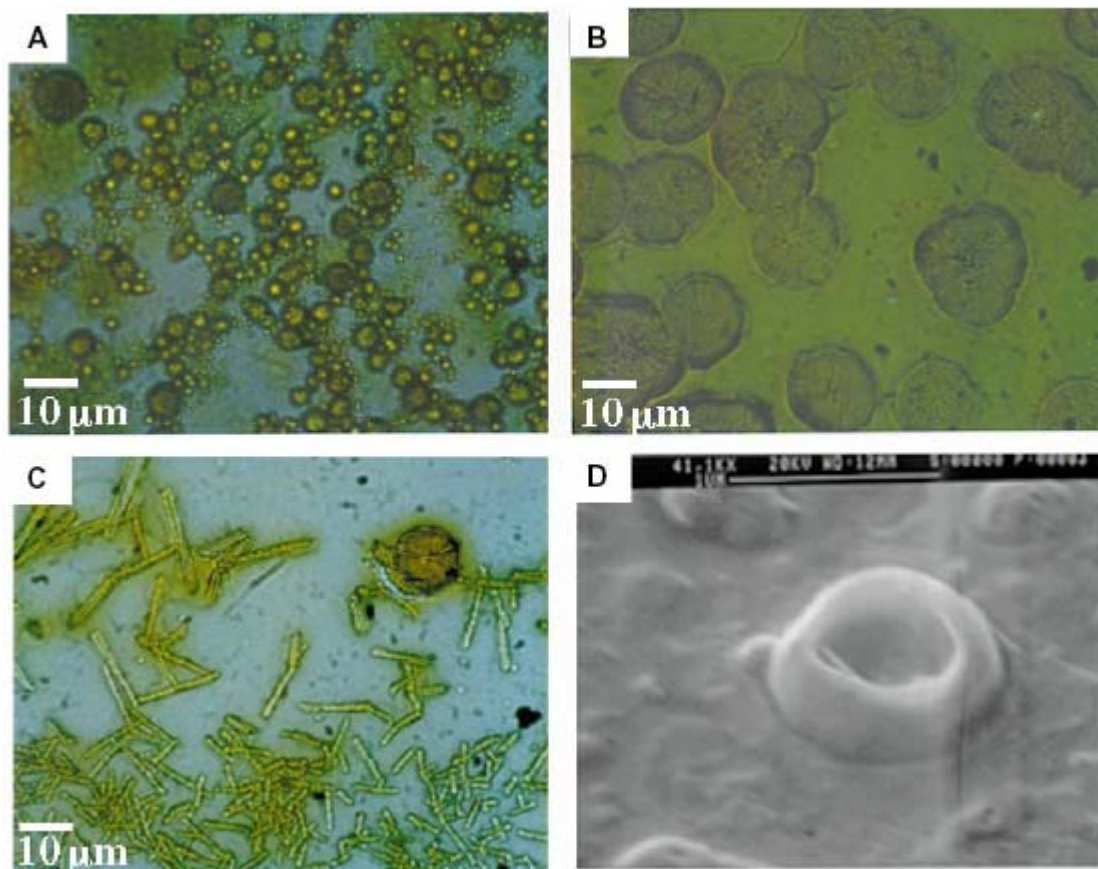
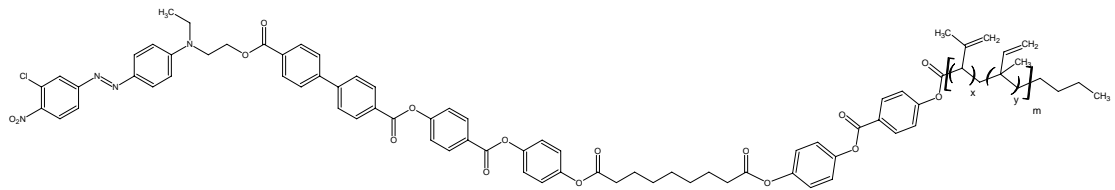
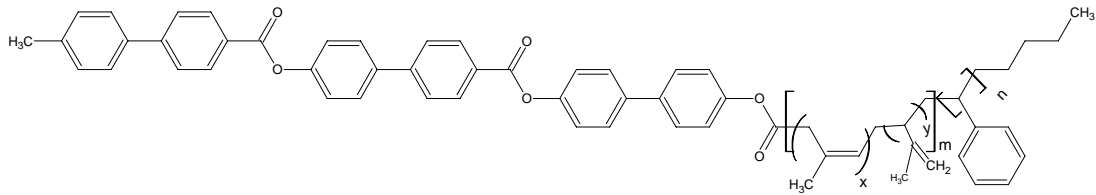


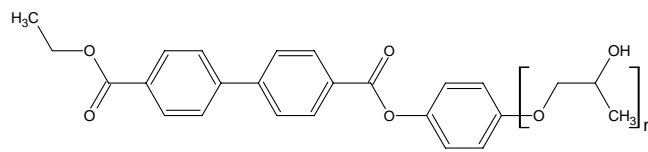
Figure 1-10 (A)至(C)為光學顯微鏡所照之圖，(A)在 1:1 的 TFA:DCM 95°C 環境下為球型聚集(spherical aggregates)，(B) 在 1:1 的 TFA:DCM 25°C 環境下為層狀(lamellae)聚集，(C)在 9:1 TFA:DCM 25°C 環境下將自組裝成圓柱狀 (cylinders)型態，(D)為掃描式電子顯微鏡 SEM 照出在 1:1-1:4 TFA:DCM, 25°C 環境下自組裝成 vesicles 型態 [19]



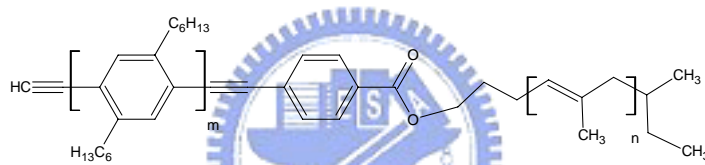
1. $m=50\sim110$ ($m=x+y$)



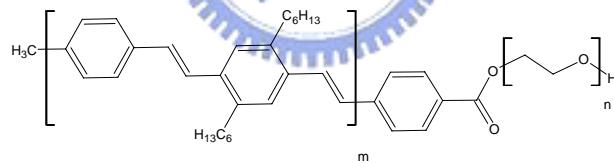
2. $m=x+y=9$, $n=9$



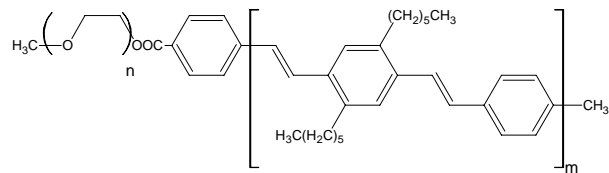
3. $n=7\sim20$



4. $m=2$, $n=100$



5. $m=4\sim6$, $n=45\sim110$



6. $m=4, 6$ $n=45, 114$

Figure 1-11 近年來合成多種硬-軟嵌段共聚寡聚物，1~3主以液晶作為硬鏈段種類，4~6則以共振苯環(conjugated π bond)為硬鏈段種類的共聚寡聚物。

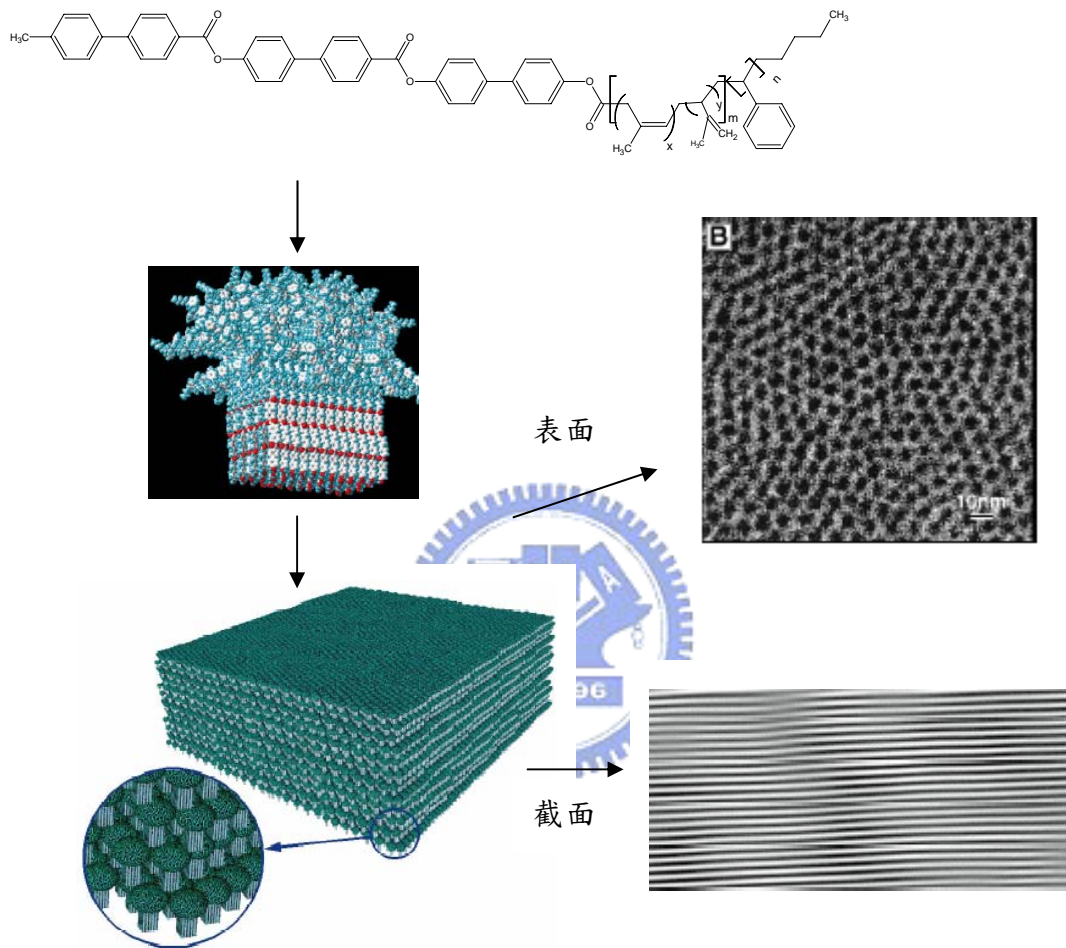


Figure 1-12 以液晶特性的硬鏈段與oligostyrene-*block*-oligoisoprene
為軟鏈段共聚，以TEM觀察其自組裝之情形 [20]

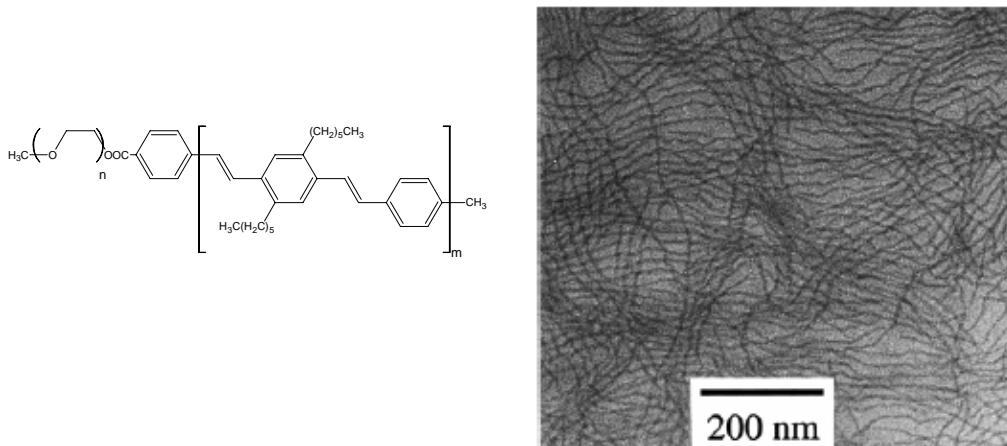


Figure 1-13 oligo(phenylene vinylene)-*block*-poly(ethylene oxide) $m=6$
 $n=45$,由TEM觀察其自組裝的情形 [21]

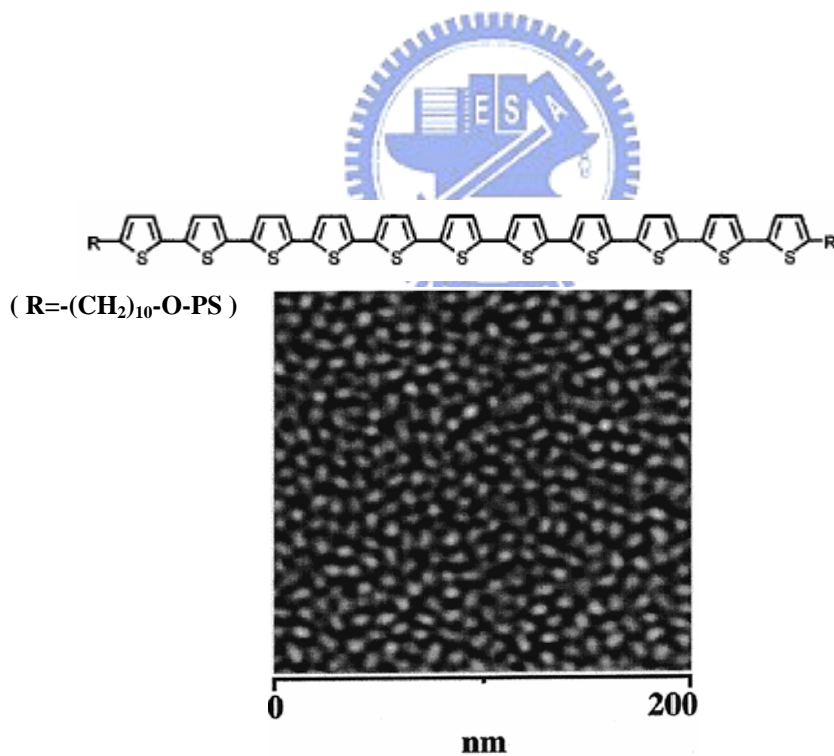


Figure 1-14 polystyrene-oligothiophene-polystyrene triblock以SFM觀
 察其自主裝成有規則性的奈米孔洞 [22]

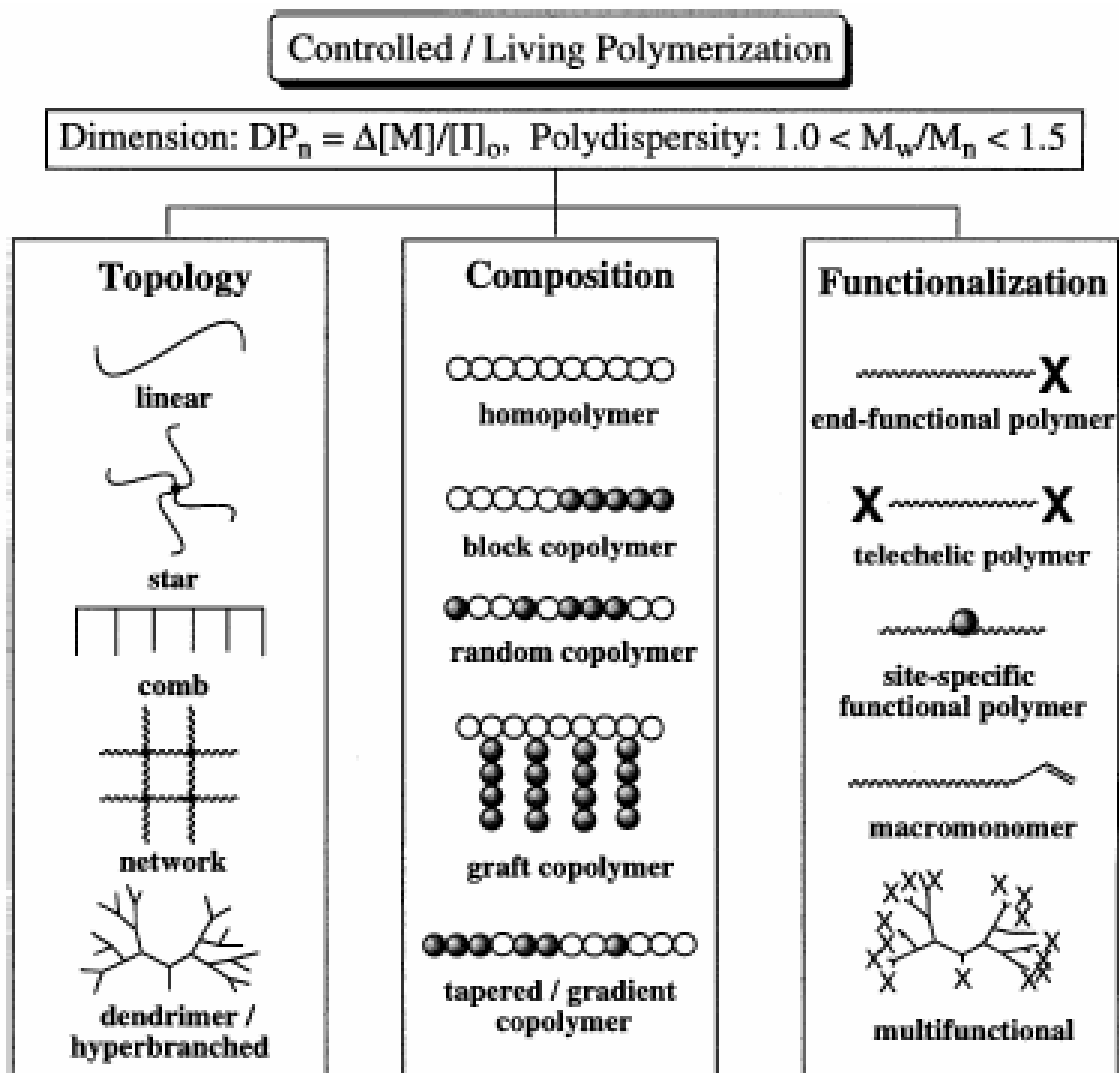


Figure 1-15可經由ATRP聚合反應設計多種分子結構，此外在型態學上的設計或是末端官能基的改質，皆有許多重大的貢獻 [23]

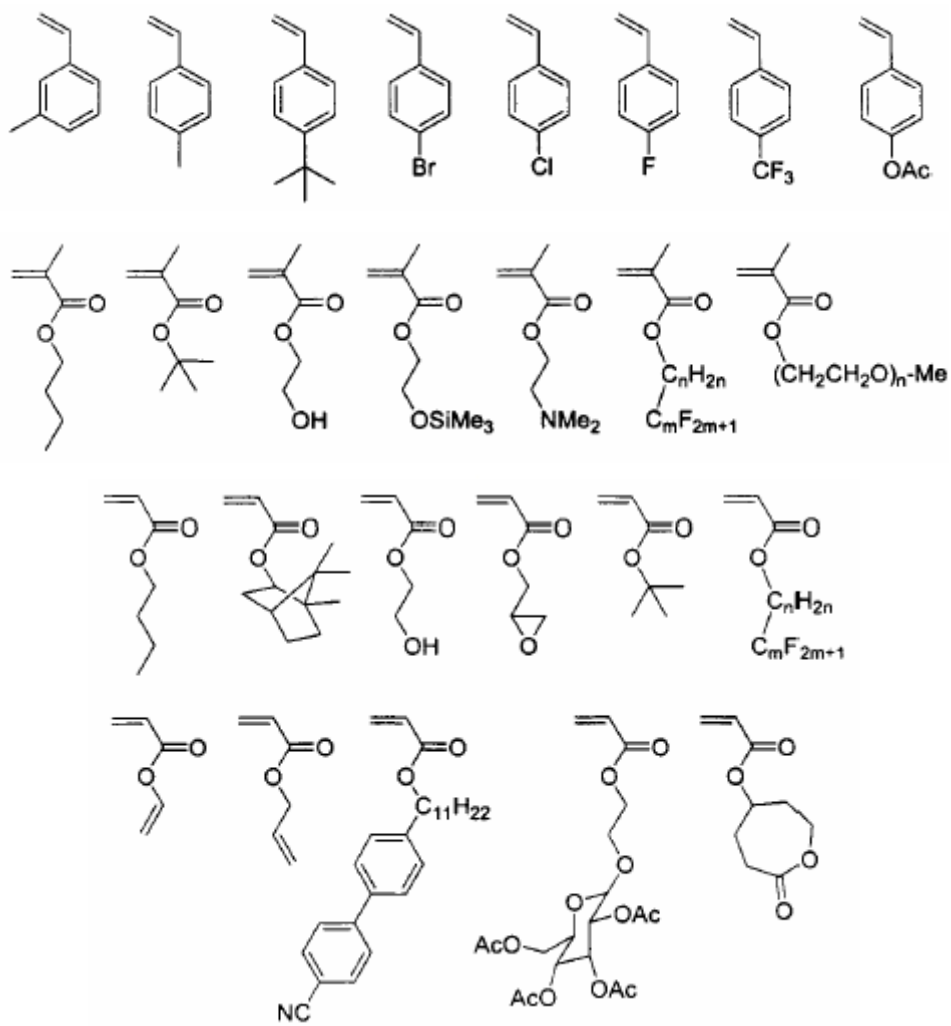
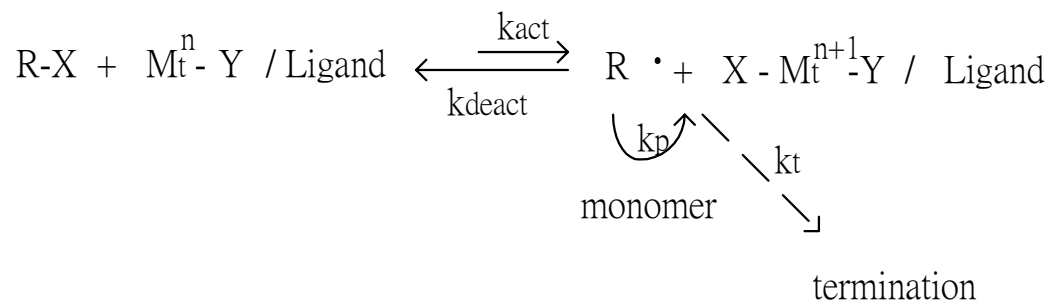


Figure 1-16 適合以ATRP聚合反應的單體種類 [24]



Scheme 1-1 ATRP的反應機制



第二章 原理部分

2-1 原子轉移自由基聚合(ATRP)原理

ATRP系統中利用起始劑上的鹵素原子轉移至過渡金屬錯合物 M_t^n -Y/Ligand 使得金屬氧化，產生自由基，然而自由基又易再與 M_t^{n+1} -Y 結合作一可逆去活化反應。造成此可逆的平衡反應中的自由基濃度很低，不可逆的鏈轉移與鏈終止反應得到有效的抑制，最終得到所需的分子量、狹小的分子量分佈值(PDI)。

ATRP反應的關鍵在於使主鏈在低濃度的自由基中成長，而為了有效的控制住自由基聚合的平衡，有兩個必要條件：首先，在此可逆反應中必須對趨向休眠靜止(dormant)的反應要相對的大於活化(active)自由基反應速率，使得反應中整體的自由基濃度保持很低，不可逆的終止反應就會相對的變慢，且將可忽視。再者，休眠反應(dormant)與活化反應(active)的交換速率要快於鏈成長反應，如此才能確保每一條高分子鏈與單體反應具有相同的可能性。如果這樣的條件是適當的，則可利用活性自由基聚合製備狹分子量分佈的高分子，而在活性自由基聚合中還有二點須注意的：第一，在此聚合反應中只能降低不可逆的終止反應進行，忽略在聚合反應的機制中。第二，，分子量的增加是由單體加成而得；如此就不用考慮控制終止反應、鏈轉移及其他的副反應。

在ATRP系統中，起始劑、催化劑、配位基、溫度及反應時間，單體的取代基不同，其反應之條件就有所差異。以下簡單的探討其變因[1, 2]：

1. 起始劑：ATRP之起始劑多為鹵烷類，因鹵素原子可以在烷鏈及錯鹽間快速的轉移，如此可以保護自由基不彼此鍵結。RX之反應性隨鹵素原子的大小而增加，但反應性太好，則不易控制分子量，所以多為Br或Cl，另外反應性 $3^{\circ}\text{RX} > 2^{\circ}\text{RX} > 1^{\circ}\text{RX}$ ，考慮控制分子量的機能多用 2°RX ，如1-PEBr或1-PECl。
2. 催化劑：ATRP所使用之金屬必須容易進行單價電子之氧化、還原反應，這有助於鹵素原子的加入及離去，所以此活性聚合法，稱之原子轉移而非電子轉移。此外金屬對自由基的反應性要低於鹵素原子。最後，金屬須為弱的路易士酸（Lewis acid），如此的要求，才可確保起始劑能完全反應。統整而言，有效的ATRP觸媒必須具備以下四點特性：(1)快速起始自由基的生成，確保所有高分子鏈瞬間開始生長。(2)活性自由基與休眠種(dormant species)間的可逆平衡反應要趨向休眠反應，減低自由基的濃度。(3)藉由鹵素原子轉移使得活性自由基快速失活，確保所有高分子鏈具有相同的生長速率，才能得到分子量分佈狹窄的高分子。(4)所使用的觸媒不會導致其他副

反應的發生，例如自由基的氧化還原反應。許多的過渡金屬錯合物曾被應用於ATRP，例如Ru(II)、Ni(II)、Fe(II)、Rh(I)、Cu(I)等，這些金屬錯合物都能經由可逆的氧化還原反應，控制溶液中自由基的濃度，其中由於亞銅錯合物催化效果最佳且符合經濟效應，所以被廣泛地應用於聚合反應中。

3. 配位基：在ATRP中，配位基扮演相當重要的角色，但由於金屬錯鹽不溶於非極性溶劑是一個棘手的問題，所以配位基的另一個功能就是增加金屬錯鹽的溶解度，以利反應的進行。因此提升過渡金屬鹽類在有機溶液中的溶解度，使得非均相(heterogeneous)轉為均相(homogeneous)反應，並且可以調整中心金屬的氧化還原電位，進而影響催化劑的活性；其中採以亞銅鹽類與含氮的配位基錯合，則可以得到具有相當不錯的活性。
4. 單體：多數之烯類都可適用ATRP，但acrylic及methacrylic 則有困難，因此種單體的活性太大，且會使金屬錯鹽氧化，而失去催化的機能，故在單體的選用方面仍受到些微的限制。
5. 溶劑與添加劑：ATRP是可以利用總體聚合法操作的，若單體和聚合物不能互溶時，可以以溶劑或乳化的方式操作。但單體和聚合體不能互溶時，可以用溶液或乳化的方式操作。溶劑

與添加劑要考慮反應溫度是否會發生影響反應的取代，所以大多選擇非離子性的有機溶劑及添加劑。其有利於自由基的擴散，使反應更能控制分子量。

6. 反應溫度：溫度提高雖有助於成長反應的進行，但同樣也增加了終止反應的機率。因為平衡常數是溫度的函數，所以站在轉化率及分子量分佈的考量，需要一個適當的反應溫度。
7. 反應時間：隨著反應時間的增加，單體隨之減少，自由基間的鍵結，相對與單體反應的機率就會提高，所以轉化率到一定程度後，分子量分佈將會變寬。

綜合來說，ATRP具有選用單體範圍廣、反應條件溫和的優點，並且可以用來製備分子量大小可控、分子量分佈狹窄的官能性共聚物、大分子單體...等，對於合成與設計新型的高分子材料上，ATRP是一個強而有力的工具，所以本篇論文中採用ATRP來製備硬軟嵌段高分子中的軟鏈段PMMA。

2-2 分子自組裝的原理及成膜機制

長久以來，在生物、化學、材料科學領域乃至於我們生活中，具高規則多孔性的薄膜，一直是被渴求的；因此許多學者紛紛挑戰此領域的研究，有以膠體(colloidal particle) [3~7]、乳膠(emulsion) [8]，矽球(silica) [9~11]自己堆積的方式來製備此種高規則的薄膜，或是運用不相溶的共聚高分子[12~14]甚至以細菌侵蝕[15]...等方式，但不論在孔洞的分佈規則性以及孔洞大小的控制，仍受到許多先天的條件限制或是製備過程不易的因素而受影響，如最近受到大家所矚目的 Colloidal Crystal Templating，除了需先將所運用的矽球(silica spheres)或是聚苯乙烯球(polystyrene spheres)，需經過濾分離矽球、聚苯乙烯球的大小外，在固化、成膜後，其後續仍需再經過燒結或是溶劑萃取的方式才能製備出理想的高對稱多孔性薄膜，其此方法除步驟繁瑣外，因矽球及 PS 球的直徑在先天上受到限制，此外，欲任意調整孔洞的大小幾乎是不可能的。

本篇採以不同於上述的方式製備此高對稱性、多用途的高分子薄膜，而是根據學者 B. François [16, 17]的想法設計一端具有極為堅硬性質的高分子，另一端則接以特性柔軟的高分子，將此兩種特性差異極大的硬軟嵌段高分子共聚，運用此種特殊性質的高分子製備出高規則多孔性薄膜。在製過程中，不需以複雜的方式分散高分子使其排列

整齊、甚至於只需簡單的改變一些成膜條件則可以有效的控制孔洞大小，並且並不會影響此高規則特性的孔洞分佈。

從 1994 年開始，B. François [16, 17] 首先以分子設計的方式合成出硬-軟嵌段共聚高分子(rod-coil diblock copolymer)，將此種特殊的分子結構在具有水氣(moisture)及保持一定風速(air flow)的環境中製備出高規則孔洞分佈的蜂窩狀高分子薄膜。1999 年 S. A. Jenekhe [18] 同樣運用硬-軟嵌段共聚高分子，做出多孔性高分子薄膜，S. A. Jenekhe 採以 PPQ (poly phenylquinoline) 為硬鏈端，除不同於 B. François 所採用的硬端 PPP (poly *para*-phenylene)，此外，S. A. Jenekhe 並非運用外界、外在的環境成膜，而是純粹運用此特殊高分子的內在性質的差異，經分子間的氫鍵作用力產生自組裝的變化而做出六角形規則排列的高分子薄膜，如 Figure 2-1 所示。學者 S. I. Stupp 則同時改變硬鏈端及軟鏈端，合成各種硬-軟嵌段共聚高分子，如以具液晶相的或是以 PPV (poly phenylene vinylene) 作為硬鏈段，並經分子間作用力自組裝為各種型態，而其中包括香菇狀的奈米結構[19, 20]。運用硬軟嵌段共聚高分子彼此間的凡得瓦力或是氫鍵作用力...等分子間作用力的影響之下，使其自組裝排列，則可以簡單的製備出微米乃至於奈米級的多孔性高分子薄膜。

B. François 首先提出採用只溶於軟鏈段 PS 的選擇性溶劑二硫化碳

(carbon disulphide, CS₂)，並將此硬-軟嵌段共聚高分子在具有一定溼度、保持空氣流速為 10 cm/s的環境中並以玻璃板為基材，則會產生 Figure 2-2 (a)蜂窩狀高規則的多孔性薄膜。或提出單用星型高分子 (star homopolymer)、甚至是以末端具有離子特性或是具有羧縮酸基、羥基的特殊單聚高分子(alkali salt of sulfonic and carboxylic acid, or alkaline alcoholate)在相同的條件下，同樣可以製備出此特殊型態的薄膜，如Figure 2-2 (b) 所示，但發現其規則度較硬-軟嵌段共聚高分子差；B. François用此方法可以製備出孔洞為 0.2 ~ 10 μm及厚度為 10~30 μm的六角形蜂窩狀、高規則的多孔性高分子薄膜。

而後，許多學者紛紛研究此特殊高規則的蜂窩狀高分子薄膜的形成之條件及探討經由何種機制所造成；B. François [16、17]、O. Karthaus[21] M. Srinivasarao[22] 及 M. H. Stezel[23]分別於西元 1995年至2003年間、分別提出製備出此種型態薄膜的成膜條件，將在此整理於下述四個條件：

1. 溼度：適合做出此高規則孔洞的薄膜必須處於相當溼度的環境，一般所需要的溼度均大於50%，而高溼度的環境將有助於足夠的水氣量凝結成為水滴。
2. 空氣流速：使環境中保持一定的空氣流速，使溶劑在各各時間、各各位置皆具有相同的揮發速率，以保持溶劑與非溶劑(水

氣)的交換速率。

3. 溶劑：並非一定要採用對高分子鏈有選擇性的溶劑，主要依高分子的特性而言，如具電荷性的高分子(polyion)在溶液中則依電性的吸引及排斥而自己相互聚集在一起，然而，硬軟嵌段共聚高分子則依溶劑的選擇除了使高分子在溶劑中聚集成膠粒狀(micelle)，Figure 2-3為B. François推測之聚集情況。此外，另一相當重要的因素是其所選用之溶劑需具有高揮發性、高蒸氣壓，使溶劑快速揮發，保持住水滴的形狀並使水滴與水滴之間來不及相互結合。

4. 高分子材料：所選用之高分子在溶劑中必須自然成為膠粒狀(micelle)或是形成高規則的球狀結構，使其在成膜時可以彼此聚集，使其再溶液與水滴的界面處可以迅速的沈澱、產生相變化，並有能力包圍住水滴。如為星型結構的高分子、末端具有特殊極性官能基、或是各種硬-軟嵌段共聚高分子，乃至於在側鏈上具有特殊官能基或是梳狀高分子皆可作為此型態規則的高分子薄膜材料。此外，所使用的高分子材料另須具有與水不相溶的特性，如此才能沈澱並包圍住水滴，Figure 2-4為運用在此領域中的高分子。

在成膜過程中，首先如Figure 2-5(a)所示，外在環境的風速帶動

溶劑快速的揮發，使高分子表面溫度驟降至 -6°C ，促使空氣中的水蒸氣在分子溶液表面凝結為小水滴；然而由於低溫的固態、液態表面與水氣接觸的現象被稱為“breath figure” [24]，故又可稱此結構為breath figure。接著，水滴在表面處慢慢的凝結成長Figure 2-5 (b)，同時因受到對流(convection flow)、毛細管作用力(capillary force)的影響促使水滴往高分子溶液/基材/空氣的三相邊界(three phase line)移動，而後一直受到熱虹吸對流(thermocapillary convection)的影響使得越來越多的水滴紛紛往三相邊界集中、排列為整齊的六角堆積(Figure 2-5(d)-2)，同時因溶劑不斷的揮發以及表面張力的作用下促使高分子固定在邊界處的水滴以及帶動的三相邊界移往中心處(Figure 2-5(d)-3)。最後，當水氣會發完全後則形成如此有規則的六角堆積的多孔性高分子薄膜(Figure 2-5(d)-4) [23,25,26]。

在證明上述成膜過程與機制方面，學者B. François [27] 與 O. Karthaus[21]則先後運用光散射實驗 (light scattering experiment)，來證明上述成膜過程的模擬架構；由於實驗中紀錄了在時間變化下的繞射圖形，使我們可以得到成膜過程中的水氣、高分子溶液與孔洞產生之間變化的資訊，首先，由於繞射圖案並沒很有規則，而隨著時間的增加，發現繞射圖案越來越趨於整齊的排列，慢慢的由圓弧形(halo)變成六個弧形(6 arcs)最後形成六角堆積(hexagonal)排列的狀態

(Figure 2-6)。此外，並將以布拉格定律(Bragg's law $n\lambda = 2d \sin \theta$) 轉換得到孔徑大小 d 與時間的變化，如 Figure 2-7所示。在這些資訊的幫助下，可以明確的知道水滴的成長過程，其一開始水氣會迅速的凝結於表面並到處分散在表面各處，且隨時間的增加水滴會緩慢的成長，最後當溶劑完全揮發後，將可以得到很規則、很穩定的蜂窩狀多孔性高分子薄膜，且整個過程在一分鐘之內即可完成、得到此高規則孔洞的薄膜。

而後B. François[28]以水滴與溶劑、水滴與高分子溶液之間的面張力實驗來輔佐、證明水滴與水滴之間並不會相互連結，造成不規則的孔洞，Figure 2-8 可以觀察到水滴進入高分子溶液內時，水滴因受到高分子溶液的影響而立刻往內縮，由此可推測水滴一進入高分子溶液便立即受到高分子的包圍而使得彼此間沒有能力相互連結在一起，並且當濃度越高，此影響越顯著。

由此，我們可以得知成膜過程的變化與機制的原由。

M. Srinivasarao則用以甲苯(toluene)、苯(benzene)此些比重比水輕卻又與水不互溶的溶劑則得到3-D結構的薄膜結構，並以不同深度、不同方向的剖面圖觀察，得知其規則度並不受深度的影響 (Figure 2-9)，此外，表面上的缺陷在深度達 $15.3 \mu\text{m}$ 時，缺陷不再 (Figure 2-10)。

並且由文獻得知，薄膜孔洞深受溼度、空氣流速與高分子溶液的濃度影響，此外，不同種類的高分子同時也會影響排列的規則度，甚至於末端官能基也同時是影響因素之一[29, 30]。並且得知孔洞的成長速率與時間成 $1/3$ 的關係($a \propto kt^{1/3}$)，與濃度成反比($pore\ size = k'/conc.$)，學者Martina H. Stenzel將其所做的星型PS對濃度、溼度與孔洞之間的關係整理於Figure 2-11，其孔洞隨濃度增加而減少，且溼度增加孔洞越大。

然而在運用此多孔性薄膜方面，有文獻以Figure 2-4中的(2)作為一模具，將孔洞處填充Al再以膠帶將高分子薄膜除去，則剩下排列整齊的Al。或是以糖為基礎的(sugar-base)葡萄糖(α -D-glucose)、環糊精(β -cyclodextrin)並將以polypeptide做為硬鏈段如Figure 2-4(9) (18)，以此結構出的高規則蜂窩狀高分子薄膜則相當適合作為細胞培養方面的運用；亦或是以有機/無機混摻、導電特性、發光特性的高分子薄膜Figure 2-4 (10)、(20)、(1)，(4)。

2-3 參考文獻

1. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901
2. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921
3. Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A. *Science* **1998**, *281*, 538
4. Yan, H. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1003
5. Kulinowski, K. M.; Jiang, P.; Vaswani, H.; Colvin, V. L. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 833
6. Velev, O. D.; Jede, T. A.; Lobo, R. F.; Lenhoff, A. M. *Nature* **1997**, *389*, 447
7. Blanco, A. *Nature* **2000**, *405*, 437
8. Imhof, A.; Pine, D. J. *Nature* **1997**, *389*, 948
9. Monnier, A. *Science* **1993**, *261*, 1299
10. Beck, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834
11. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710
12. Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, *276*, 1401
13. Morkved, T. L.; Wiltzius, P.; Jaeger, H. M.; Grier, D. G.; Witten, T. A. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 422
14. Li, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10892
15. Davis, S. A.; Burkett, S. L.; Mendelson, N. H.; Mann, S. *Nature* **1997**, *385*, 420
16. Widawski, G.; Rawiso, B.; Francois, B. *Nature* **1994**, *369*, 387
17. François, B.; Pitois, O.; François, J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 1041
18. Jenekhe, S. A.; Chen, X. L. *Science* **1999**, *283*, 372

19. Stupp, S. I.; Lebonheur, V.; Walker, K.; Li, L. S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A. *Science* **1997**, *276*, 384
20. Tew, G. N.; Pralle, Martin U.; Stupp, S. I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 517
21. Karthaus, O.; Maruyama, N.; Cieren, X.; Shimomura, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Langmuir* **2000**, *16*, 6071
22. Srinivasarao, M.; Collings, David; Philips, Alan; Patel, Sanjay *Science* **2001**, *292*, 79
23. Stenzel, M. H. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 239
24. (a) Rayleigh, L. *Nature* **1911**, *86*, 416 (b) Bragg, W. L.; Nye, F. R. S.; Nye, J. F. *Proc. R. SOC.*; Ser. A: London, **1947**, *120*, 474
25. Maruyama, N.; Koito, T.; Nishida, J.; Sawadaishi, T.; Cieren, X.; Ijiro, K.; Karthaus, O.; Shimomura, M. *Thin Solid Films* **1998**, *327*, 854
26. Maruyama, N.; Karthaus, O.; Koito, T.; Ijiro, K.; Shimomura, M.; Koito, T.; Nishimura, S.; Sawadaishi, T.; Nishi, N.; Tokura, S. *Supramol. Sci.* **1998**, *5*, 331
27. Pitois, O.; B. François, *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *227*, 574
28. Pitois, O.; B. François, *Eur. Phys. J. B.* **1999**, *8*, 225
29. Stenzel-Rosenbaum, Martina H.; Davis, Thomas P.; Fane, A. G.; Chen, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3428
30. Stenzel, Martina H.; Davis, T. P.; Fane, A. G. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2090

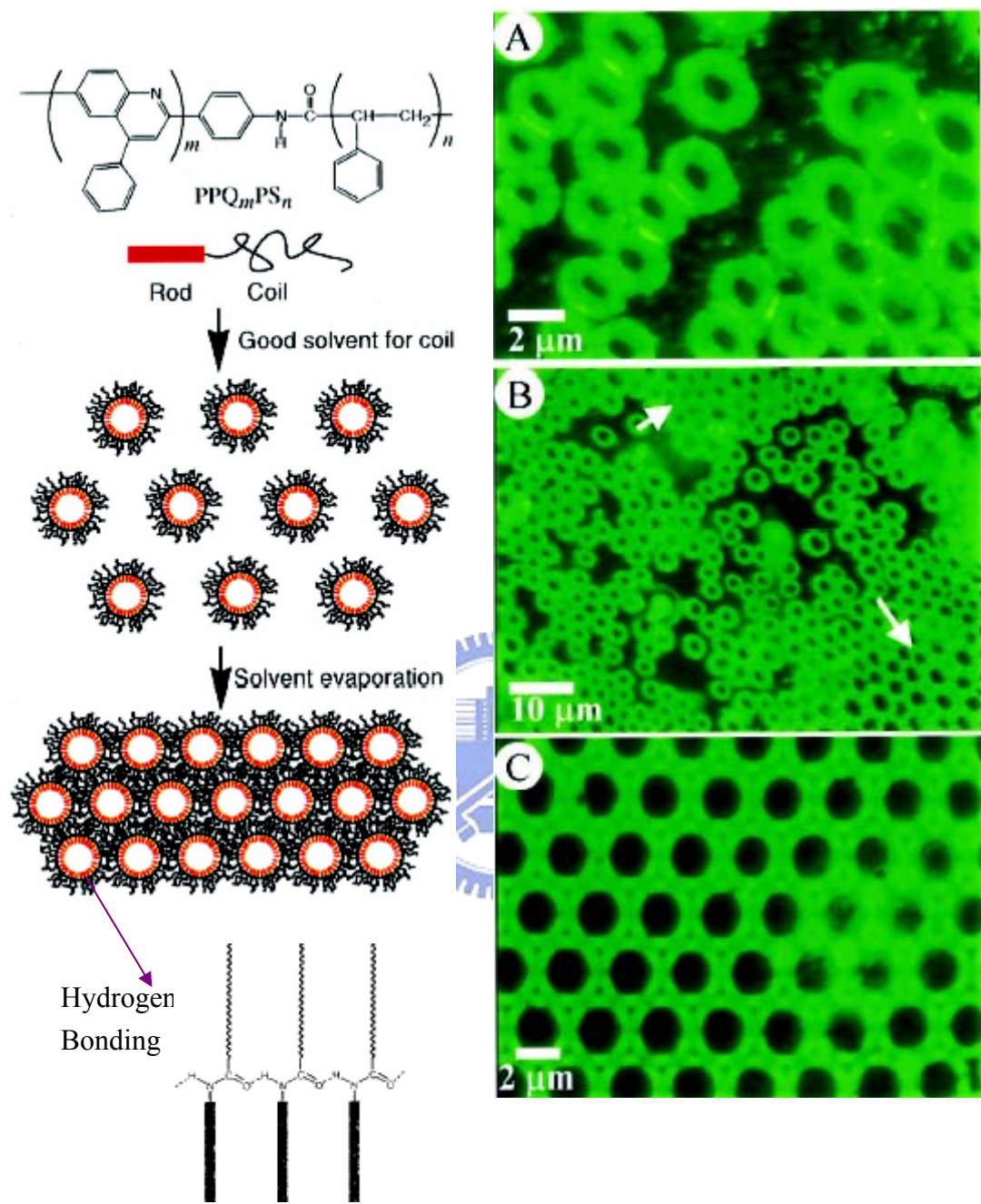


Figure 2-1 PPQ-PS經氫鍵方式自組裝為micelle狀後，待溶劑揮發後形成分佈規則的六角狀高分子薄膜。(a)(b)(c)濃度分別為0.005 wt %、0.01 wt % 及0.5 wt % [18]

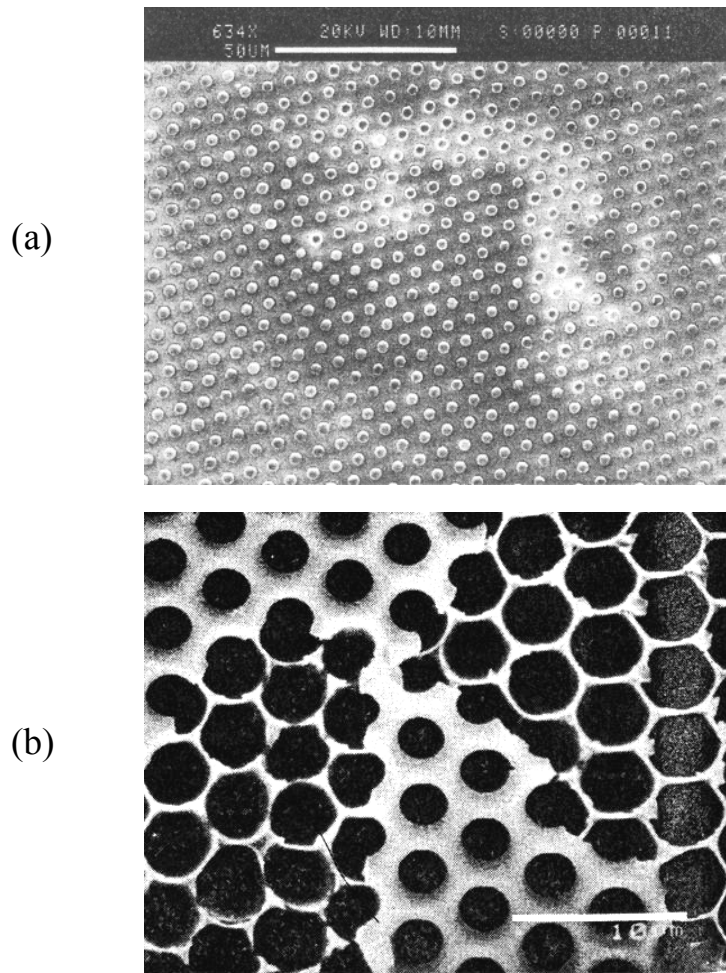


Figure 2-2 顯示(a)PPP-PS (b)star-PS表面之SEM [16]

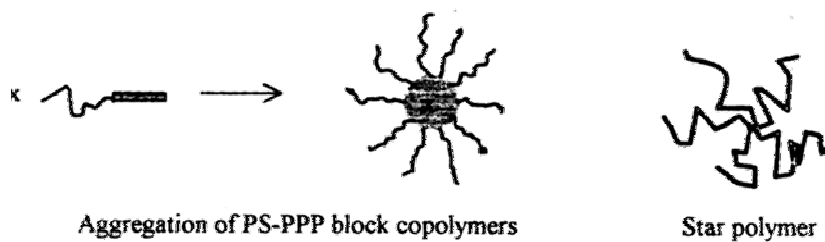


Figure 2-3 以選擇性溶劑使PPP-PS聚集為球狀結構，然而對星型結構的高分子則不需採以選則性溶劑 [16]

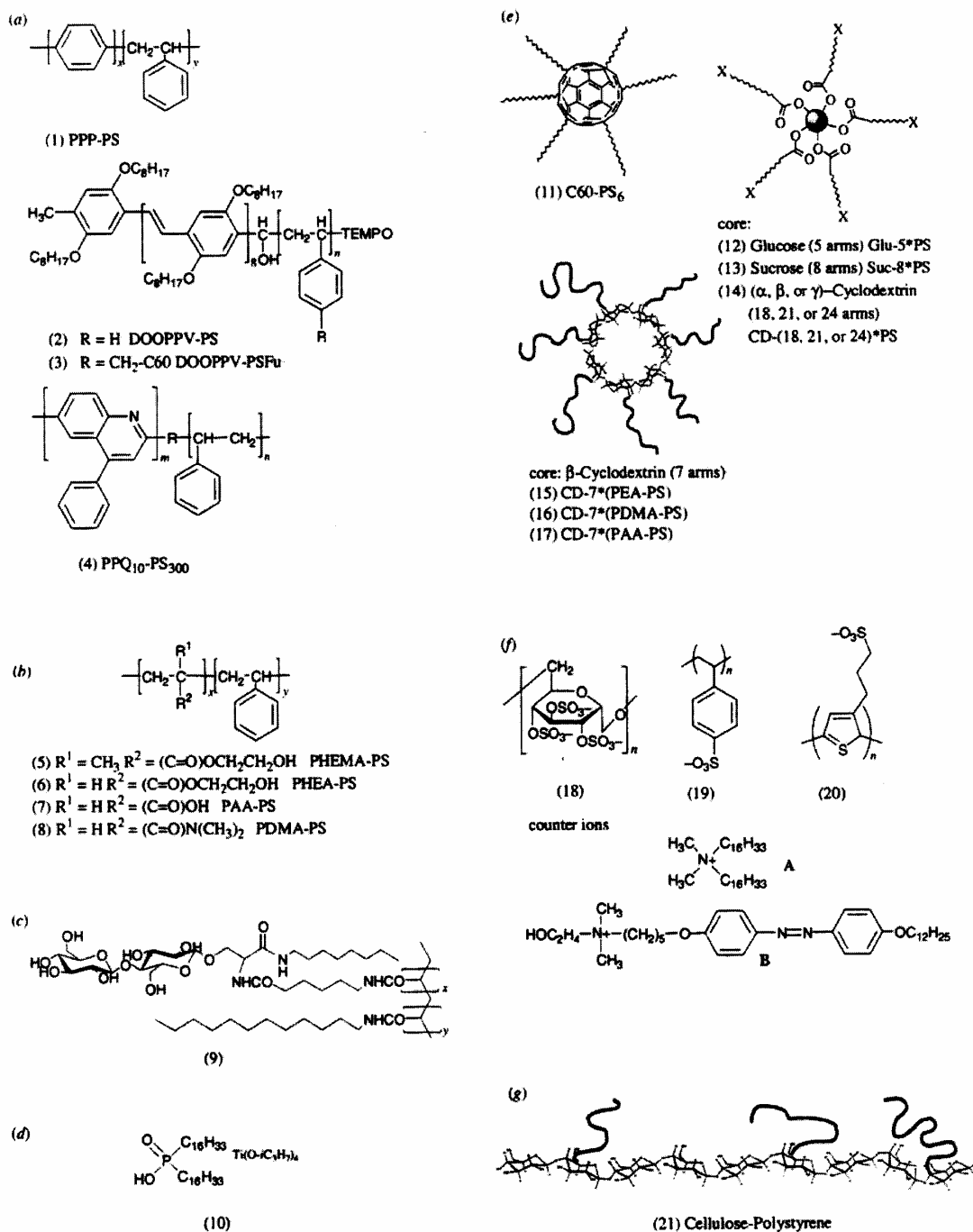


Figure 2-4 為各種可以作為蜂窩狀多孔性高分子薄膜的材料 [23]

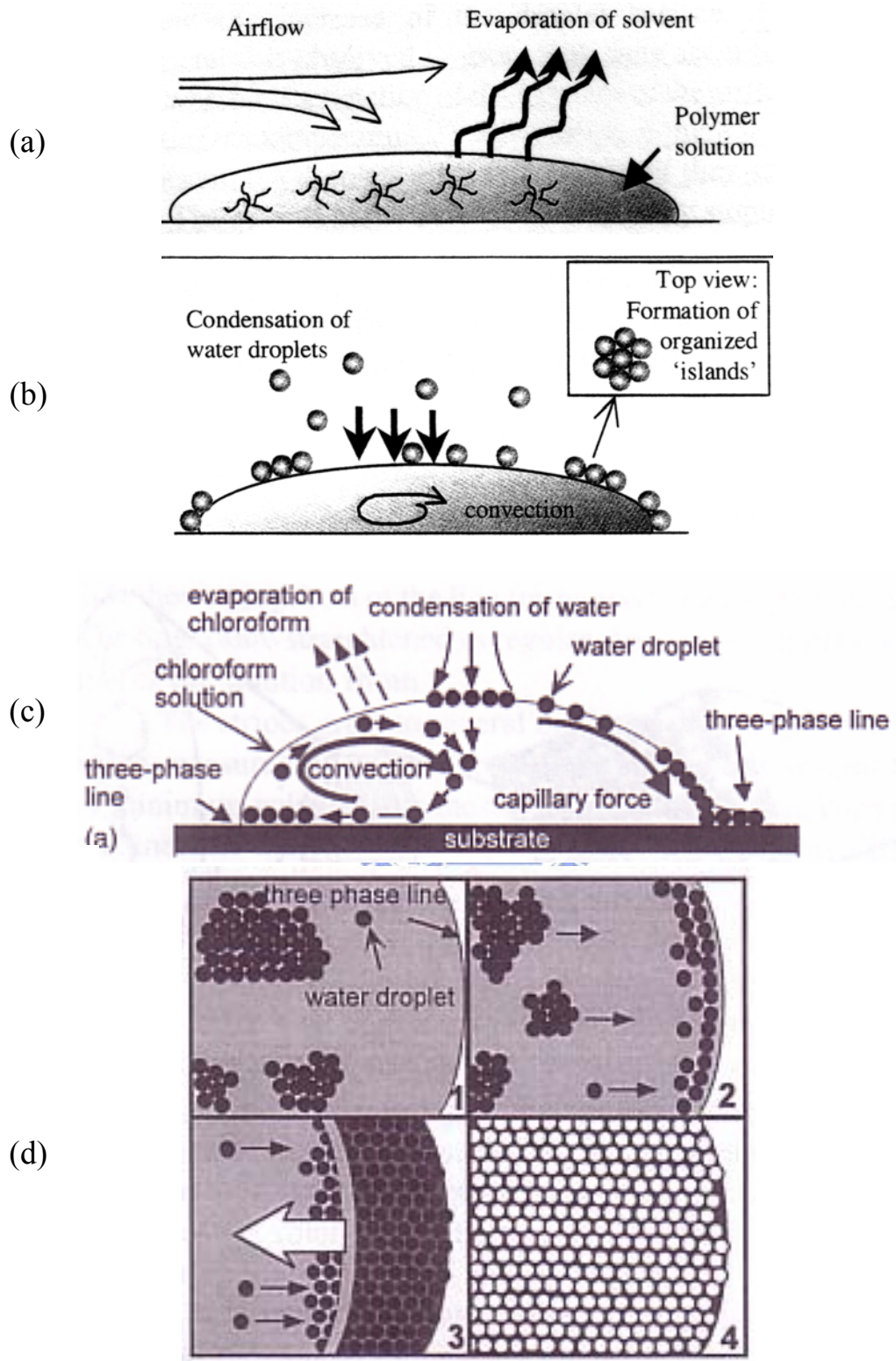


Figure 2-5 形成蜂巢狀、breath figure 的成膜機制，(a)(b)(c) 表示其先後順序，(d) 為俯瞰其水滴進入高分子溶液後的排結情況 [23, 25, 26]

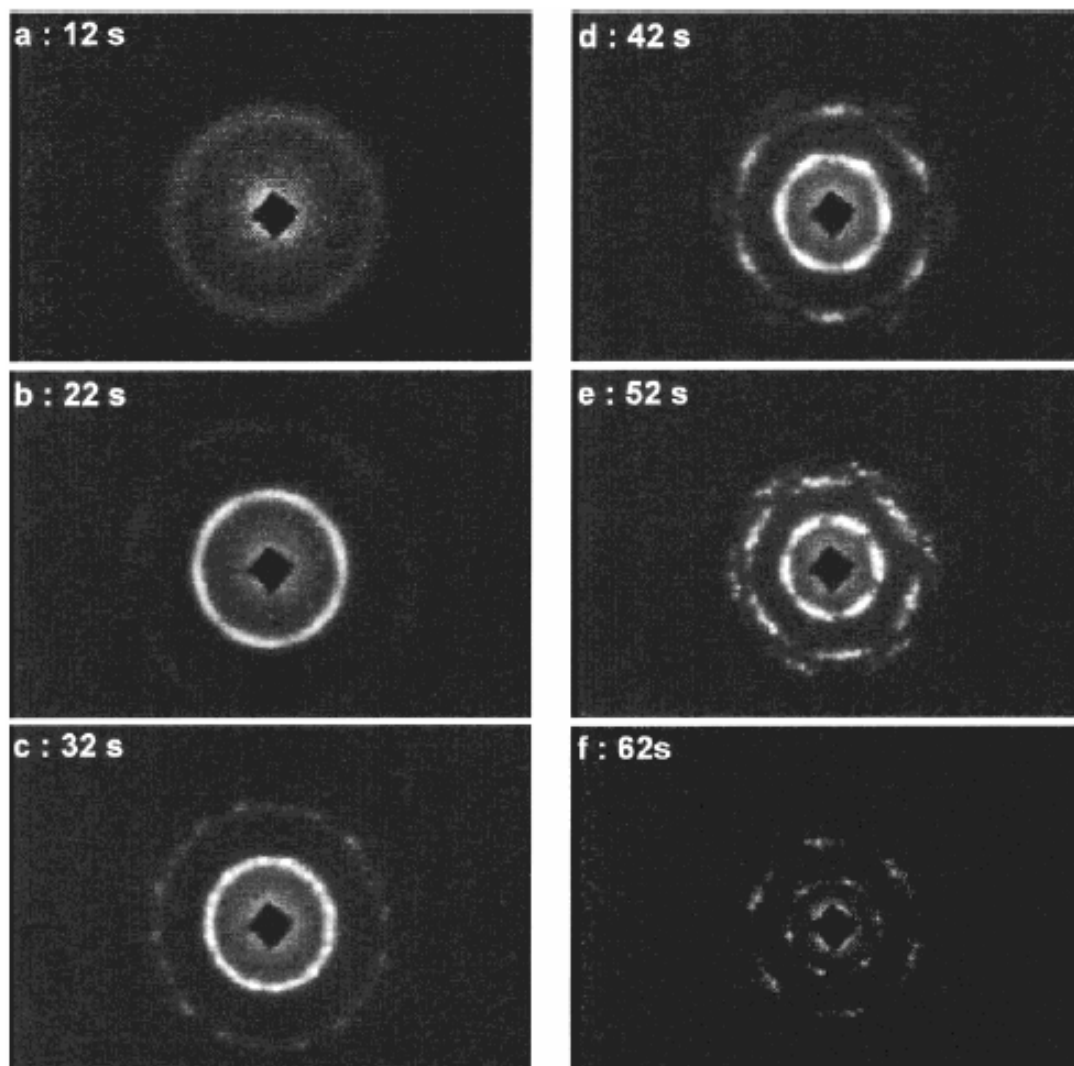


Figure 2-6 以 light scattering 實驗觀察成膜過程中的變化 (Laser light $\lambda = 650 \text{ nm}$)，(a)(b)(c)(d)(e)(f) 分別為不同時間下的繞射圖案 [21]

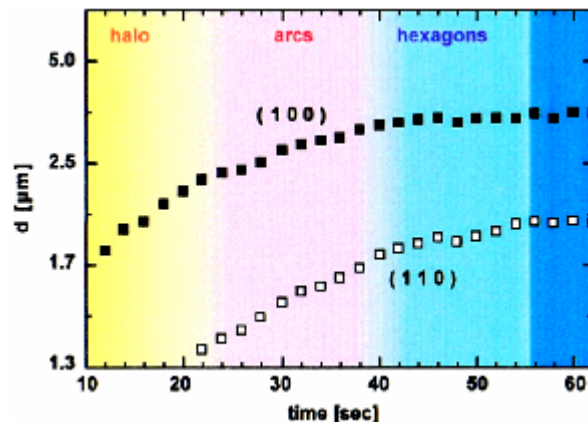


Figure 2-7 以light scattering紀錄成膜過程，當時間在56秒後孔洞皆呈現以六角狀hexagonal的排列方式 [21]

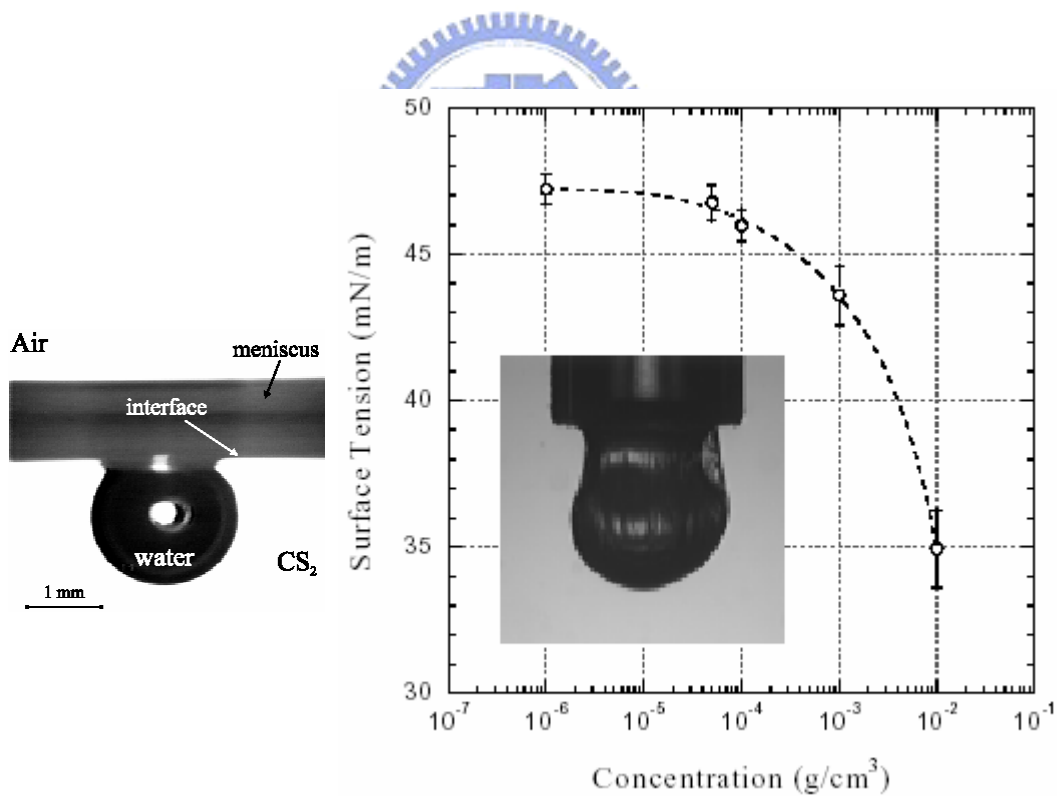


Figure 2-8 為water / CS_2 與water / (CS_2 +PS-PPP)界面影像，且其界面張力隨溶液濃度增加而下降 [28]

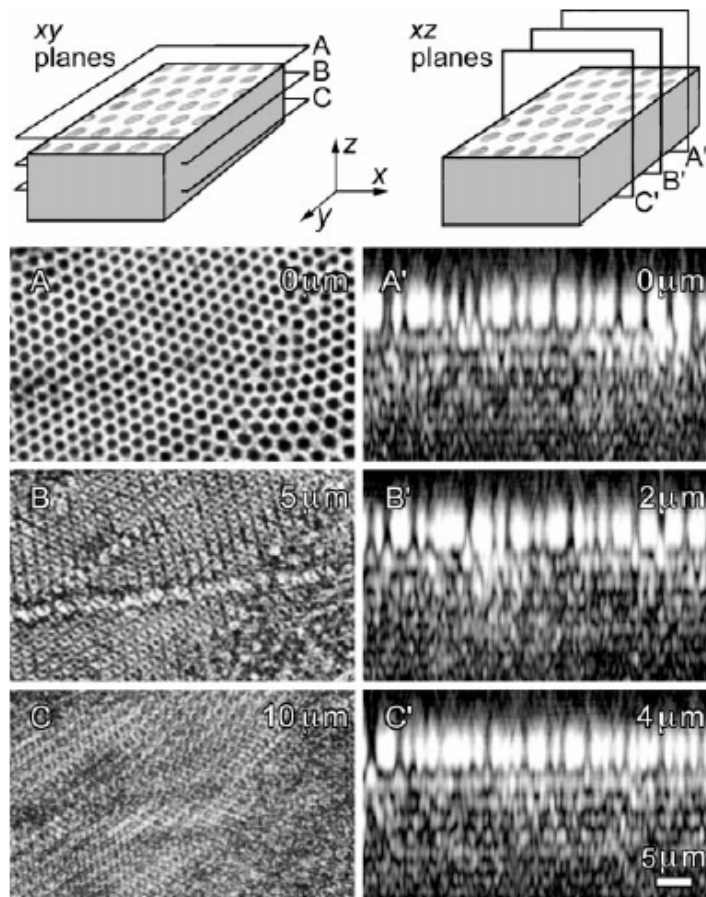


Figure 2-9 利用OM觀察此3-D結構的多孔性薄膜，ABC為以xy平面剖視圖，A'B'C'為XZ平面的結面顯示圖，證明此3-D結構在內部皆為極具規則的蜂窩狀孔洞 [22]

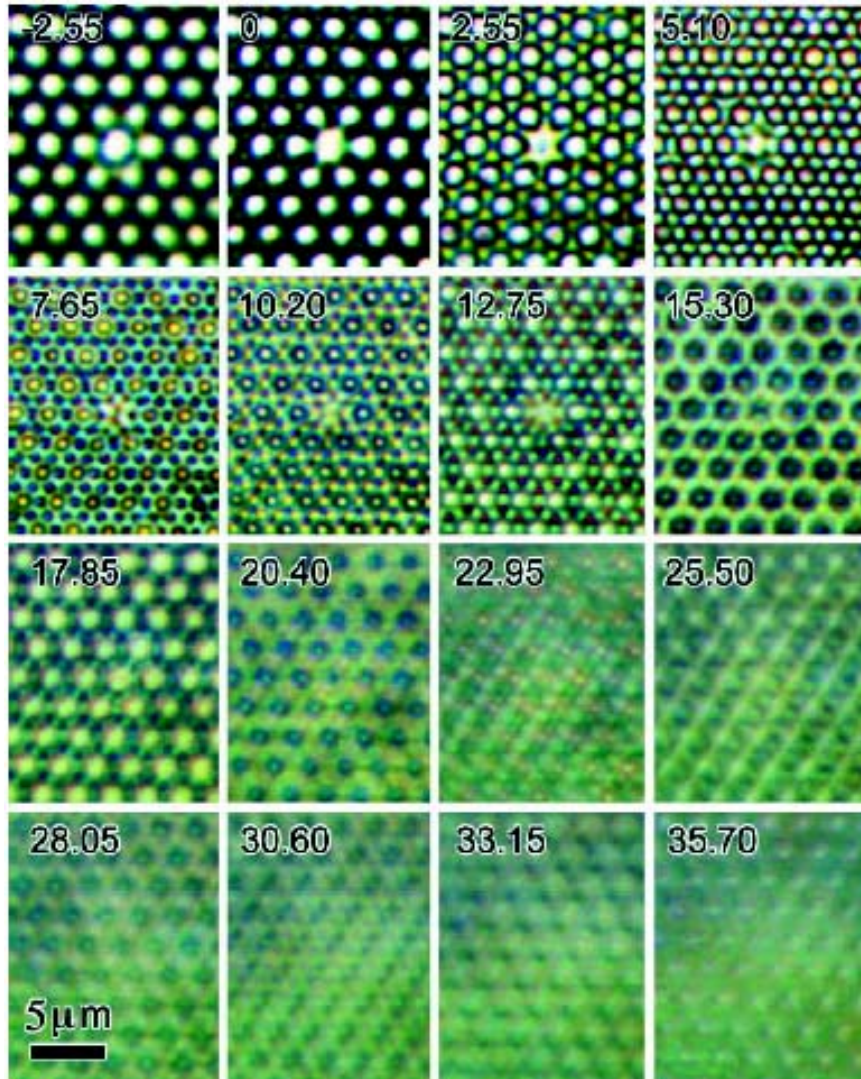


Figure 2-10 表面處的缺陷在深度達到15.3 μm 時，缺陷已不再出現

[22]

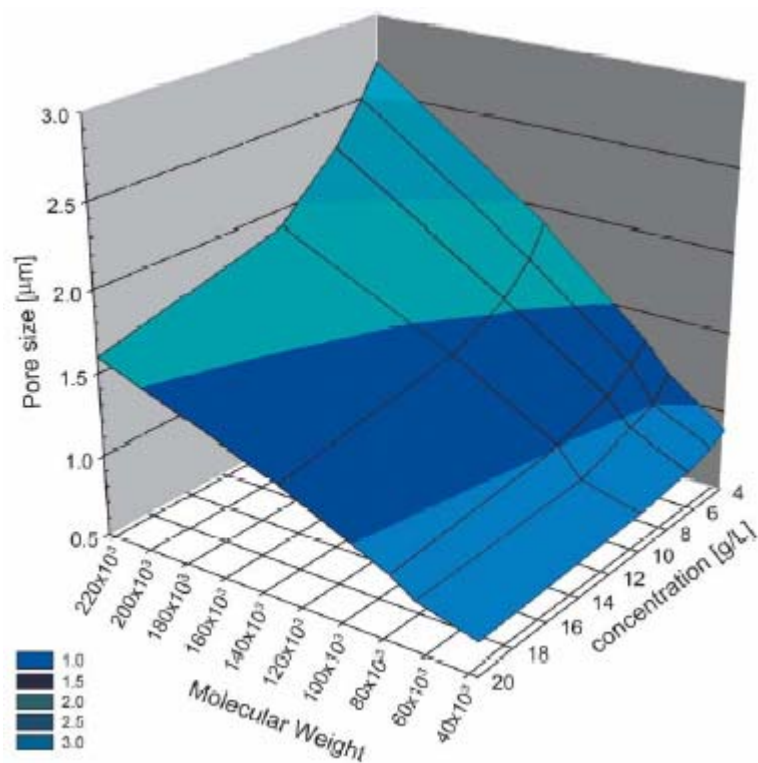


Figure 2-11 顯示以Polystyrene星型高分子(Star-PS)為基材所作之
 多孔性高分子薄膜與孔洞、濃度、分子量之間3-D的
 關係圖 [30]

第三章 研究動機與實驗方法

3-1 研究動機

多年來一直有許多學者研究、挑戰製備出具有應用性的高分子薄膜，尤其是製備出孔洞均一，及可以同時控制孔洞大小分佈的高分子薄膜。1994年學者François發表以polystyrene – poly *para*-phenylene (PS-PPP)共聚高分子以carbon disulphide (CS₂)為溶劑，並在有水氣 (moist gas)的環境中成膜，將可製備出具有六角狀(hexagonal)大小均一、規則分布的多孔性高分子薄膜。

此多孔性高分子薄膜可以運用在藥物釋放、光化學材料的運用、生化反應薄膜、生醫組織工程高分子薄膜(scaffold)，或是界面化學的研究(surface science)等多方面的應用。故本篇論文將研究此孔洞均一、多孔性高分子薄膜。

3-2 實驗儀器

1. 微分掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter DSC) : Du Pont TA Instrument DSC-2010
2. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrophotometers, FTIR) : Nicolet Avatar 320 FTIR Spectrometer
3. 熱重分析儀 (Thermogravimeter Analysis, TGA) : Du Pont TA Instrument TGA Q50

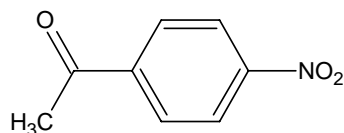
4. 凝膠穿透層析儀 (Gel permeation Chromatography, GPC) : Hitachi L7100
5. 質譜分析儀 (Mass Spectrum Analysis) : Micromass TRIO-200, 國科會新竹貴儀中心
6. 高解析度場發射掃描電子顯微鏡暨能量散佈分析儀 (High-Resolution Scanning Electron Microscope & Energy Dispersive Spectrometer, SEM/EDS) : Hitachi Co. S-4700I, 國科會新竹貴儀中心
7. 高磁場核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR) : Varian Unitynova 500 NMR Spectrometer, 國科會新竹貴儀中心
8. 界面張力測量儀 (Automatic Interfacial Tensometer) : Face Model PD-VP, 中原大學薄膜中心



3-3 實驗材料

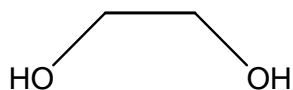
1. 1-1-(4-nitrophenyl) ethanon ; (*p*-nitroacetophenone) Fw=165.14

化學結構：



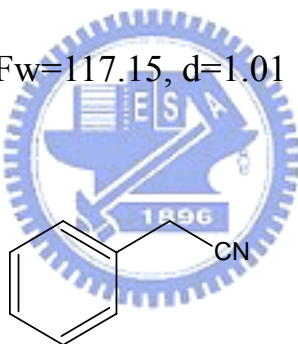
2. ethylene glycol Fw=62.07

化學結構：



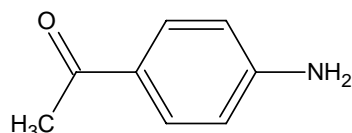
3. benzyl cyanide Fw=117.15, d=1.01 99+%

化學結構：



4. *p*-aminoacetophenone Fw=135.16

化學結構：

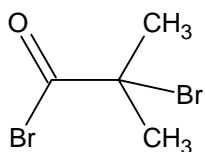


5. 2-bromoisobutyl bromide

(2-Bromo-2-methylpropionyl bromide)

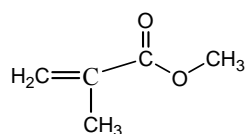
b.p.=36°C , d=1.41, Fw=229.9

化學結構：



6. methyl methacrylate
MW=100.12 , d=0.93 , m.p.=-48°C , b.p.=100°C

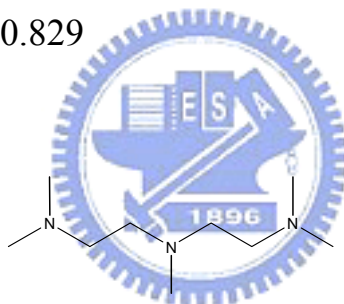
化學結構：



7. *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)

Fw=173.3 , d=0.829

化學結構：



8. *p*-toluenesulfonic acid monohydrate MW=190.21
9. 5% palladium on carbon
10. CuBr MW=141.86, b.p.= 900 °C , m.p.=498 °C
11. 甲苯toluene m.p.=-93 °C, b.p.=110.6 °C, d=0.87
12. 三乙胺 triethylamine Fw=101.19, d=0.73
13. 二氯甲烷dichloromethane b.p.=40 °C , d=1.33
14. 二甲苯xylene b.p.=137-140 °C , d=0.86

3-4 實驗儀器測試方法

3-4.1 凝膠滲透層析(Gel Permeation Chromatography, GPC)

利用矽膠或聚合物粒子組成的均勻網狀孔隙作為填充物的層析管柱，來達到溶劑與溶質分子擴散流動於其中。分子溶質停留於管柱內時間取決於分子量大小，當分子量越大，則穿過之孔隙大，越快出來，反之，分子量越小，停留在管柱內時間越久。因此，我們可以利用GPC來測量分子之分子量與高分子之數目、重量平均分子量(M_n 、 M_w)及分子量分佈(PDI)。

本研究使用Hitachi L7100 幫浦，L-7420 紫外光偵測器(UV detector)及Refractive Index detector 折射偵檢器(RI detector)，兩管PS400、PS40 管柱串聯。樣品取2毫克，溶於1mL THF，流速為 $0.4\text{cm}^3/\text{min}$ ，注射量為 $25\mu\text{l}$ ，紫外光偵測波長為254nm，溫度 35°C ，使用聚苯乙烯為標準品。

3-4.2 質譜分析儀(Mass Spectrum Analysis)

本研究使用 Micromass TRIO-200 測定，將有機分子經 electron impact (EI)/70ev 下碎裂，並經過磁場及 analyzer 分離後，帶電的小分子(molecular ion)才可通過，並經質荷比(m/z)得到分子量。

3-4.3 液態高磁場核磁共振光譜儀 NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry)

核磁共振是研究自旋角動量不為零的原子核所具有的磁矩與外加電磁波脈衝(Pulse)產生磁作用力，以期對分子做結構上之分析鑑定。由於原子核本身具有磁矩，當受到固定外加靜磁場作用產生磁轉矩會造成原子核穩定的進動(Precession)，即Larmor頻率，會與外加靜磁場強度成正比。此時如果垂直於外加靜磁場方向施以Larmor頻率相當的脈衝，會使原子核受到磁轉矩作用而激發躍遷至XY平面上。而XY平面上之磁矩在接受線圈(Receiver Coil)上產生的感應電壓就會形成NMR的時域訊號(Time Domain Signal)。雖然NMR光譜所測量是原子核本身，但是共振時的Larmor頻率與原子核外的電子雲分佈有極大的關係，不同官能基上的原子核Larmor頻率會對應到特別的區間，又稱化學位移(Chemical Shift)，我們可透過不同之化學位移來鑑定分子結構。除了化學位移，原子核與原子核間透過化學鍵的J-偶合作用(J-Coupling)會使原先原子核的頻率分裂。除了透過化學位移，我們還可利用積分面積比來求得原子核個數。另外針對共聚物，還可求得共聚組成與反應競爭比。

本實驗採以Varian Unitynova 500 MHz NMR Spectrometer氫核磁共振光譜($^1\text{H-NMR}$) 測定樣品，而化學位移(chemical shift) 以ppm為單位，並以四甲基矽烷(tetramethylsilane, TMS) $\delta=0$ 為內標準。偶

合常數(coupling constant) 以J表示，單位為Hz，而分裂方式(splitting pattern)定義如下：s，單峰(singlet)；d，雙重峰(doublet)；t，三重峰(triplet)；q，四重峰(quartet)；quint，五重峰(quintet)；m，多重峰(multiplet)；br，寬峰(broad)。

3-4.4 微分掃描熱卡計量測(Differential Scanning Calorimeter)

測量待測樣品與標準物之熱流差異，並以待測樣品之溫度作為函數。當樣品吸熱或放熱時，相對於標準物會有熱焓(ΔH)與轉折變化，此熱焓變化為尖峰，通常尖峰代表結晶(T_c)與融化(T_m)，而轉折吸熱現象則代表玻璃轉移溫度(T_g)。

本研究使用Du-Pont DSC-2010 機型。取3~10 毫克之樣品放入鋁盤中，利用壓盤機密封。在氮氣流量為25ml/min下，從室溫以20°C/min的升溫速率升至200°C，在慢慢降溫至110°C並恆溫120min，再降溫至40°C，第二次掃描同樣每分鐘升溫20°C至350°C，並記錄熱焓變化與溫度的關係。以比熱容(specific heat capacity)轉換曲線的中點作為玻璃轉移溫度(T_g)。

3-4.5 紅外線光譜儀(Fuorier Transform Infrared , FTIR)

利用分子伸縮(Stretching)或彎曲(Bending)振動時所需的能量和紅外線的能量相近的原因，所以當用紅外線照射樣品時會有不同之吸收峰。而紅外光光譜儀除了可用來鑑定分子主要官能基外，也可判別分子間有無交互作用力做定性之探討。

使用機型為Nicolet Avatar 320 機型。樣品製備分成固體與液體。液體方法事先將取樣品10毫克溶於1mL溶劑中，把溶液滴到溴化鉀(KBr)鹽片上，再烘乾溶劑即可掃描光譜。固體與KBr以1:99 混和研磨，並用壓片cell製成鹽片即可掃描。掃描次數32次，解析度1為波數(cm^{-1})，範圍400~4000波數(cm^{-1})，在氮氣的環境下操作，以避免吸收空氣中的水氣與二氧化碳。



3-4.6 熱重分析儀(Thermogravimeter Analysis,TGA)

利用加熱過程中，因熱裂解造成斷鏈或分子化學重排反應現象，來測量材料重量減輕。TGA 可用來測量分子之熱安定性，越安定之分子有較高之熱裂解溫度。

本實驗以空氣為帶動氣體(流速為60 ml/min)，升溫速度為 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，由室溫加熱至 800°C ，記錄樣品受熱時的重量變化情形，機型為Du Pont TAINstrument TGA Q50。

3-4.7 掃描式電子顯微鏡(S.E.M.)

將以乾燥之薄膜剪成一小片，以碳膠固定後在真空下以離子蒸鍍法蒸鍍一層厚約 $\sim 100\text{\AA}$ 的金屬(Pt/Pd 或 Au/Pd)，使試片成為電導體，然後在操作電壓為5 kV下，以掃描式電子顯微鏡進行薄膜表面、橫截面之結構觀察分析。

3-5 合成步驟

本研究分別利用原子轉移自由基聚合反應(atom transfer radical polymerization, ATRP)與縮合反應聚合出poly(phenylquinoline)-block-poly(methyl methacrylate methacrylate)硬-軟嵌段共聚高分子；在實驗中首先合成出起始劑(initiator)，再以原子轉移自由基聚合以配位基 N,N,N',N'',N'' -Pentamethyl diethylenetriamine (PMDETA)和亞銅鹽類形成錯合物催化反應進行軟鏈段聚甲基丙烯酸甲酯poly(methyl methacrylate) (PMMA)的聚合，最終再以縮合反應完成此嵌段共聚高分子。再將此具有酮基(ketone group)的聚甲基丙烯酸甲酯poly(methyl methacrylate) (PMMA) 與5-acetyl-2-aminobenzophenone以140 $^{\circ}\text{C}$ 反應兩天進行縮合反應，最終生成poly(phenylquinoline)-block-poly(methyl methacrylate) (PPQ-*b*-PMMA) 嵌段共聚高分子(AB diblock copolymer)。

3-5.1 單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 的合成

合成 2-methyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3-dioxolane, compound 2

秤取34.05 g (0.2 mole) 的compound 1 (*p*-nitroacetophenone)於單頸瓶中，再加入37.24 g (0.6mole) 的ethylene glycol及0.76 g (4 mmole) 的*p*-toluenesulfonic溶於250 ml toluene中加熱迴流(Dean-Stark trap) 48小時後，加入甲苯稀釋溶液後，分別以10 % NaOH氫氧化鈉水溶液以及清水分多次清洗後，利用迴旋濃縮儀將甲苯抽除至乾，並經再結晶步驟得淡黃色晶體compound 2。

氫核磁共振光譜 $^1\text{H-NMR}$ (500 Hz, CDCl_3)，Figure 3-1：

δ 1.62 (3H, s, $-\text{CH}_3$), δ 3.88 (4H, A_2B_2 , $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), δ 7.64 (2H, d, Ar-H), δ 8.17 (2H, d, Ar-H)。

紅外線光譜 FTIR (KBr, pellet)，Figure 3-2：

NO_2 在1520與1350 cm^{-1} 處有其伸縮震動吸收峰(stretching vibration)

Aromatic C=C在的特徵吸收峰在1612 cm^{-1} 左右

1100 cm^{-1} 為C-O-C的特徵吸收峰

消失C=O 1675 cm^{-1} 的特徵吸收峰

低解析質譜 MASS (EI, 70 ev)，Figure 3-3：

m/z ：209 (M^+), (理論值= 209.2)

熔點 mp：75.8±1 °C

合成5-(2-methyl-1,3-dioxolane-2yl)-3-phenyl-2,1-benzoxole, compound 3

將 26.36 g (0.225mole)的 benzyl cyanide 溶於 60 ml 的 THF 中後，再將已溶於甲醇的氫氧化鈉加入此溶液中攪拌，最後將 30.5g (0.145mol)的 compound 2 加入上述綠色混合溶液中於室溫下攪拌 1 小時，接著升溫 65 °C 至攪拌 24 小時；最後再以水及甲醇交互沖洗產物直到濾液澄清為止，並以再結晶得到黃色針狀的 compound 3。

氫核磁共振光譜 $^1\text{H-NMR}$ (500 Hz, CDCl_3) , Figure 3-4 :

δ 1.67 (3H, s, $-\text{CH}_3$), δ 3.88 (4H, A_2B_2 , $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), δ 7.409~7.627 (5H, d, Ar-H), δ 7.91 (1H, d, Ar-H), δ 8.03 (1H, d, Ar-H), δ 8.0(1H, s, Ar-H)。

紅外線光譜 FTIR (KBr, pellet) , Figure 3- 5 :

NO_2 的1500, 1330 cm^{-1} 特徵吸收峰消失不見

C=N於1590 cm^{-1} 出現其特徵吸收峰

低解析質譜 MASS (EI, 70 ev) , Figure 3- 6 :

m/z : 281 (M^+), (理論值= 281.39)

熔點 mp : 136.69 \pm 0.7 °C

合成 [2-amino-5-(2-methyl-1,3-dioxlane-2yl)phenyl] methanone ,
compound 4

將 26 g (0.092 mole)的compound 3 溶於 220 ml的四氫呋喃中，
並加入 9.1 g (0.09 mole)的三乙胺triethylamine與 2 g的催化劑(5%
palladium on carbon)，在室溫下攪拌並同時通入H₂，直到不再吸收H₂
為止；最後使用Celite過濾掉催化劑，減壓移去solvent得到黃色晶體，
並再將黃色晶體再結晶，得到gold-color晶體。

氫核磁共振光譜 ¹H-NMR (500 Hz, CDCl₃)，Figure 3-7：

δ 1.67 (3H, s, -CH₃), δ 3.88 (4H, A₂B₂, -OCH₂CH₂O-), δ 7.45~8.13 (8H,
m, Ar-H)。

紅外線光譜 FTIR (KBr, pellet)，Figure 3- 8：

NH₂在 3300 cm⁻¹及 3400 cm⁻¹出現有其伸縮震動的吸收峰

PhC=O在 1615 cm⁻¹出現其伸縮震動的吸收峰

低解析質譜 MASS (EI, 70 ev) ，Figure 3- 9：

m/z：283 (M⁺), (理論值= 283.325)

熔點 mp：112.21±0.7 °C

合成5-acetyl-2-aminobenzophenone, compound 5

將compound 4 溶於四氫呋喃中，並加入 0.6 N的HCl水溶液於室溫下攪拌 6 小時後加入 5 ml的水，並利用迴旋濃縮儀將四氫呋喃除去，過濾掉水層得到黃色固體；再以清水洗黃色固體直到濾液為中性後，以chloroform溶掉，並以 10 % NaHCO₃水溶液清洗，再次以迴旋濃縮儀除去過多的三氯甲烷chloroform，最後以四氯化碳 carbon tetrachloride再結晶得到黃色晶體。

氫核磁共振光譜 ¹H-NMR (500 Hz, CDCl₃) , Figure 3-10 :

δ 2.38 (3H, s, -CH₃), δ 6.72 (1H, d, Ar-H), δ 7.91 (1H, q, Ar-H), δ 8.13 (1H, d, Ar-H), δ 7.62~7.64 (2H, m, Ar-H) , δ 7.46~7.48 (2H, m, Ar-H) , δ 7.53~7.56 (1H, m, Ar-H) 。

紅外線光譜 FTIR (KBr, pellet) , Figure 3-11 :

NH₂在3417、3300 cm⁻¹為其伸縮震動的吸收峰

PhC=O為1615 cm⁻¹為其伸縮震動的吸收峰

CH₃-C=O於1663 cm⁻¹的位置出現其特徵吸收峰

低解析質譜 MASS (EI, 70 ev) , Figure 3- 12 :

m/z : 239 (M⁺), (理論值= 239.27)

熔點 mp : 156.83±0.6 °C

3-5.2 起始劑 N-(4-acetylphenyl)-2-Bromo-2-methyl propanamide 的合成

稱取 5.4 g *p*-aminoacetophenone 於 100 ml 反應瓶中, 溶於 50 ml 四氫呋喃 THF 及 8ml triethylamine (TEA) 之中, 之後在冰浴下將 9.85 ml 2-bromo-2-methylpropionyl bromide 慢慢滴入, 待 2-bromo-2-methylpropionyl bromide 完全滴完後, 在室溫下反應 3 小時; 以減壓方式移去溶劑, 再將產物溶於乙酸乙酯中並以水萃取, 並以硫酸鎂除水, 乙酸乙酯/正己烷再結晶, 最終得到起始劑 N-(4-acetylphenyl)-2-Bromo-2-methyl propanamide。



氫核磁共振光譜 $^1\text{H-NMR}$ (500 Hz, CDCl_3) , Figure 3-13 :

δ 2.038 (6H, s, $-\text{CBr}(\text{CH}_3)$), δ 2.571 (3H, s, $-\text{COCH}_3$), δ 7.64 (2H, d, Ar-H), δ 7.95 (2H, d, Ar-H), δ 8.6 (1H, br, $-\text{NH}$)。

紅外線光譜 FTIR (KBr, pellet) , Figure 3-14 :

NH 在 3326 cm^{-1} 出現其特有吸收峰

C=O 在 1677 cm^{-1} 出現其特徵吸收峰。

低解析質譜 MASS (EI, 70 ev) , Figure 3- 15 :

m/z : 285 (M^+), (理論值= 284.151)

熔點 mp : $129.23 \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$

3-5.3 以原子轉移自由基聚合聚甲基丙烯酸甲酯

首先取 0.284g 的起始劑與 0.142g CuBr 於 50ml 雙頸瓶中，抽真空 10 分鐘，以氬氣(Ar₂)洩壓。再加入適當的 xylene 注入於上述雙頸瓶之中，待通氬氣數分鐘後再打入 Ligand 0.2ml 及 16.125 ml 單體甲基丙烯酸甲酯 methyl methacrylate，最後將雙頸瓶於氬氣(Ar₂)下，80 °C 油浴中反應 10 小時。

待 10 小時之後，以四氬呋喃稀釋產物，再加入離子交換樹脂 (Amberlite, IR-120, H-form) 攪拌約 30 分鐘至 1 小時，直到離子交換樹脂變綠為止，再以陶瓷濾斗內裝 0.1 cm 之 active Al₂O₃, basic，將反應液通過以可去除銅離子。最後以減壓方式(Rota)除去溶劑至約剩 10 ml，並於甲醇中進行再沈澱，白色固體析出，得產物聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA。

氬核磁共振光譜 ¹H-NMR (500Hz, CDCl₃) :

δ 0.7~1.2 (3H, br, -CH₃), δ 1.9~2.1 (2H, br, -CH₂), δ 3.6 (3H, s, -OCH₃),
δ 7.587~7.595 (2H, d, Ar-H), δ 7.89~7.916 (2H, d, Ar-H)。

3-5.4 以縮合反應聚合硬段-軟段嵌段共聚高分子

秤取 5-acetyl-2-aminobenzophenone 0.12 g 和 3.25 g PMMA ($M_w=130000$) 於 50 ml 雙頸瓶中，以 10 ml *m*-cresol 加以溶解，最後再分批加入 1.25 g Diphenyl phosphate 50ml 雙頸瓶中，將雙頸瓶置於 140 °C，氬氣(Ar_2)下中反應 48 小時。

待 48 小時後，加入適當的 *m*-cresol 稀釋產物，在 9:1 的乙醇與三乙胺中進行再沉澱，最後將產物再以 9:1 的乙醇與三乙胺於 Soxhlet extraction 裝置中進行 48 小時萃取與純化，最後得到硬-軟嵌段共聚嵌段高分子 poly (phenylquinoline) – *block* – poly (methyl methacrylate) (PPQ-*b*-PMMA)。由於在等量的化學劑量(stoichiometric)下進行縮合反應，反應轉化率應為 100%，以及理論計算 PDI (polydispersity) = 2。

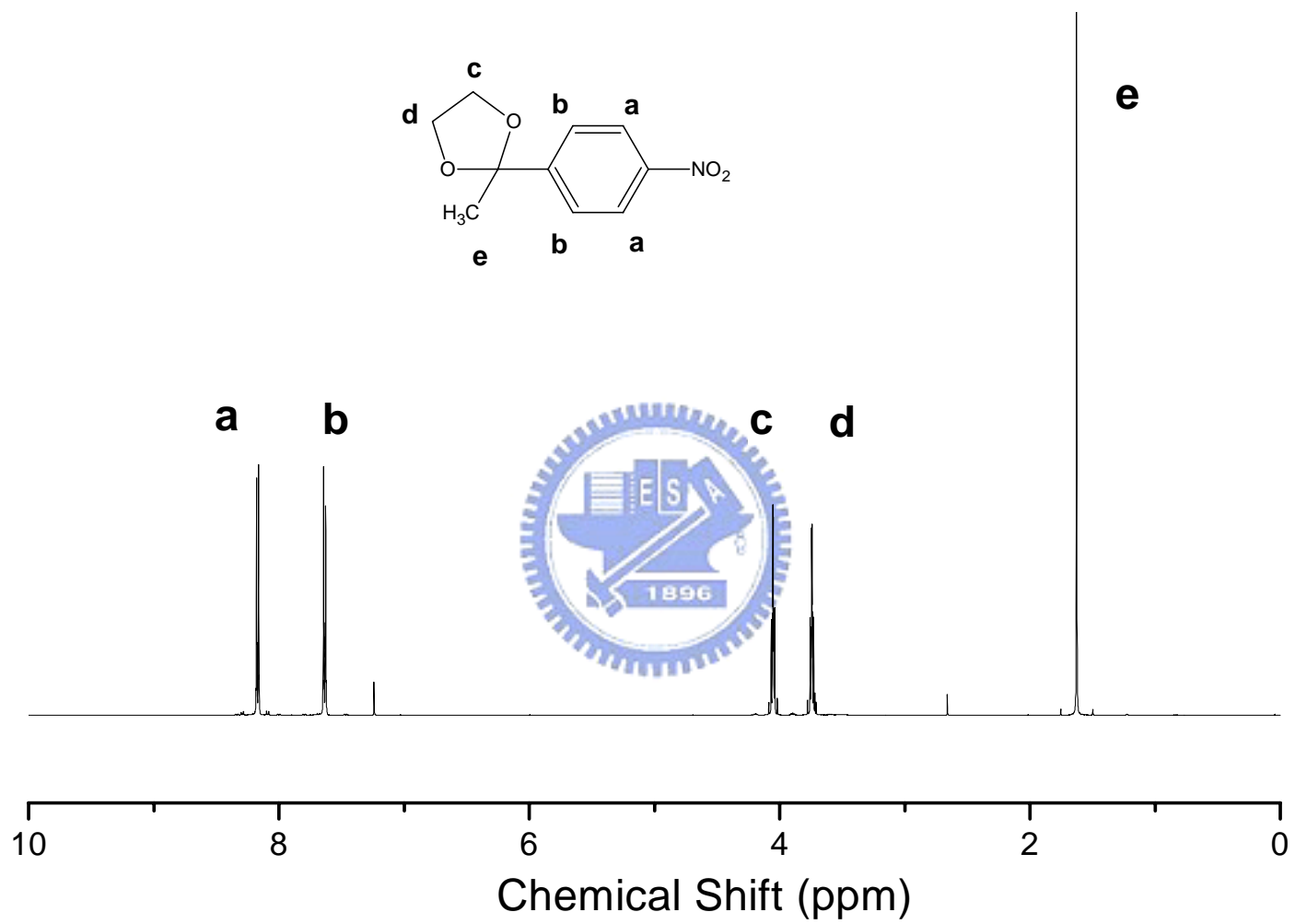


Figure 3-1 compound 2 的¹H-NMR光譜

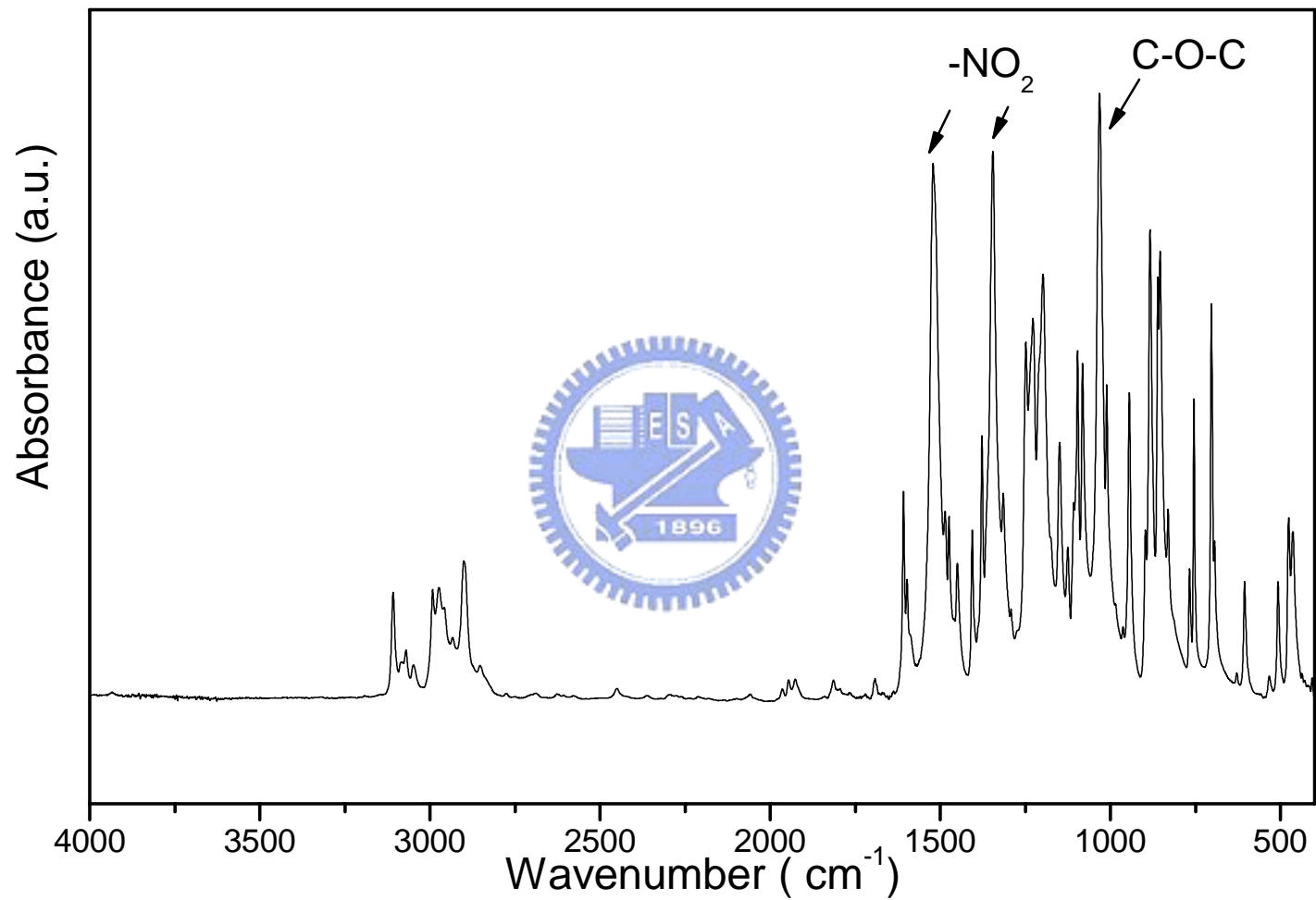


Figure 3-2 compound 2 的紅外線光譜

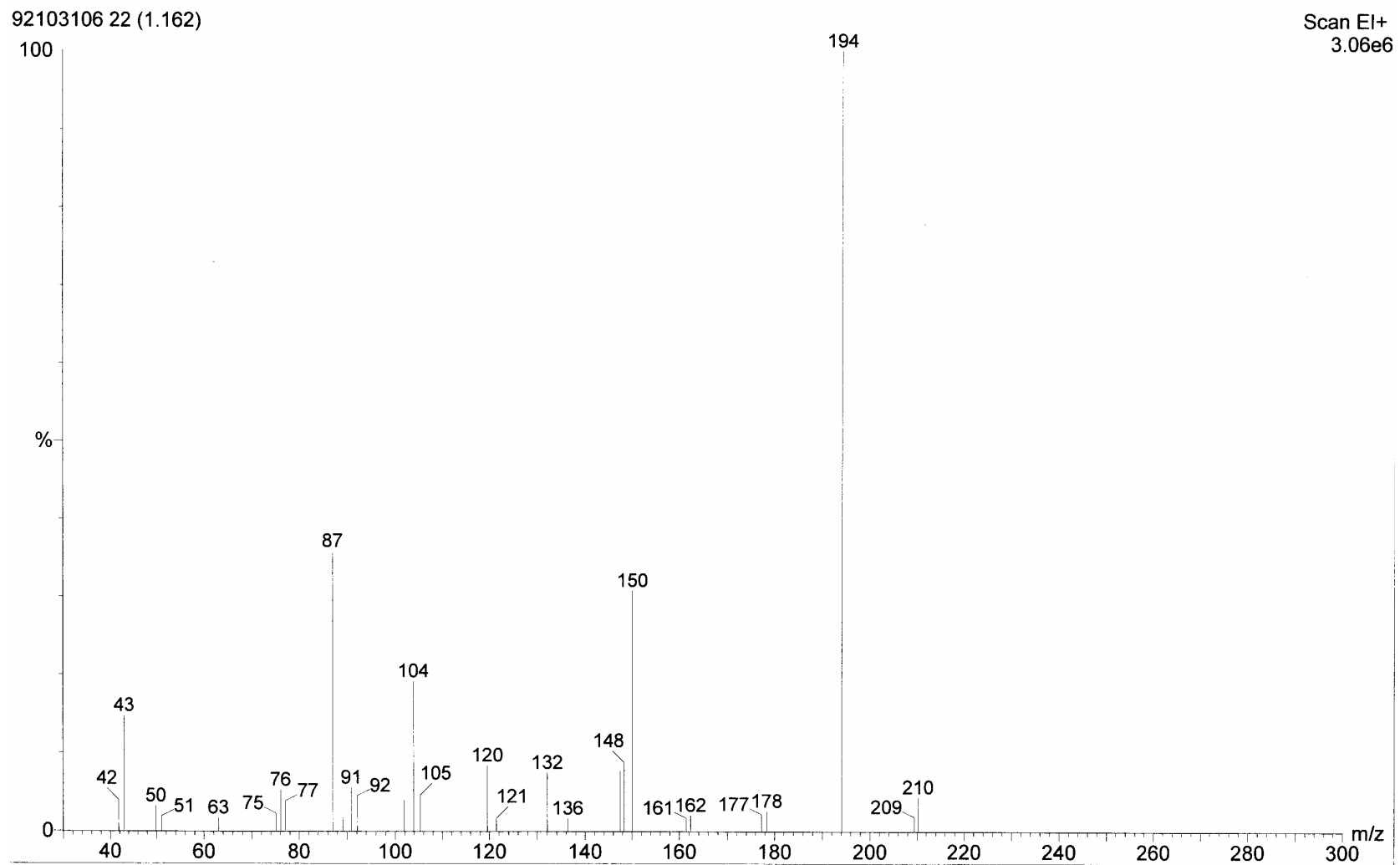


Figure 3-3 compound 2 的質譜

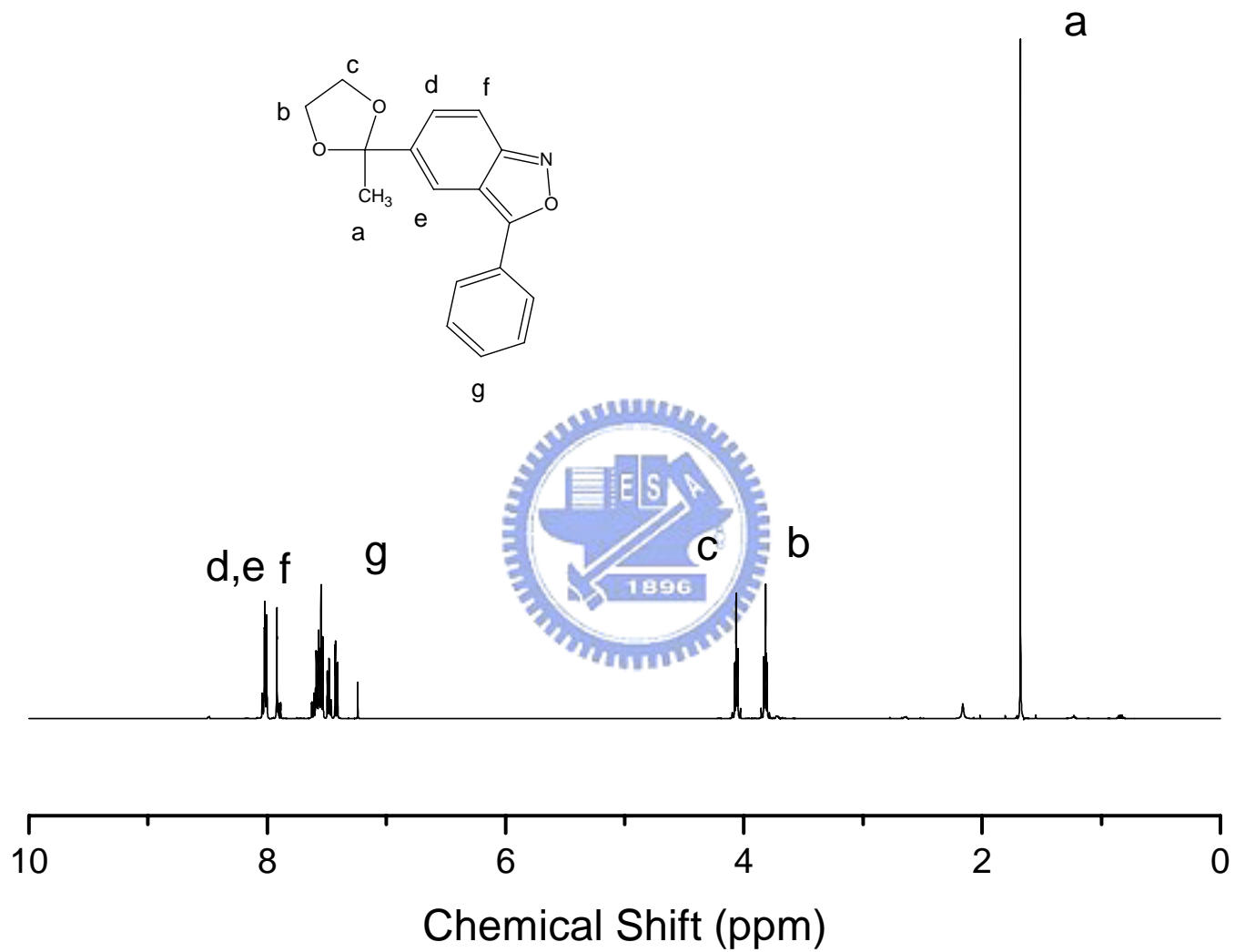


Figure 3-4 compound 3 的¹H-NMR光譜

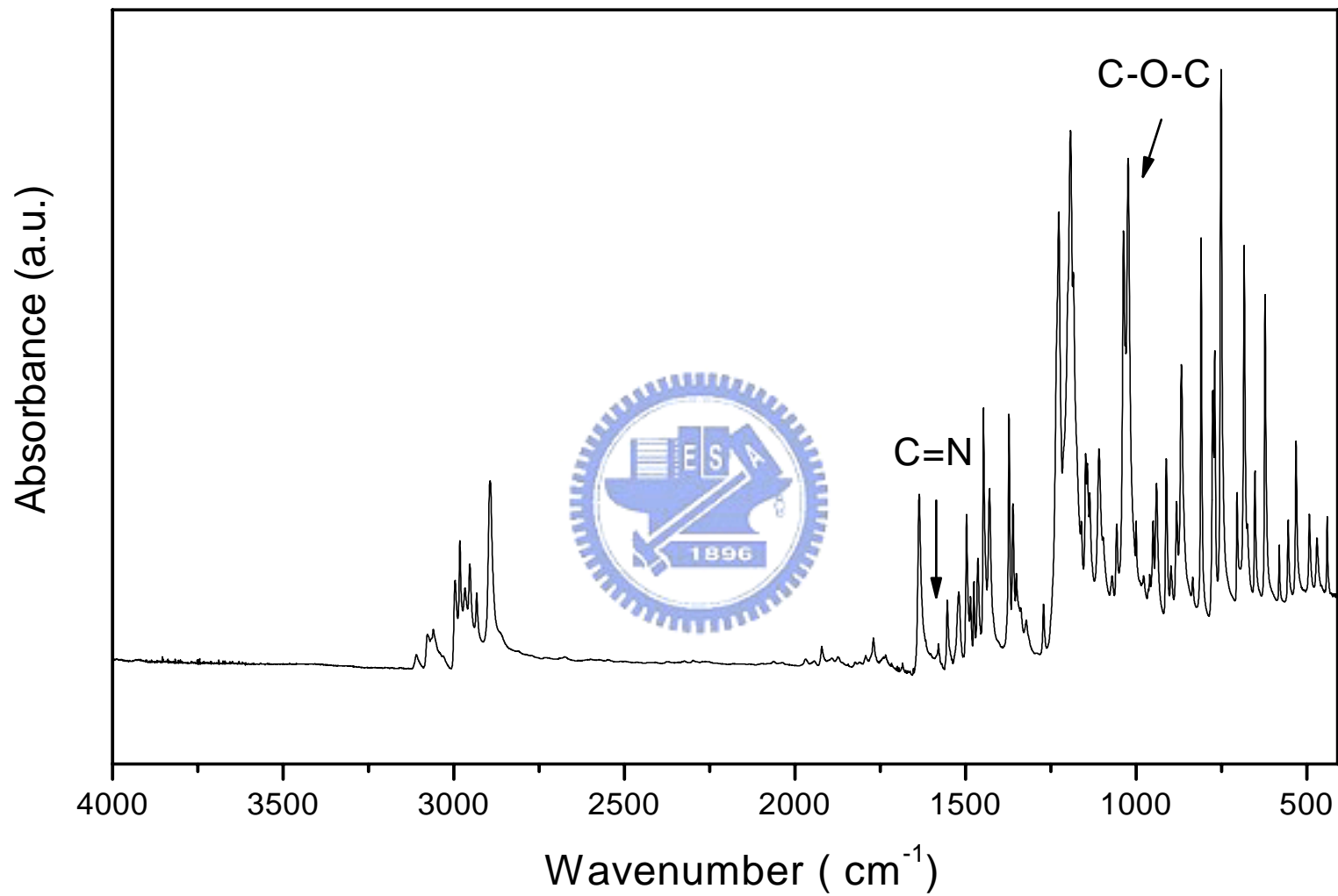


Figure 3-5 compound 3 的紅外線光譜

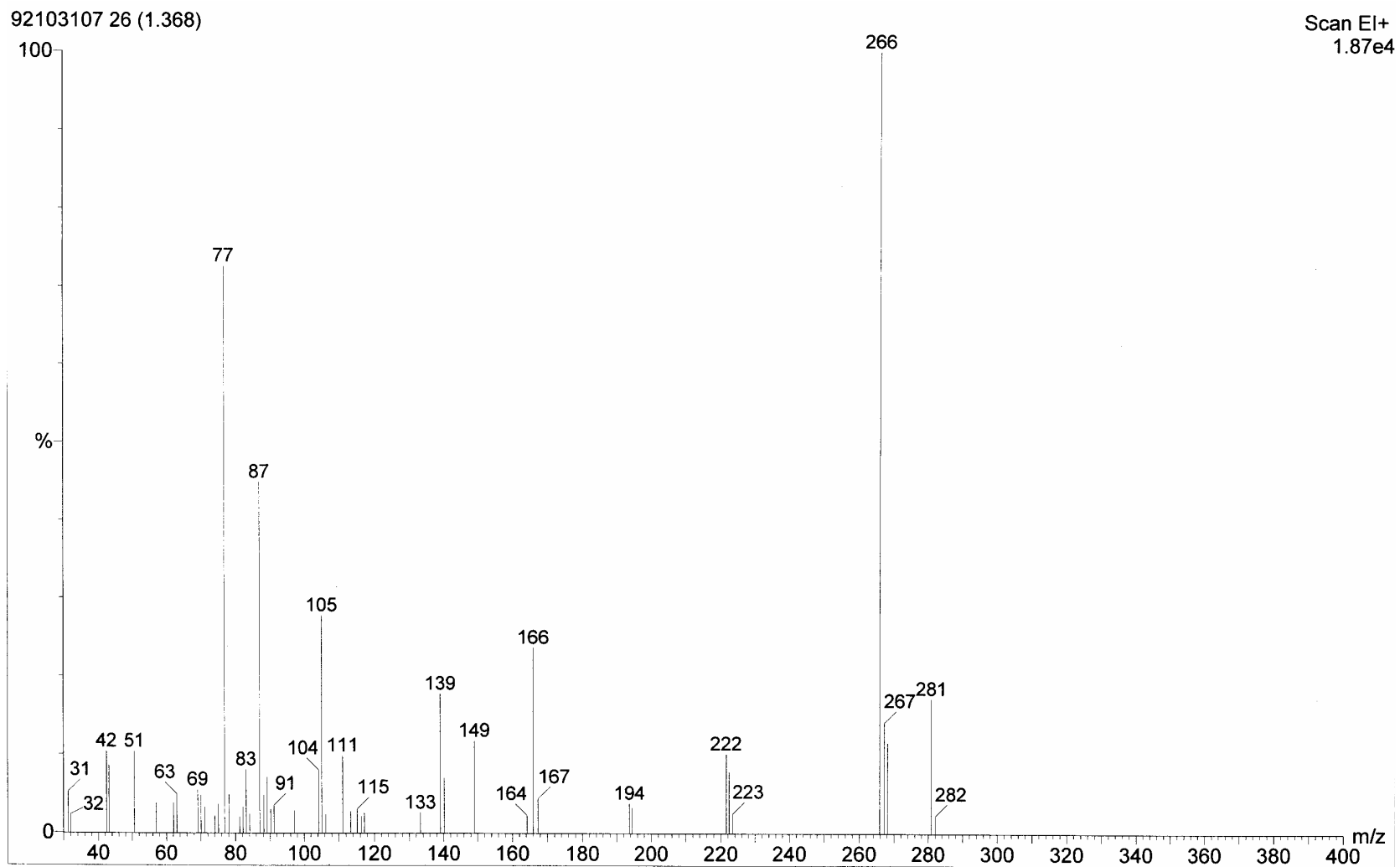


Figure 3-6 compound 3 的質譜

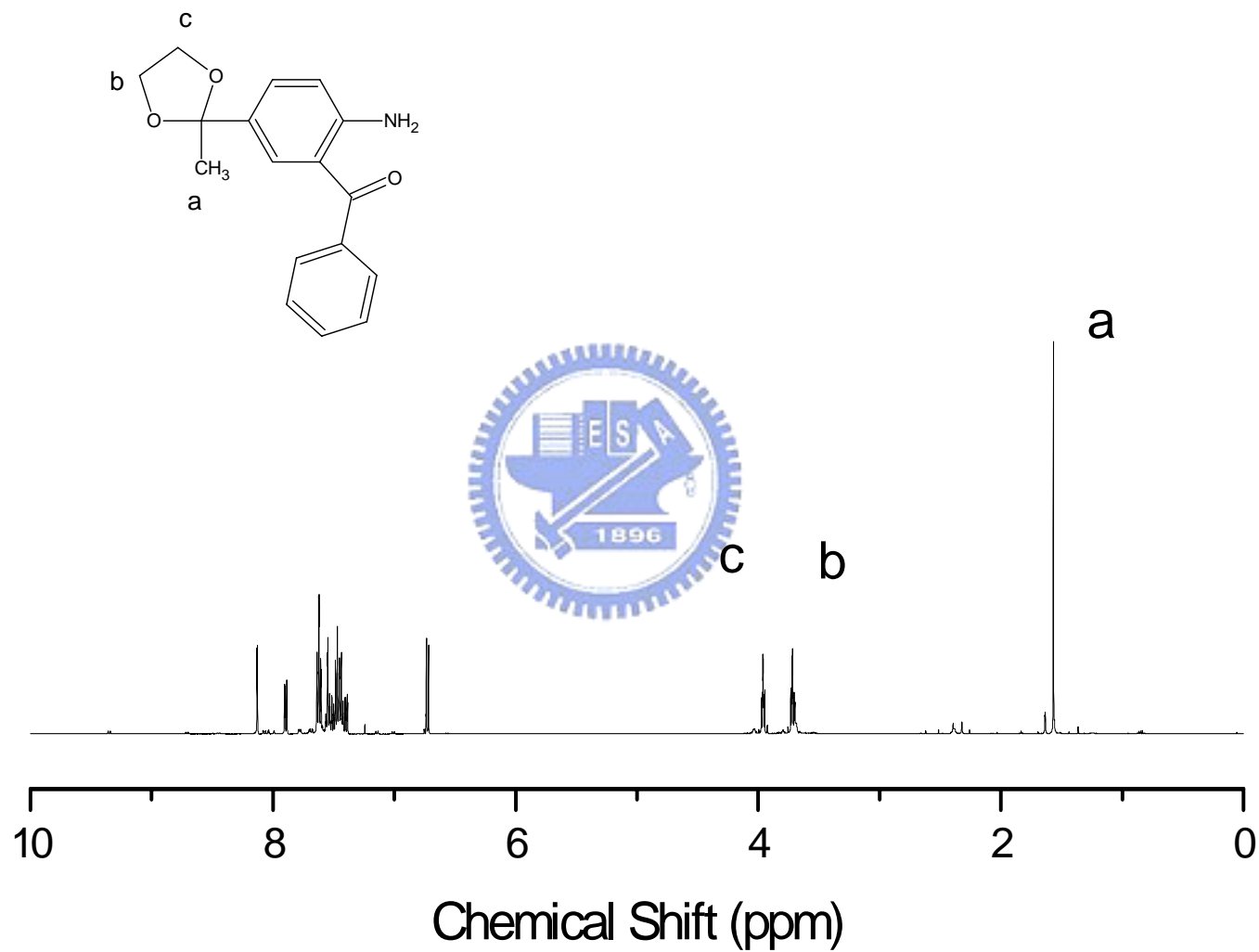


Figure 3-7 compound 4 的¹H-NMR光譜

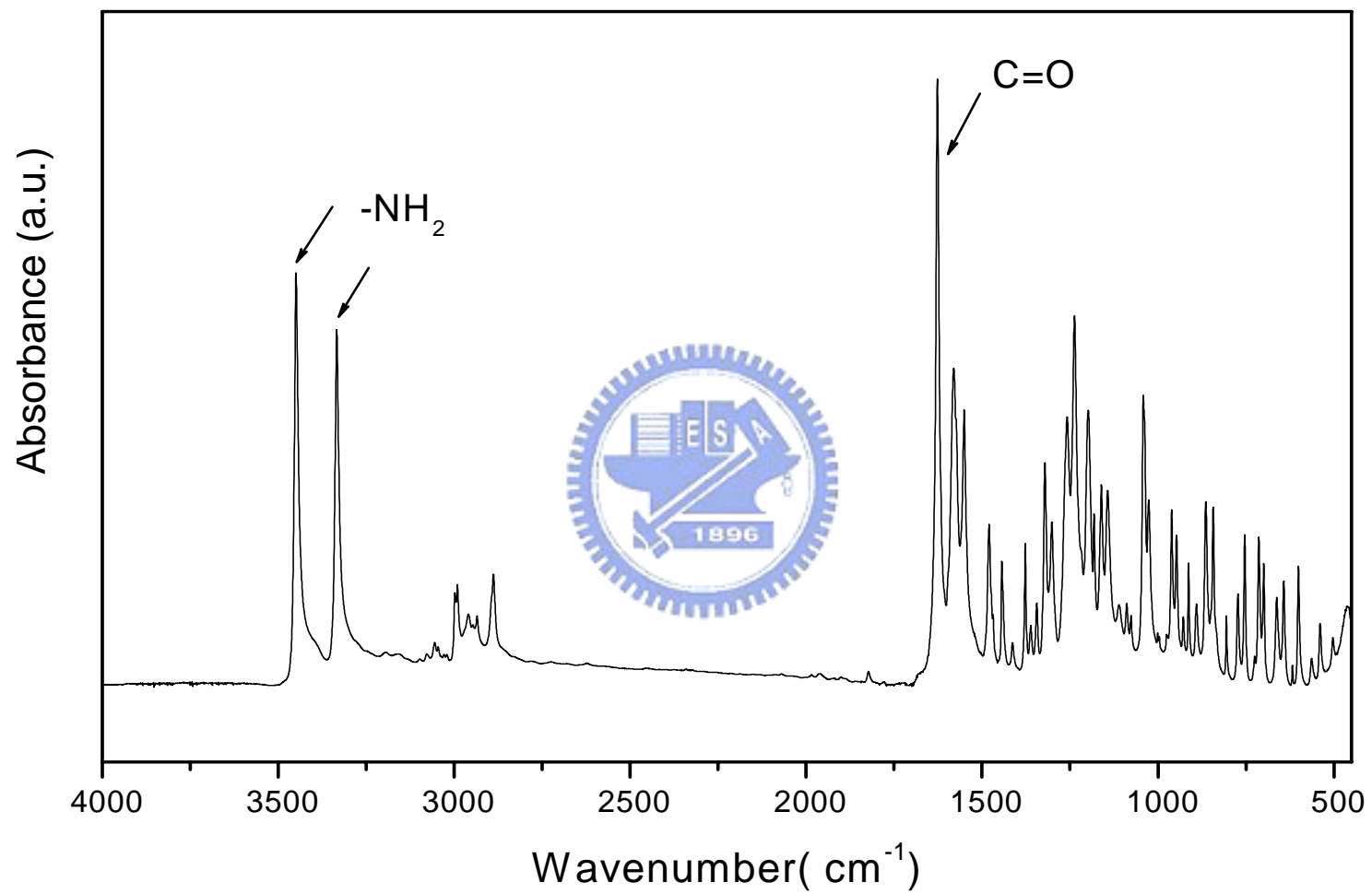


Figure 3-8 compound 4 的紅外線光譜

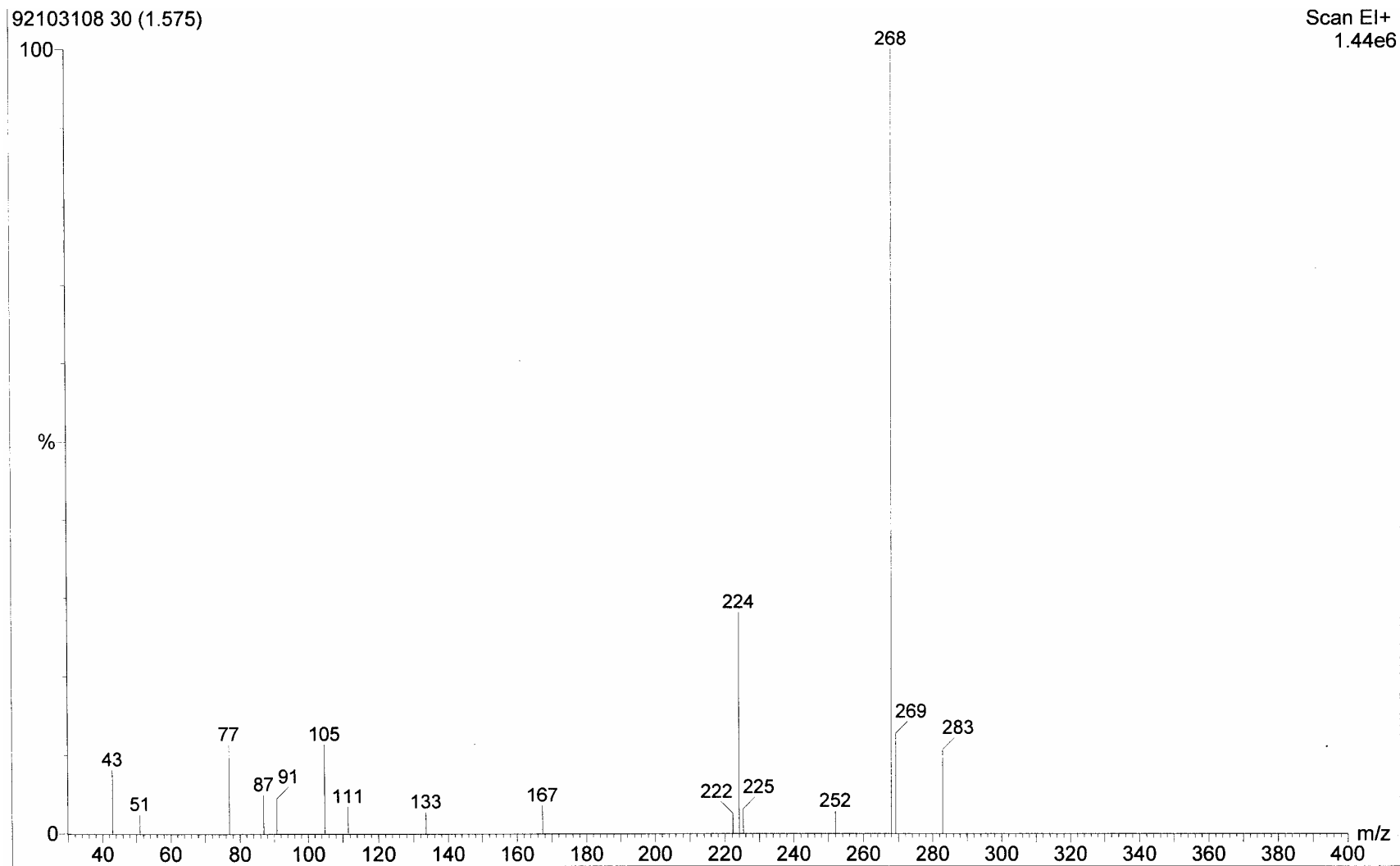


Figure 3-9 compound 4 的質譜

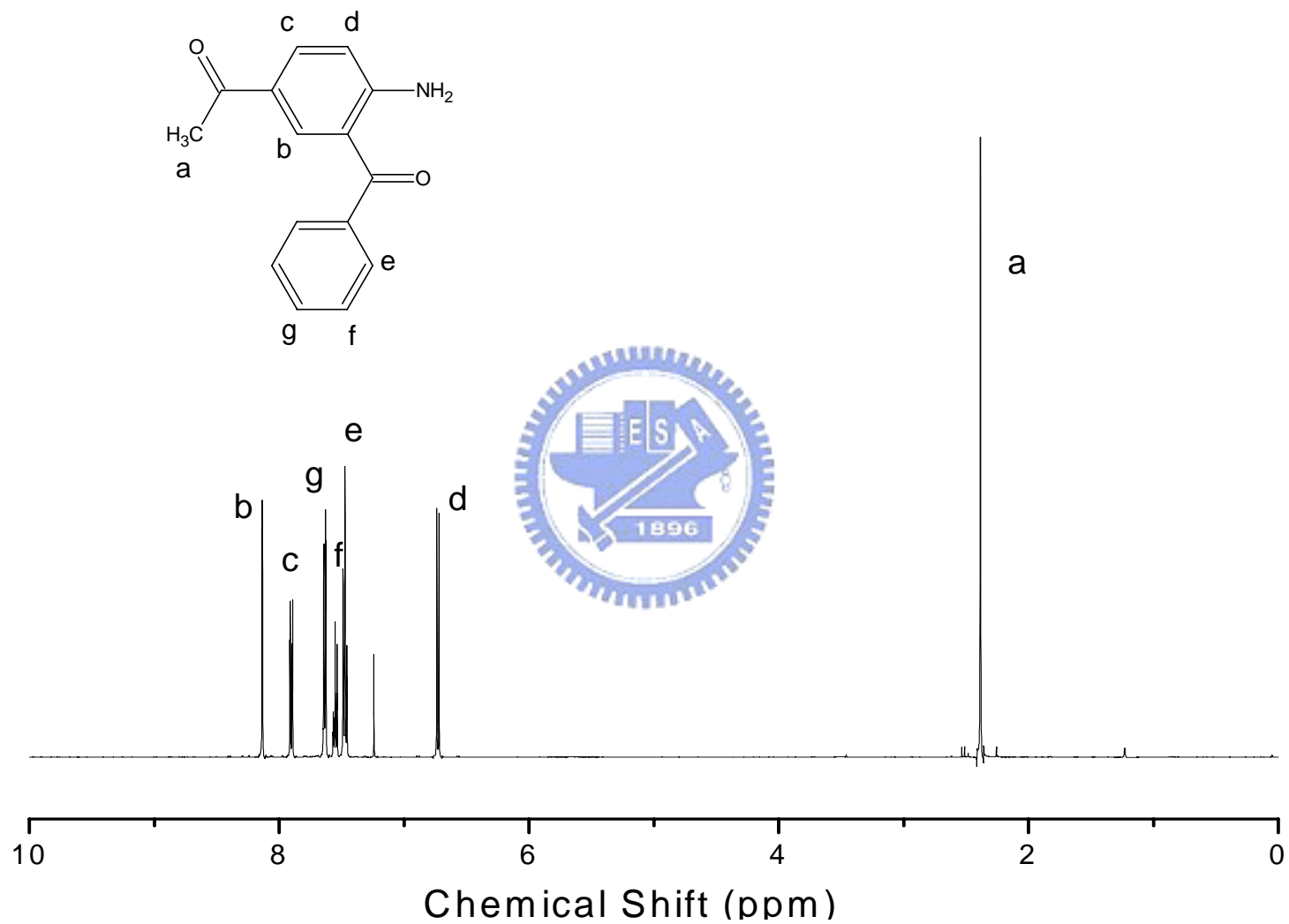


Figure 3-10 單體compound 5, 5-acetyl-2-aminobenzophenone的¹H-NMR光譜

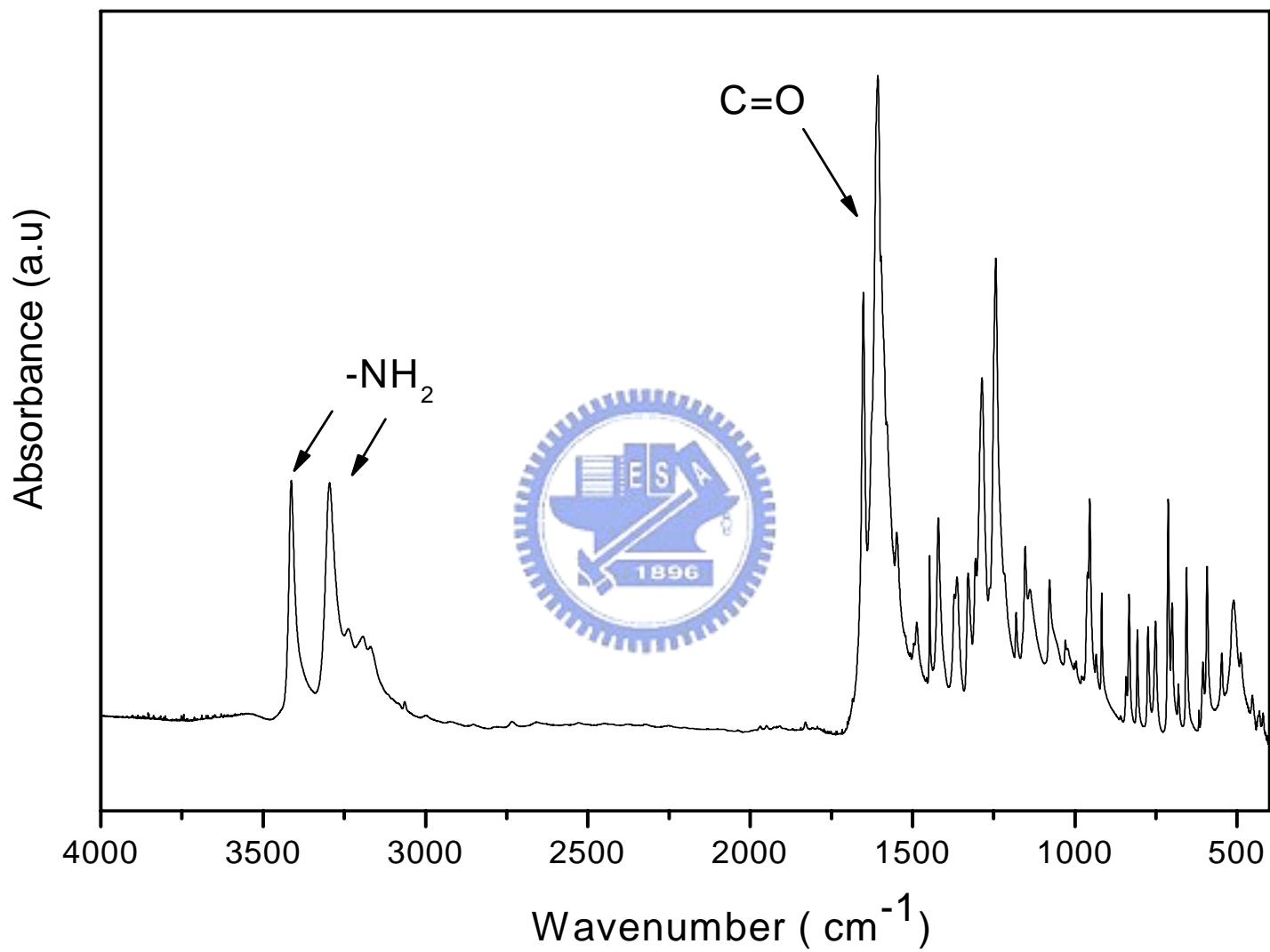


Figure 3-11 單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 的紅外線光譜

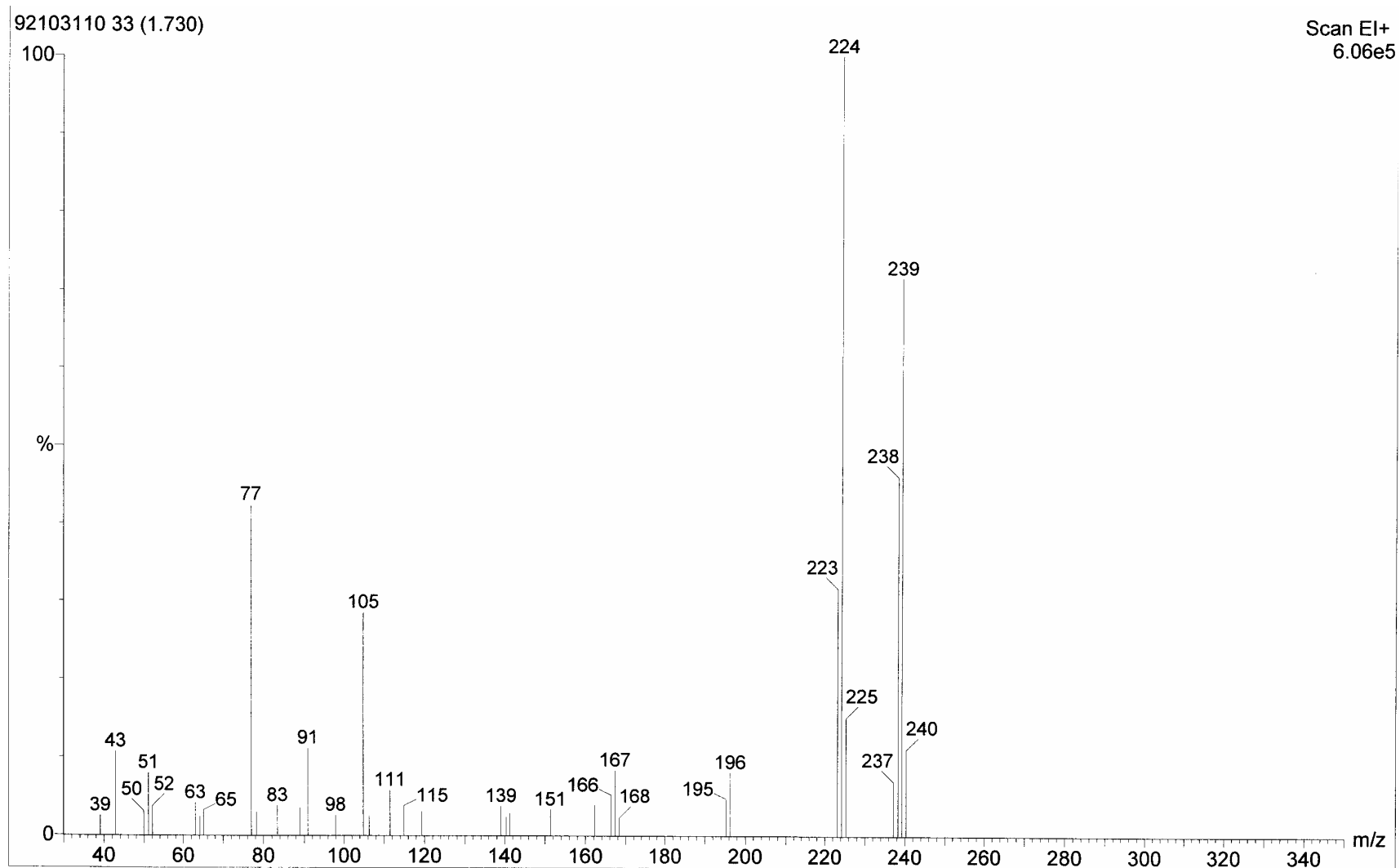


Figure 3-12 單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 的質譜

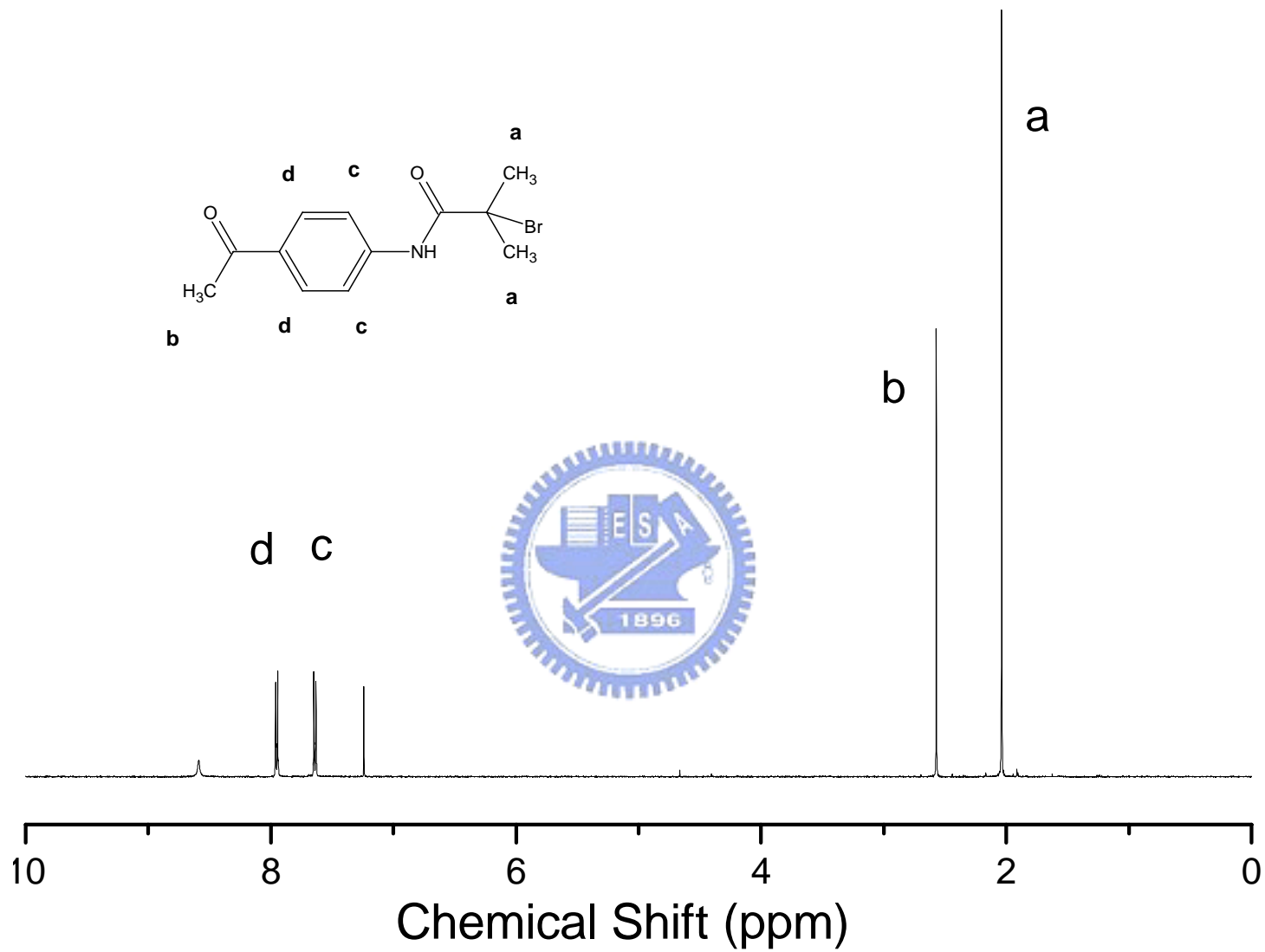


Figure 3-13 ATRP起始劑的¹H-NMR光譜

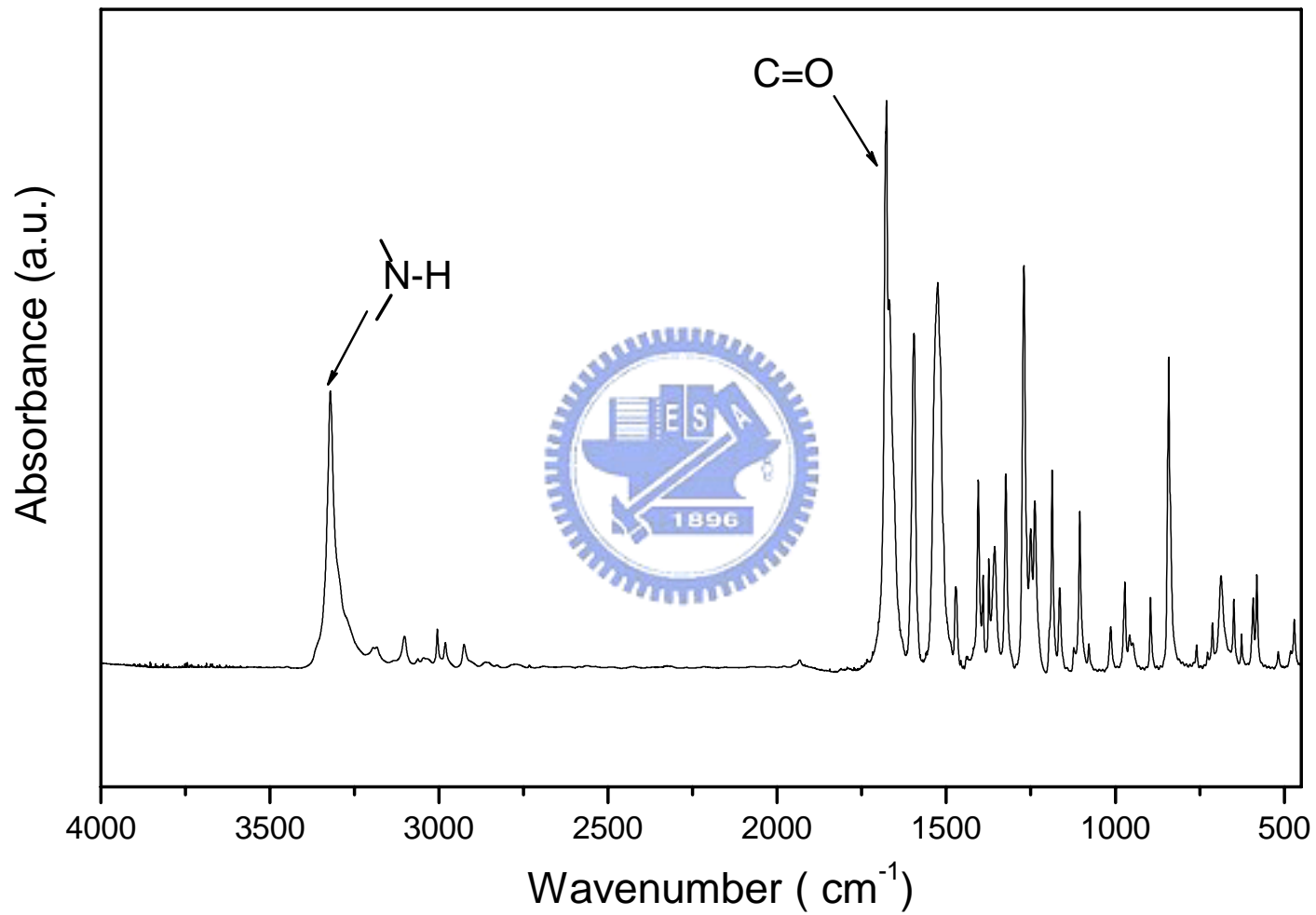


Figure 3-14 ATRP 起始劑的紅外線光譜

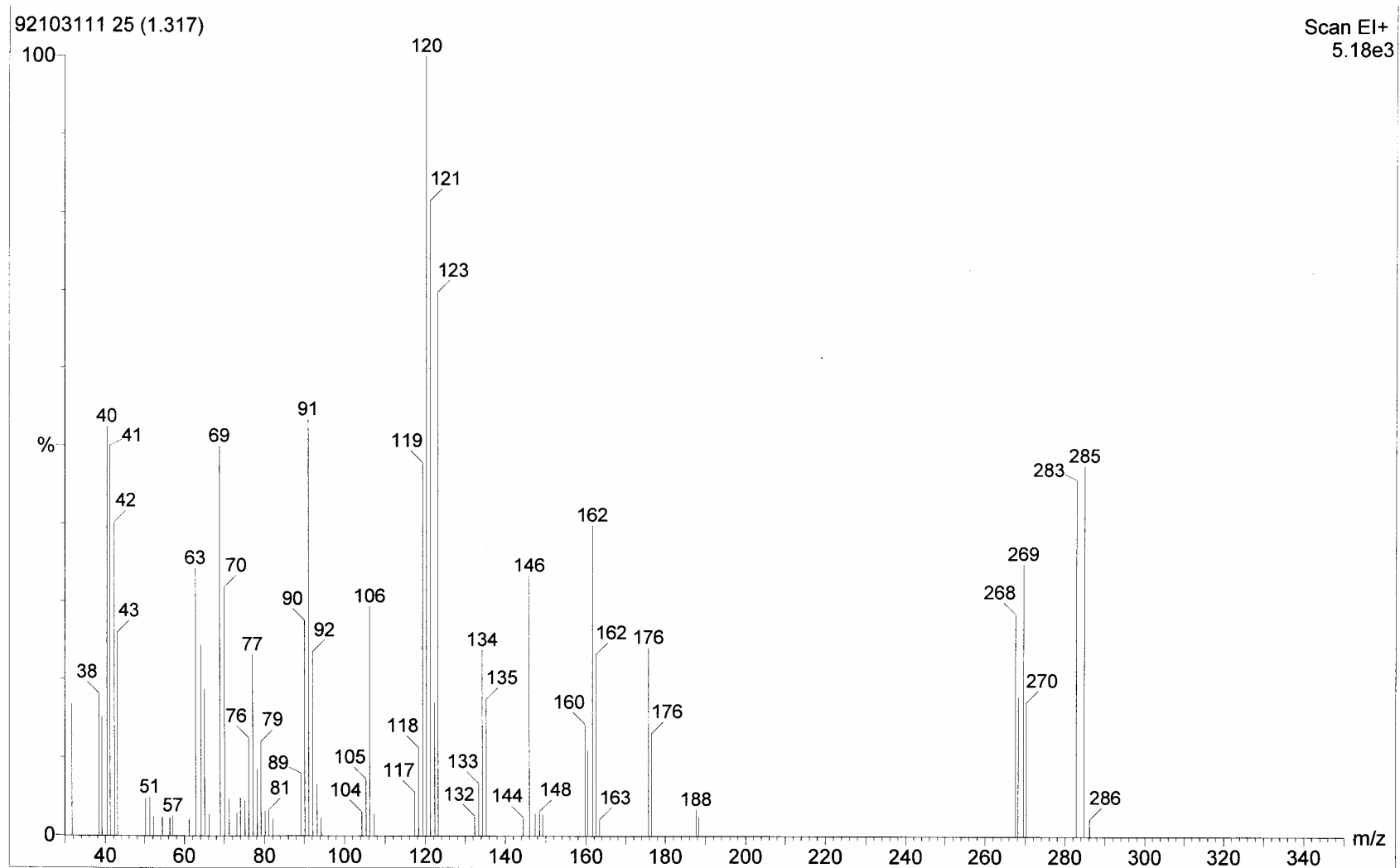


Figure 3-15 ATRP 起始劑的質譜

第四章 結果與討論

4-1 單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 之合成

根據文獻[1]合成方式合成出單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone (compound 5)，單體合成步驟如 scheme 4-1 所示，分別經由上保護基、環化、氫化與最後去保護基的步驟，最終產物即為本實驗所需之單體，以此單體將可合成出具有堅韌性質的共軛高分子 poly(phenylquinoline) (PPQ)，此單體 compound 5 將設計為本實驗嵌段共聚高分子的硬鏈段部分。

合成 2-methyl-2-(4-nitrophenyl)-1,3-dioxolane, compound 2

以有機酸 *p*-toluenesulfonic 做為催化劑，將 compound 1 (*p*-nitroacetophenone) 酮基部位與乙二醇反應，將酮基部位予以保護後，再經由再結晶方式得到淡黃色晶體 compound 2。

經由 FTIR 震動峰的位置、NMR 的鑑定以及質譜、TLC 片的輔助鑑定下，得知此步驟得到相當純度的 compound 2。

合成 5-(2-methyl-1,3-dioxolane-2-yl)-3-phenyl-2,1-benzoxole, compound 3

將 compound 2 與 benzyl cyanide 在鹼的環境下反應 24 小時，使其環化，將可得到初步 compound 3 產物，並經甲醇、水的多次沖洗

後，再以乙酸乙酯/正己烷再結晶得到黃色晶體的 compound 3。

經由 FTIR 震動峰的位置、NMR 的鑑定以及質譜、TLC 片的輔助鑑定下，得知此步驟得到相當純度的 compound 3。

合成 *[2-amino-5-(2-methyl-1,3-dioxlane-2yl)phenyl] methanone* ,
compound 4

將 compound 3 進行氫化開環反應，將產物先經 SiO₂ 吸附催化劑，出步純化後，再經由結晶方式得到金黃色針狀的 compound 4。

經由 FTIR 震動峰的位置、NMR 的鑑定以及質譜、TLC 片的輔助鑑定下，得知此步驟得到相當純度的 compound 4。



合成 *5-acetyl-2-aminobenzophenone* , *compound 5*

將 compound 4 在酸中進行去保護反應，並經再結晶方式得到淡黃色的 compound 5。

經由 FTIR 震動峰的位置、NMR 的鑑定以及質譜、TLC 片的輔助鑑定下，得知此步驟得到相當純度的 compound 5，單體 *5-acetyl-2-aminobenzophenone*。

4-2 起始劑 initiator

根據文獻[2]得知，欲以原子轉移自由基方法合成高分子必須使用一端帶有鹵素原子結構的 $RX(X=Cl, Br\dots)$ 為起始劑，故將 *p*-(aminoacetophenone) 與 2-bromoisobutyl bromide 進行酯化反應，促使末端官能基帶有 Br，以做為原子轉移自由基的起始劑，反應步驟如 scheme 4-2。由於反應中將會產生 HBr，故必須加入加入等當量的三乙胺(TEA) 作為有機鹼，使其產生鹽類並促使其完全進行酯化反應。反應完全後再以水萃取鹽類，經硫酸美除水及再結晶的步驟將可得到產物 N-(4-acetylphenyl)- 2-Bromo-2-methyl propanamide，產率 93 %。


經由 FTIR 震動峰的位置、NMR 的鑑定以及質譜、TLC 片的輔助鑑定下，得知此步驟得到相當純度的起始劑 N-(4-acetylphenyl)- 2-Bromo-2-methyl propanamide。

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)

本實驗採以原子轉移自由基聚合方式合成實驗所需的軟鏈段端聚甲基丙烯酸甲酯poly (methyl methacrylate)，其實驗合成反應步驟如Scheme 4-3所示；實驗中採用原子轉移自由基聚合ATRP方式而不採以陰離子或是其他自由基聚合方式聚合軟鏈段PMMA，乃因於原子轉移自由基聚合的優點在於不需太嚴格的限制合成環境與條件，另一方面由於原子轉移自由基聚合反應其逆反應速率大於正反應速率，這種活性聚合的鏈成長的過程中可以有效的控制其自由基數目、減少鏈轉移及終止反應的發生，並更進一步的控制高分子具有很狹小的PDI分佈。除具有上述之優點外，ATRP在聚合PMMA方面有很好的反應性，可以在相同的條件下，經由簡單的改變進料比，即可合成出各種高或低分子量的PMMA。並且以此方式合成出的高分子鏈在末端處還可繼續帶有鹵素官能基，故可以另作為大分子的起始劑來與其他的單體進行共聚合反應，運用這個方式還將可發展、設計出一些新結構型態的高分材料。

此外，採用 ATRP 的另一項優點即是可以在起始劑做許多變化，讓其帶有可以與下一步硬鏈段接合的架橋官能基，而可以省去再將 PMMA 末端改質，另接官能基的複雜之合成步驟。

相關的研究文獻[3]指出利用PMDETA 來當做配位基(Ligand)與CuBr 來進行聚合反應，由於Cu(I)及PMDETA 所形成之銅錯化合物會比Cu(I)及Bipyridine 所形成之銅錯化合物擁有較低的氧化還原電(redox potentials)，導致Cu(I)及PMDETA 所形成之銅錯化合物可較快進行活化反應，另一方面，PMDETA 的溶解度也比Bipyridine 來得高，所以利用Cu(I)及PMDETA 所形成之錯化合物的原子轉移中心來進行ATRP合聚，反應時間可比Cu(I)及Bipyridine來得短，就可以達到相同的分子量，故本實驗將採用配位基為PMDETA來進行ATRP的實驗反應。



實驗中，分別以不同單體、起始劑、催化劑(CuBr)及配位基(PMDETA)的比例來合成各種適合作為軟鏈段的高、低分子量PMMA，如 Tale 4-1 所示。Tale 4-1 為不同反應條件下聚合甲基丙烯酸甲酯；entry 1、2 以催化劑 CuBr 與起始劑的莫耳比為 1:1 並加入與催化劑相同莫耳數的配位基 PMDETA，再者利用配位基 PMDETA 與溴化亞銅(CuBr)形成錯合物在二甲苯溶液(xylene) 中催化聚合反應，得到分子量為 2 萬、8 萬的聚合物 PMMA 及其分子量分佈(PDI) 分別為 1.15 及 1.28。

參考文獻[4]指出，若要合成分子量達數十萬以上的超高分子量聚合物PMMA時，配位基PMDETA的用量相對要增加， entry 3以催

化劑CuBr與起始劑的莫耳比要為1:1，但提高配位基PMDETA的比例，使CuBr與配位基PMDETA的比例為1:2，最終得到高分子量的聚甲基丙烯酸甲酯PMMA，以GPC、¹H-NMR分析其分子量約為13萬，PDI為1.31。

entry 4同樣利用CuBr與配位基PMDETA的比例為1:2的比例，但也同時提高催化劑在整個反應中的莫耳濃度，將以催化劑CuBr與起始劑的莫耳比改變為1:2；以GPC、¹H-NMR分析產物分子量約為25萬、PDI為1.35的高分子量的聚甲基丙烯酸甲酯PMMA。

以CDCl₃為溶劑，500 Hz的¹H-NMR分析聚甲基丙烯酸甲酯PMMA，¹H-NMR分析圖譜如Figure 4-1所示，化學位移位置在1 ppm附近的為α-methyl group (-CH₃)，β-methylene group (-CH₂)則為2.2 ppm附近，化學位移為3.6 ppm則為-OCH₃所代表氫的位置，以及苯環上之氫(Ar-H)的化學位移分別為7.587~7.595與7.89~7.916 ppm。同時並利用¹H-NMR中的苯環上之氫(Ar-H)與酯基上的氫(-OCH₃)的積分面積比值計算得到PMMA的聚合度，進而得到分子量。

將PMMA與KBr壓片測FTIR光譜，FTIR全光譜如Figure 4-4所示，在紅外線光譜中可以明顯看到在在2820至3000 cm⁻¹左右為脂肪族aliphatic的C-H stretching vibration peak，以及在1724 cm⁻¹左右具有C=O stretching vibration的特徵吸收峰，3400 cm⁻¹處的吸收峰則為

C=O的overtone，故由FTIR及 $^1\text{H-NMR}$ 光譜可以明顯辨別經由ATRP合成方式成功的合成出此具有ketone methylene-terminated的 PMMA。

再者，或許由於實驗設計中所採用的起始劑具有-NH-group官能基，造成以原子轉移自由基聚合法合成出的軟鏈段PMMA是趨向於高 T_g 的syndiotactic結構型態，而可由 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR光譜及DSC輔佐證明此PMMA的形態。首先由PMMA中的 α -methyl group在Figure 4-2的 $^1\text{H-NMR}$ 分析圖譜中顯示化學位移在0.5~1.6 ppm位置及分裂狀態可知此PMMA的形態偏向於syndiotactic，同時由Figure 4-3的 β -methylene group在 $^1\text{H-NMR}$ 分析圖譜中顯示化學位移在1.6~2.2 ppm位置及分裂狀態亦可得到相同之判斷結果[5]。同時並以FTIR光譜輔佐證明以此方式合成出之PMMA的形態，在文獻[5]指出若為syndiotactic型態的PMMA在波數為 1060cm^{-1} 處會有一個小波峰，由Figure 4-4 PMMA的FTIR全光譜中，我們可以在 1060cm^{-1} 處有明顯的小波峰；此外還可參考FTIR光譜中的C-C(=O)-O與C-O震動波數在 $1300\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 處作為判斷PMMA是為syndiotactic PMMA或isotactic PMMA形態的指標之一[6]，在此C-C(=O)-O與C-O相互干擾的範圍中PMMA將會有四個明顯的吸收波，若是syndiotactic PMMA其第一個高波數將會出現於 1271cm^{-1} 處，而isotactic PMMA則會往低波數位移。並將本實驗合成之PMMA與使用一般ATRP起始劑合成之PMMA

做比較[7]，放大觀察 1300~1100 cm^{-1} 範圍中的紅外線FTIR光譜，如 Figure 4-5 所示，將可以明確的在 1271 cm^{-1} 觀察到syndiotactic的特徵吸收峰，且在不同分子量中，皆具有相同之情形，而一般的PMMA則會往低波數位移至 1260 cm^{-1} ，故可以明確得知本實驗合成出偏向於 syndiotactic形態的 PMMA，然而造成此形態結構的PMMA或許乃是由於本實驗採用之起始劑帶有-NH-的因素，造成在合成過程中有些微的氫鍵產生以促使PMMA的結構形態趨向於syndiotactic。

此外由文獻[6]得知syndiotactic型態的 PMMA較isotactic、 atactic 型態的 PMMA具有較高的玻璃轉移溫度(T_g)，在本實驗中由DSC測量其玻璃轉移溫度(T_g) 如Figure 4-6 所示，此PMMA的玻璃轉移溫度(T_g) 約為 127 $^{\circ}\text{C}$ 左右，相較具有高於一般的isotactic PMMA與atactic PMMA的 110 $^{\circ}\text{C}$ 左右的玻璃轉移溫度(T_g)；此外再以TGA觀測其裂解溫度(T_d)約在 290 $^{\circ}\text{C}$ 。

最後將分子量約為8萬、13萬、25萬的ketone methylene - terminated PMMA分別以PMMA₈₀₀ PMMA₁₃₀₀，PMMA₂₅₀₀為代表，其下標數字代表聚合度，並以DSC、GPC、NMR所分析得到之 T_g 與重量分子量 M_w 、平均分子量 M_n 整理於Table 4-2。

4-4 以縮合反應聚合硬段-軟段共聚高分子及其鑑定分析

本實驗將末端帶有酮基(ketone metylene)的軟鏈端高分子 PMMA₈₀₀、PMMA₁₃₀₀、PMMA₂₅₀₀ 與硬鏈段單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 分別以 1:40 及 1:100 的莫耳比方式進行高分子共聚縮合反應，最後得到 poly (phenylquinoline) -*block*- poly (methyl methacrylate) (PPQ_m-*b*-PMMA_n)，其反應步驟如 scheme 4-4 所示。

再以 9:1 的乙醇與三乙胺於 Soxhlet extraction 裝置中進行 48 小時的萃取與純化，此步驟可將接過短的硬鏈段嵌段共聚高分子或是未接上硬鏈段的單聚 PMMA 洗去，以進一步的純化促使合成出的硬-軟嵌段共聚高分子的 PDI 不會過寬。

在熱性質方面，將共聚高分子 PPQ_m-*b*-PMMA_n 以熱重分析儀於每分鐘 20°C 升溫速率的氮氣環境中量測高分子在 5% 的重量百分比的熱裂解溫度，單純的 PMMA 熱裂解溫度 T_d 為 290 °C，而單聚的 PPQ 熱裂解溫度 T_d 則為 600 °C，如 Figure 4-7 ~ Figure 4-9 所示其熱裂解溫度 T_d 。PPQ_m-*b*-PMMA_n 共聚物在熱重分析 (TGA) 中可以明顯看出其為兩段裂解，第一段的裂解應為軟鏈段 PMMA 所有，其裂解溫度約為 350 °C 左右，如 Table 4-3 所示，而第二段裂解則應為硬鏈段 PPQ 所有，其裂解溫度為 600 °C。我們可以理解軟鏈段 PMMA 熱裂解溫度的提升，乃應為其連接堅硬的鏈段 PPQ 以致於抑制 PMMA 的初其裂解溫

度故造成其性質的提升。而兩階段的裂解行為，則顯示出共聚高分子是嵌段型(diblock copolymer)而不是無規則型(random copolymer)的共聚高分子。

此外並以TGA分別計算共聚高分子PPQ_m-b-PMMA_n各組成比例在PMMA完全裂解時PPQ所剩餘之重量組成百分比，本實驗以 500°C 視為PMMA完全裂解溫度，計算此時共聚物所殘於之重量比，則此即為PPQ在共聚高分子PPQ_m-b-PMMA_n中所佔的重量百分比，以算出硬段聚合度m，與理論計算的含量比較，整理於Table 4-4，並同時計算硬-軟嵌段相對分子量比值Mr (= $\frac{PPQ_m}{PMMA_n} = \frac{Mw_{PPQ}}{Mw_{PMMA}}$)。

以FTIR紅外線光譜，鑑定分析硬段-軟段共聚高分子的結構，如Figure 4-10，在純的PPQ、PMMA 之FTIR光譜的輔助下與硬段-軟段共聚高分子PPQ₁₁₇-b-PMMA₁₃₀₀比較，可以明顯標出共聚高分子在1548cm⁻¹、1589 cm⁻¹、1342 cm⁻¹與 1021 cm⁻¹為硬鏈段PPQ的quinoline ring的特殊吸收峰[8-10]，而在 1730 cm⁻¹則為PMMA軟鏈段的carbonyl group的吸收峰。

此外，將紅外線光譜經normalize後，觀測吸收峰的高低，輔助確定PPQ在共聚高分子中的含量高低與否；在此以相同分子量的PMMA與不同比例的硬鏈段以紅外線光譜經normalize，觀察共聚高分子PPQ_n-b-PMMA_m 在 1800 cm⁻¹~1000 cm⁻¹ 範圍中吸收峰的高低；如鑑

定以 25 萬的PMMA與 5-acetyl-2-aminobenzophenone 1 : 40 及 1 : 100 mole比例合成出的共聚高分子為例，Figure 4-11 即為以紅外線光譜觀測硬段-軟段共聚高分子在 25 萬的軟鏈段PMMA 中所含的硬段PPQ 含量，可以明確看出在quinoline ring在特殊吸收峰具有不同強弱的差別，此情形也將會在其他以不同軟鏈段為基準並與不同以比例的 5-acetyl-2-aminobenzophenone反應的PPQ_m-b- PMMA_n共聚高分子中。

再以微分掃描熱卡計(DSC)每分鐘 20°C 的升溫速率探討共聚高分子 PPQ_m-b-PMMA_n 相轉移溫度 (phase transition temperature)；在軟鏈段方面是為帶有特殊官能基NH-group的PMMA，此軟鏈段趨向為syndiotactic PMMA的玻璃轉移溫度T_g出現在 130°C左右，然而在共聚物硬鏈段PPQ的部分，因其T_m，T_g的相變化溫度會在PMMA的裂解溫度之上，故在此量測不到其任何T_m，T_g的相變化[8]。但根據文獻[1]指出硬鏈段PPQ的玻璃轉移溫度T_g在 415°C及結晶熔融溫度T_m在 552 °C。Figure 4-12 ~ Figure 4-14 為每分鐘 20°C 的升溫速率量測PPQ_n-b-PMMA_m共聚高分子相變化DSC圖。

4-5 孔洞性材料的型態學之探討

首先，本實驗選一溶劑對硬段-軟段共聚高分子中的軟鏈段 PMMA 具有極好的溶解性質(solubility)，並配置適當濃度，使硬-軟嵌段高分子 $PPQ_m-b-PMMA_n$ 能完全溶解並分散於溶劑中。在此將選用對於軟鏈段 PMMA 具有極好溶解度，但對硬鏈段 PPQ 而言卻具有相當差的溶解性質的二氯甲烷為溶劑，配製多種重量百分比濃度(wt%)的高分子溶液，並成膜、觀測其型態學。

根據文獻[11-17]指出將此種硬段-軟段嵌段共聚高子(rod-coil copolymer)或是星型高分子(star polymer)在具有水氣的環境中成膜，將會出現孔洞大小均一且高對稱性的多孔性薄膜(isoporous membrane)。



實驗方面，將配製好的高分子溶液在溼度 60% 以上的環境中成膜，由掃描式電子顯微鏡 SEM 及偏光顯微鏡 OM 觀測，發現形成蜂窩狀六角形、有規則的高分子薄膜。如 Figure 4-15 所示，為 $PPQ_{48} - PMMA_{1300}$ 組成之 OM 圖，其放大倍率為 1K。

由文獻得知，形成此種對稱、多孔型薄膜除了在高分子的選擇必須要為硬軟鏈段共聚高分子或星狀高分子外，其溶劑的選用還必須為與水不互溶、並且具有低沸點、高蒸氣壓的溶劑，如甲苯、苯、二氯甲烷、三氯甲烷，或是二硫化碳...等等。此外其必須在具有一定溼

度與水氣的環境中並同在保持一定的空氣流速下成膜，即可得到如 Figure 4-15 ~ Figure 4-30 所示蜂窩狀六角形、有規則的 2-D 多孔性高分子薄膜。而此種成膜機制所形成之高分子薄膜則被許多學者[11,15] 稱之為“breath figures”[18-20]。Breath figures 的形成是由於液態或固態的油性表面與空氣中的水氣接觸後，水氣在與其接觸的表面上凝結，而此水滴便會在與其接觸面上形成水滴的圖案(water pattern)，水滴並隨著時間的增加而促使水滴大小的成長。而學者 Reyleigh，Knobler 以及 Beysens等，對 breath figures 的成核成長機制早有很深入的研究。

整理上述文獻的經驗，將此硬段-軟段共聚高分子 PPQ_m-b-PMMA_n，在各種不同變因但固定風速(0.63 m/s)下成膜並以 OM 或是 SEM 觀測此多孔性規則的薄膜表面，Figure 4-15 ~ Figure 4-30 顯示其各結構組成的孔洞大小約在 1~ 2.5 μm 之間，而不同濃度、不同硬軟鏈段比、不同環境下，將造成此規則性的孔洞大小及有所不同。

由於硬段 PPQ 具有結晶特性，故插入偏光片的顯微鏡影像圖仍看得到其規則性的蜂窩狀薄膜影像，其亮處是為高分子所佔據之地方，暗處則為孔洞所佔據之處，如 Figure 4-15 及 Figure 4-16 為此硬軟鏈段共聚高分子 PPQ-PMMA 插入偏光片前後之顯微鏡影像圖。

本研究除觀察到此共聚高分子具有結晶特性外，還將探討在具

有相同分子量的軟鏈段、不同PPQ鏈長的共聚高分子在相同環境條件下成膜時，對此高分子薄膜結構上的影響以及對成膜孔洞的規則性或是否會造成孔洞大小的改變....等方面做研究。首先，採用濃度同為 1 wt % 的PPQ₄₈-PMMA₁₃₀₀與PPQ₁₁₇-PMMA₁₃₀₀的系統，讓共聚高分子在相同環境下成膜並觀察其薄膜結構的變化，以OM觀察此薄膜結構可得知此高規則的蜂窩狀孔洞會受硬段PPQ分子量的大小所影響，當PPQ分子量增加時，其所形成之孔洞也將隨之增大，但此兩種的硬段鏈長(PPQ₄₈與PPQ₁₂₅)對孔洞的規則性而言則無太大影響，如Figure 4-17 所示，薄膜中的孔洞分部仍具有相當好的規則度。同樣地，在PPQ₅₂-PMMA₂₅₀₀與PPQ₁₂₅-PMMA₂₅₀₀的系統中硬鏈段的長短對薄膜結構的影響也具有相同之結果，PPQ鏈段分子量越大，薄膜孔洞越大，如Figure 4-18 所示。

另一方面，研究中還將探討鑄膜溶液濃度對高分子薄膜的結構影響，實驗中將配製同一分子結構之硬軟鏈高分子PPQ₄₈-*b*-PMMA₁₃₀₀濃度分別為 0.3 wt %、0.5 wt % 及 1 wt %，在同一環境下成膜，由OM之影像圖可以很明顯的看出濃度對結構的影響，當濃度越濃，將會造成形成之孔洞越小，如Figure 4-19 所示。同樣的在PPQ₅₂-PMMA₂₅₀₀(Figure 4-20)與PPQ₁₂₅-PMMA₂₅₀₀(Figure 4-21)的系統中濃度影響薄膜孔洞的大小變化也具相同之結果。更進一步地由放


大 10K 的 SEM 觀測結構為 PPQ₅₂-PMMA₂₅₀₀ 而濃度分別為 0.1 wt %、0.5 wt % 及 1 wt % 的高分子薄膜，更可明確的得知當濃度越濃，將會造成形成之孔洞越小的趨勢，如 Figure 4-21(a)(b)(c) 所示。

本研究中除探討濃度與硬鏈段 PPQ 的分子量大小對薄膜結構的影響之因素外，另將探討高分子硬軟鏈段比值 $Mr (= \frac{Mw_{PPQ}}{Mw_{PMMA}})$ 及溼度對高分子薄膜結構的影響。

在 Mr 方面的探討上，實驗中將選以相同濃度但不同大小的 Mr 值來做比較，首先，分別以濃度同為 0.5 wt % 而 Mr 值為 0.31 的 PPQ₁₂₀-PMMA₈₀₀ 及 Mr 值為 0.05 的 PPQ₅₂-PMMA₂₅₀₀ 在相同環境下成膜，探討薄膜結構是否會受到 Mr 值的因素改變而影響。在 Figure 4-27 SEM 影像圖中，充分的得知 PPQ₁₂₀-PMMA₈₀₀ 的高規則孔洞遠大於 PPQ₅₂-PMMA₂₅₀₀ 的孔洞大小，(Figure 4-27 (a) (b) 分別為 0.5 wt % 的 PPQ₁₂₀-PMMA₈₀₀ 及 PPQ₅₂-PMMA₂₅₀₀ 在相同環境下成膜的 SEM 影像圖，其左下圖同為放大倍率為 5K 之放大圖)；同樣地，在濃度同為 1 wt % Mr 值分別為 0.1 與 0.05 的 PPQ₁₂₅-PMMA₂₅₀₀ 及 PPQ₅₂-PMMA₂₅₀₀ 在相同環境下成膜的高分子薄膜以 SEM 觀測其結構亦得到相同之結果 (Figure 4-28)，Mr 值越大其孔洞越大。此外，並發現 PPQ₁₂₀-PMMA₈₀₀ 與 PPQ₅₂-PMMA₂₅₀₀ 的孔洞大小分別為 2.5 μm 、1 μm ，且其壁厚分別約 600 nm、200 nm，由此可很明顯的得知 PPQ₁₂₀-PMMA₈₀₀ 不論是孔

洞大小或是壁厚都比PPQ₅₂ - PMMA₂₅₀₀來得大，故得知高分子硬軟鏈段比值Mr除影響薄膜孔洞外，將同時影響薄膜孔洞的大小與孔洞之間壁厚的厚薄。

由實驗得知，不論是壁厚或是孔洞大小的趨勢皆隨 Mr 值 (如 Table 4-4 所示) 而改變，Mr 值越大孔洞越大、壁厚越大。而此現象或許是由於選用的溶劑是只可溶解軟鏈段 PMMA 的二氯甲烷，讓 PPQ-PMMA 共聚高分子在溶液中可能形成膠粒狀(micelle)聚集，故 Mr 值越大其膠粒(micelle)粒徑越大，故造成排列出的孔洞與壁厚較大之因。



由於成膜過程中空氣中的水氣是主導形成此高規則蜂窩狀薄膜結構的主因之一，故接下來將要研究空氣中水氣含量的高低對此高分子結構的影響。實驗中將溼度環境給予改變，讓空氣中的水氣含量增高，以此來探討水氣含量對高分子薄膜的型態與結構之影響。實驗採以溼度環境分別為 65 %、73% 與 83 % 的狀況下成膜，再以OM及SEM來觀察溼度高低的變化對此高分子薄膜結構的影響，由此薄膜結構影像圖發現，如Figure 4-29 濃度為 1 wt % 的PPQ₅₂ - PMMA₂₅₀₀在溼度為 83 %的環境下所形成之薄膜孔洞大小遠大於溼度環境在 65 %下所形成之薄膜孔洞，或是濃度為 0.5 wt % 的PPQ₅₂ - PMMA₂₅₀₀亦得到相同之結果，如Figure 4-30 所示。由此可明確得知在溼度大的環境

下，將會造成更多空氣中的水氣凝結在界面處，故溼度越大孔洞越大。

由上述變因之探討，可以得知在不同的成膜條件、狀況下將可以有效地控制此具有高規則性的高分子薄膜孔洞，經由改變溼度、濃度、分子量便可簡單又有效的控制此多孔性薄膜的孔洞大小，由 SEM 得知溼度越高、濃度越低、分子量越大，孔洞越大，但也經由 SEM 可得知在各項因素中，濃度對孔洞的變化敏感度並沒有其他變因來的顯著、有效控制此高規則、多孔性薄膜孔洞的大小；此外另有文獻指出空氣流速越慢，所造成之孔洞大小也越大[11,12,16,21~23]，當改變風速時，可以將孔洞大小從 $4\ \mu\text{m}$ 控制為 $500\ \text{nm}$ [14]。

但除此之外，若高分子分子量過小[14]或是高分子溶劑濃度太稀時，如 Figure 4-31 所示，此狀況下的高分子不足以支撐此結構，故濃度太稀或是分子量過小皆不適合為此高規則的成膜條件。

再者，此蜂窩狀、高規則性的薄膜經何種方式、何種成膜機制所形成的，是令人好奇的，實驗中首先我們可以很明確的知道製備此種薄膜的過程是先由一非溶劑(nonsolvent)擴散進入高分子溶液中，促使此高分子溶液發生相分離，而後具有高揮發性的溶液從高分子溶液與 nonsolvent 揮發至空氣中，最後便形成此具有高規則型態的多孔性高分子薄膜。

然而是何種詳細的成膜機制促使硬-軟鏈共聚高分子產生此高

規則的薄膜，仍然吸引許多學者在此方面探討，此外 Bernard François [11,12]曾表示若將 moist air 水氣(nonsolvent)換去，改由其他非溶劑如甲醇、乙醇，卻不會造成高規則蜂窩狀的薄膜，François 猜測此薄膜孔洞應由於水氣凝結至高分子表面，而後此水滴便在與其接觸面上形成水滴的圖案(water pattern)，最後再經由溶劑的揮發導致產生此特殊高規則型態的薄膜。故欲製備此型態的薄膜須在一定溼度的環境下(溼度 > 50 %)[13]並保持一定的風速的條件下，使溶劑具有相同的揮發速率，產生此高規則的蜂窩狀型態。

此多孔性薄膜的成膜機制過程如 Figure 4-32 所示，成膜條件需在具有一定的溼度、一定的風速的環境中，首先因二氯甲烷的揮發使得高分子溶液與空氣界面處溫度降低，促使空氣中的水滴凝結；接著水滴因受到對流(convection)、熱傳(thermal energy)與毛細現象(capillary force)的作用力，使其快速並有規則的在界面處排列出 bubble array 的狀態，然而凝結於高分子液面的水滴似乎阻擋了溶劑二氯甲烷的揮發，使得高分子溶液表面溫度升高，於是再度驅動溶劑揮發、促使界面溫度再降低以致水氣再次凝結於界面上，此動態平衡過程一直循環至溶劑完全揮發成為高分子薄膜，此 self-organization 過程在短暫的一分鐘之內即可完成。

形成此多孔、高規則度薄膜過程中，水滴凝結的大小受到時間

的增加而成長，但有趣的是水滴與水滴彼此之間並不會因時間的增長而有相互連接(coalesce)的情形發生，此關鍵的原因可能有二，一方面因為此成膜過程中，水滴在界面出快速的成核，但卻緩慢的成長所致。另一方面，因二氯甲烷只溶共聚高分子 $PPQ_m-b-PMMA_n$ 的軟鏈段PMMA，於是造成如Figure 4-33(b)所示的micelle型態並且相互聚集的情形下，當水滴在聚合物溶液與空氣界面凝結時，首先與水不互溶的共聚高分子將會在此界面發生沈澱、相分離反應，又同時受到熱毛細對流現象使得共聚高分子紛紛向水滴界面靠近，包圍水滴界面，此外，水滴因受表面能的阻礙而無法在聚合物溶液內相互連結；此兩關鍵因素，造就此高規則、蜂窩狀多孔性薄膜，Figure 4-33(a)模擬出此過程。



研究中以表面張力實驗，量測硬軟嵌段共聚高分子鑄膜溶液與水($PPQ-PMMA + dichromathane / water$)的界面張力變化(interface tension)可作為輔佐印證並支持上述成膜過程的想法。首先，量測此硬軟嵌段共聚高分子鑄膜溶液在水中界面張力的變化，由高分子濃度與界面的變化值以及界面的影像圖可得知當濃度增加時，其界面張力將會隨之降低，如 Figure 4-34 所示，而此奇妙的現象類似於一般界面活性劑在溶液中彼此聚集形成 micelle 的情形，故猜測此硬軟嵌段共聚高分子在溶劑中可能將形成如同 micelle 的型態。此外，在

表面張力實驗中的影像圖中可以發現其界面處的高分子將會迅速沉澱、固化成膜(precipitated like)，且濃度越大其固化速度越快，以及界面水滴因受到界面張力的下降與固化成膜的因素影響使得水滴被迫往內縮，如 Figure 4-35(a)(b)所示，此外因水與高分子溶液界面迅速的沉澱、固化成膜，故形成阻隔孔洞與孔洞之間彼此相互連接(coalesce)的因素，而可形成結構對稱的蜂窩狀高分子薄膜。相對的，單純的 PMMA 高分子溶液與水的界面張力並不會隨濃度增加而隨之減少，反而維持差不多大小的界面張力(91~94 mN/m)(Figure 4-34)，也不會在高分子溶液與水的界面處迅速的發生高分子沉澱、固化成膜穩定形狀的情形，這些現象或許是一般高分子無法在此具有水氣的成膜環境中得到相同型態結構的對稱性多孔性薄膜的重要因素之一。

界面張力除受 PPQ-PMMA 濃度影響外，不同硬軟鏈分子量比值 M_r 亦會影響界面張力的大小，由 Figure 4-34、Figure 4-35 不同濃度、不同硬軟鏈段比值 M_r 的 PPQ-PMMA 溶液在水中的界面張力變化可知，界面張力會隨濃度增加而減少，以及 M_r 值越大，界面張力下降越明顯，另將數據整理於 Table 4-5。

另一方面，若將此高規則的薄膜製備出 3-D 型態時，此薄膜將可運用作為光子晶體(photonic crystal)材料的應用，而 2-D 的薄膜將可

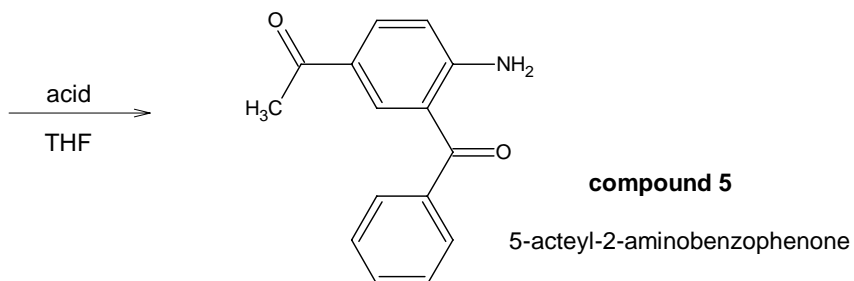
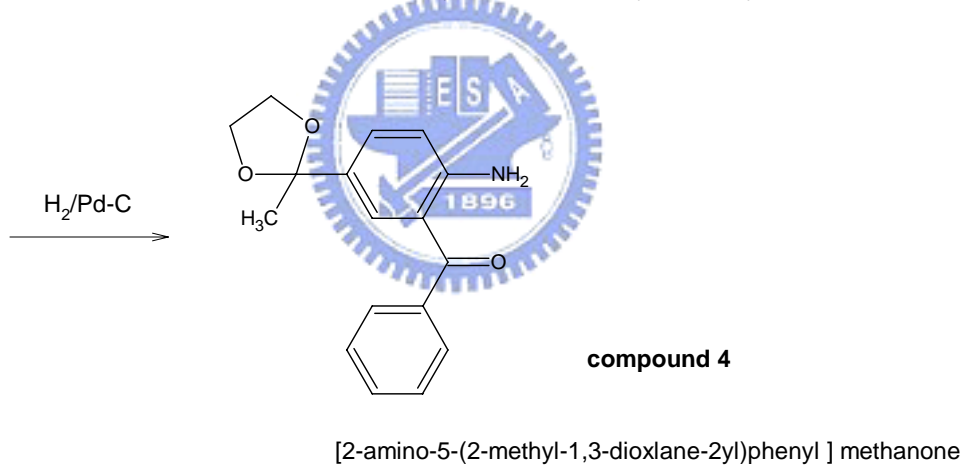
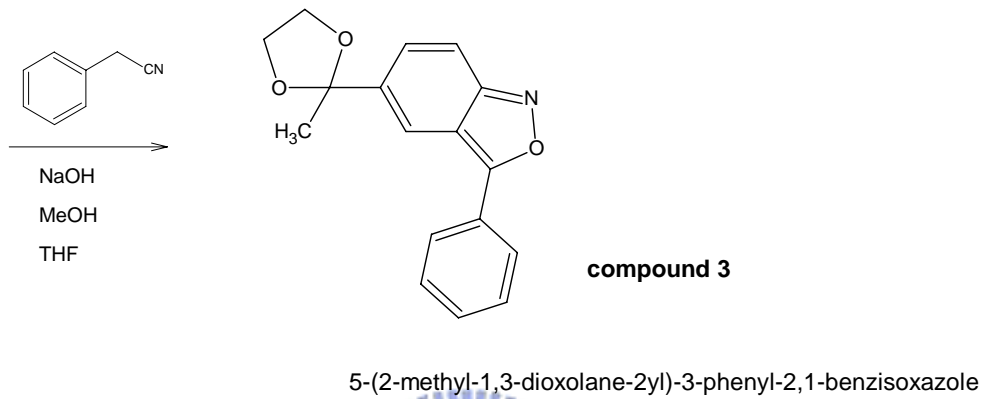
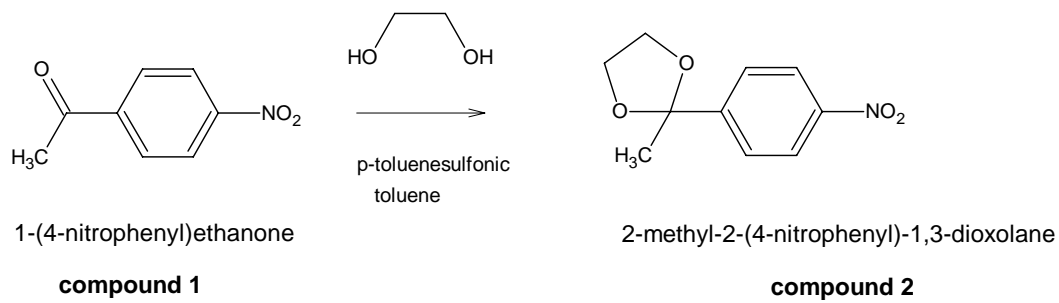
作為生醫材料，但製備出 2-D 或 3-D 的影響因素至今仍是不明的，在相同的實驗條件下，仍做出分別為 2-D 及 3-D 形態的高分子薄膜，如 Figure 4-23(c)、Figure 4-24(c) 所示。雖有文獻指出，2-D 及 3-D 是受到溶劑的比重所影響，當溶劑比重大於水時，將會造成 2-D 的型態；當溶劑比重小於水時，將會造成 3-D 的型態，但在我們實驗中，採以相同硬-軟嵌段共聚高分子 PPQ₄₈-PMMA₁₃₀₀ 並同以比重大於水的二氯甲烷為溶劑，分別配置濃度為 0.5 wt % 及 1 wt %、在相同環境下成膜時，仍可得到 2-D、3-D 形態的高分子薄膜；故猜測除溶劑這項因素外，同時濃度應同時也是關鍵影響因素之一。



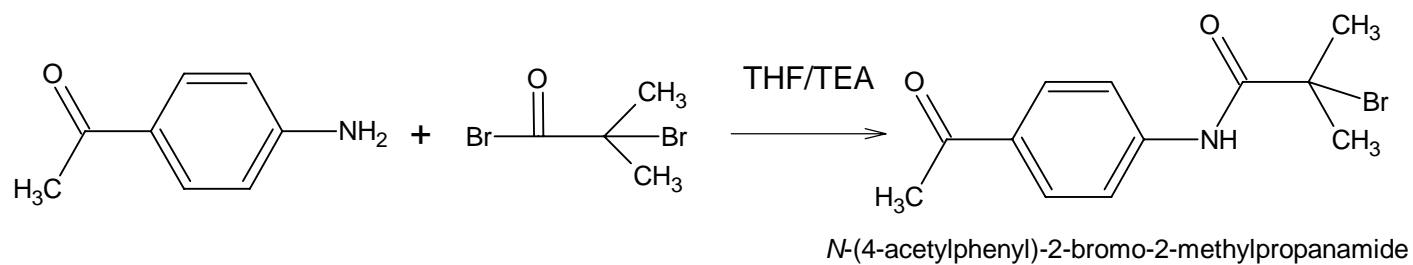
4-6 參考文獻

1. Sybert, P. D.; Beever, W. H.; Stille, J. K. *Macromolecules* 1981, *14*, 493
2. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921
3. Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* 1997, *30*, 7697
4. Xue, L.; Agarwal, U. S.; Lemstra, P. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8650
5. Bovey, F. A. *Chain structure and conformation of macromolecules chapter 2*; Academic press **1982**
6. Grohens, Y.; Prud'homme, R. E.; Schultz, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2545
7. 使用Ar-CH₂Br為起始劑，運用ATRP合成之PMMA
8. Agrawal, A. K.; Jenekhe, S. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6806
9. Lee, J. Y.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1988**, *21*, 954
10. Cesteros, Luis C.; Isasi, Jose R.; Katime, I. *Macromolecules* **1993**, *26*, 7256
11. Widawski, G.; Rawiso, M.; François, B. *Nature* **1994**, *369*, 387
12. François, B.; Pitois, O.; François, J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 1041
13. Karthaus, O.; Maruyama, N.; Cieren, X.; Shimomura, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Langmuir* **2000**, *16*, 6071
14. Stenzel-Rosenbaum, M. H.; Davis, T. P.; Fane, A. G.; Chen, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3428
15. Srinivasarao, M.; Collings, D.; Philips, A.; Patel, S. *SCIENCE* **2001**, *292*, 79

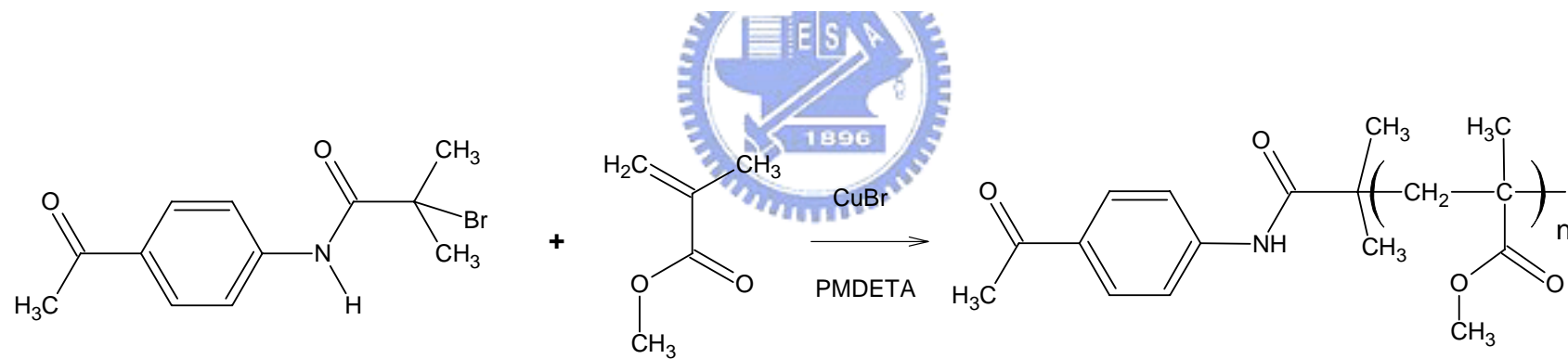
16. Boer, B. d.; Stalmach, U.; Nijland, H.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1581
17. Song, L.; Bly, R. K.; Wilson, J. N.; Bakbak, S.; Park, J. O.; Srinivasarao, M.; Bunz, U. H. F. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 115
18. Knobler, C. M.; Beyssens, D. *Europhys. Lett.* **1988**, *6*, 707
19. Briscoe, B. J.; Galvin, K. P. *J. Phys. D* **1990**, *23*, 422
20. Beyssens, D.; Galvin, K. P. *Phys. Lett.* **1986**, *57*, 1433
21. Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Fane, A. G. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2090
22. Stenzel, M. H. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 239
23. Maruyama, N.; Koito, T.; Nishida, J.; Sawadaishi, T.; Cieren, X.; Ijio, K.; Karthaus, O.; Shimomura, M. *Thin Solid Films* **1998**, *327*, 854
24. Nishikawa, T.; Ookura, R.; Nishida, J.; Arai, K.; Hayashi, J.; Kurono, N.; Sawadaishi, T.; Hara, M.; Shimomura, M. *Langmuir* **2002**, *18*, 5734



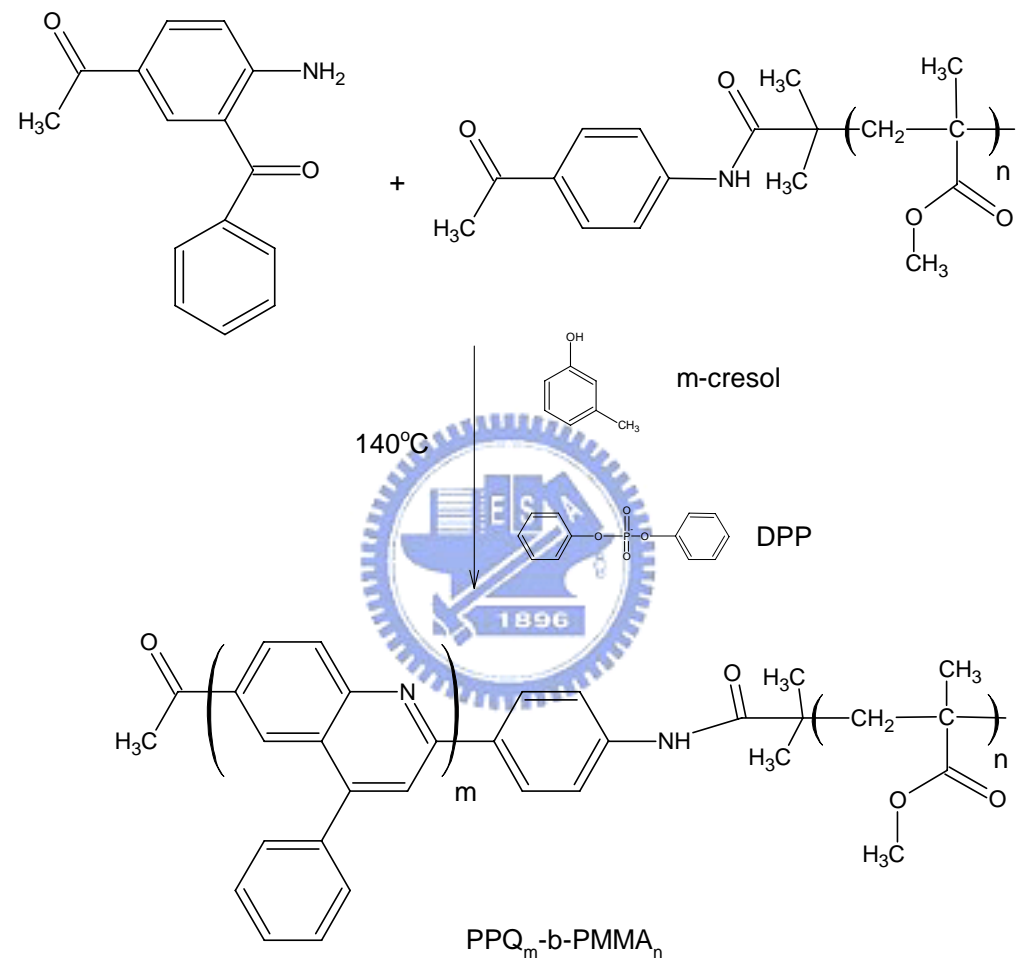
Scheme 4-1 合成單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone 步驟



Scheme 4-2 起始劑的合成步驟



Scheme 4-3 以原子轉移自由基聚合反應合成 PMMA



Scheme 4-4 以縮合反應聚合 poly(phenylquinoline)-*block*-poly(methyl methacrylate) (PPQ-PMMA)硬-軟鏈段共聚高分子

Table 4-1 由 ATRP 合成 ketone methylene-terminated PMMA 的條件比例、轉化率及分子量

entry	$[M]_0/[I]_0/[CuBr]_0/[PMDETA]_0$	Condition	M_n	M_w	(M_w/M_n) PDI	Conv.%
1	150/1/1/1	80°C 10hr	22256	25630	1.15	73
2	500/1/1/1	80°C 12hr	78687	100406	1.28	85
3	800/1/1/2	80°C 12hr	126569	170253	1.31	70
4	2400/1/2/4	80°C 16hr	230801	312551	1.33	60

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

	M_n , GPC	M_n , NMR	M_w / M_n	T_g
PMMA ₈₀₀	78600	80100	1.28	129.1
PMMA ₁₃₀₀	12700	12800	1.31	126.7
PMMA ₂₅₀₀	230800	246500	1.33	127.6

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

	Yield (%)	T_g (°C)	T_d (°C) 5 % weight loss under N ₂ flow
PPQ ₅₀ PMMA ₈₀₀	77	127.4	360.2
PPQ ₁₂₀ PMMA ₈₀₀	79	129.8	365.9
PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀	72	129.9	354.6
PPQ ₁₁₇ PMMA ₁₃₀₀	74	128.3	350.7
PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀	76	129.3	346.6
PPQ ₁₂₅ PMMA ₂₅₀₀	77	128.2	347.1

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

	Residual weight at 500°C (%)		Mr (PPQ/PPMA)
	calculated	measured	
PPQ ₅₀ PMMA ₈₀₀	4.9	11.5	0.13
PPQ ₁₂₀ PMMA ₈₀₀	13.3	23.8	0.31
PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀	3.1	6.8	0.07
PPQ ₁₁₇ PMMA ₁₃₀₀	8.6	14.9	0.18
PPQ ₅₂ PMMA ₂₅₀₀	2.1	4.1	0.05
PPQ ₁₂₅ PMMA ₂₅₀₀	6.9	9.5	0.1

Mr : molecular weight ratio

Table 4-5 為硬軟嵌段嵌段共聚高分子及單純的 PMMA 在水中的界面張力

	Relative molecular weigh (Mr)	Conc. (wt %)									
		6.25E-4	1.25E-3	0.001	0.005	0.025	0.01	0.05	0.1	0.5	1
Pure PMMA	—	—	—	93.88± 1.19	—	—	—	93.82± 0.96	92.26± 1.04	93.4± 1.23	92.34± 1.16
PPQ ₄₈ PMMA ₁₃₀₀	0.074	—	—	—	—	—	94.48± 0.91	94.5±1. 14	92.44± 1.43	86.29± 1.91	85.59± 1.45
PPQ ₁₄ PMMA ₃₀₀	0.096	—	—	97.7± 2.2	94.3± 1.25	—	—	92.25± 0.78	83.5± 1.25	—	82.22± 1.08
PPQ ₅₅ PMMA ₃₀₀	0.376	106.23± 2.5	96.7± 2.23	98.78± 1.49	91.6±1. 34	89.42± 1.2	84.32± 1.3	71.74± 0.58	67.56± 0.58	—	—

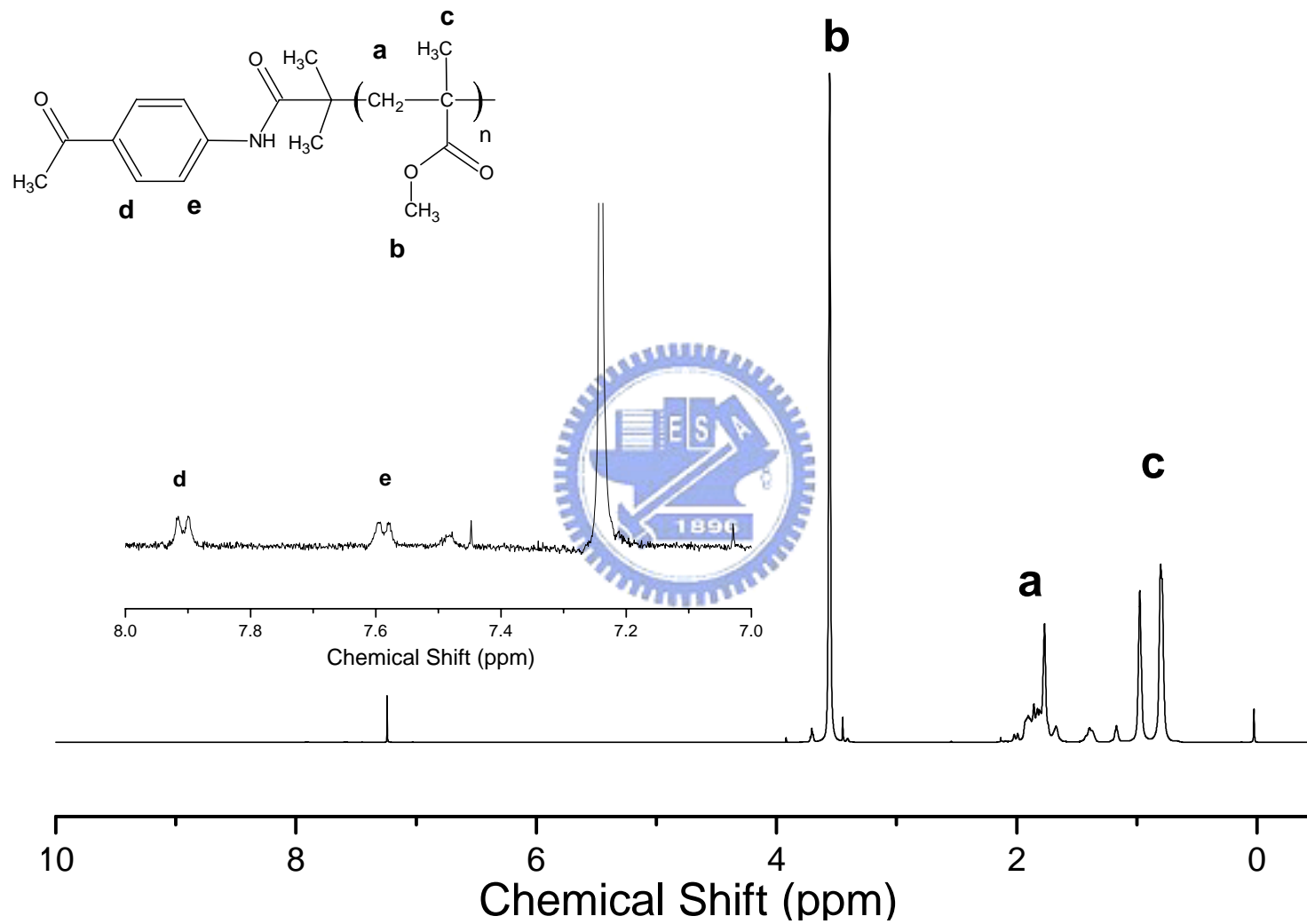


Figure 4-1 分子量為 13 萬的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜

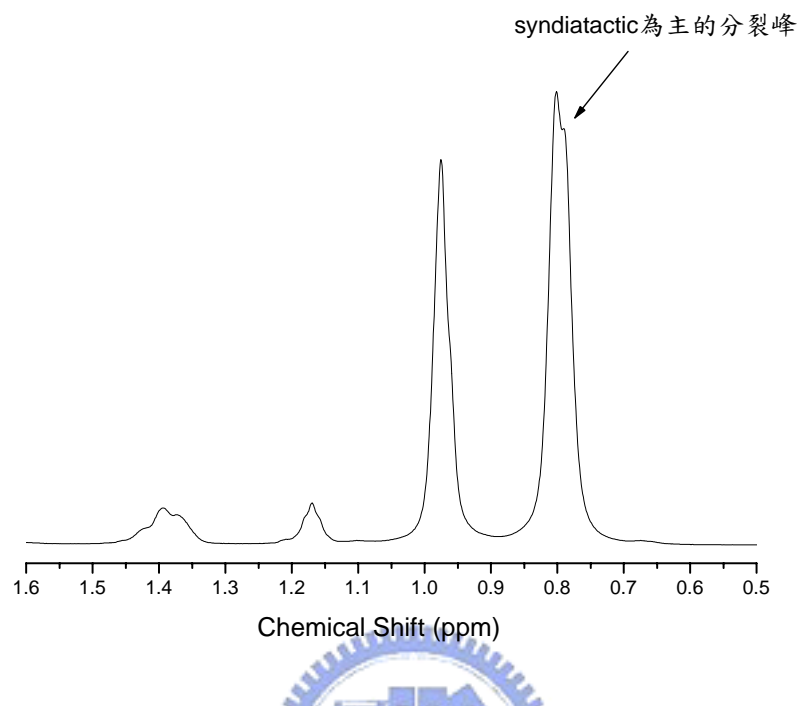


Figure 4-2 PMMA的 α -methyl proton $^1\text{H-NMR}$ 光譜

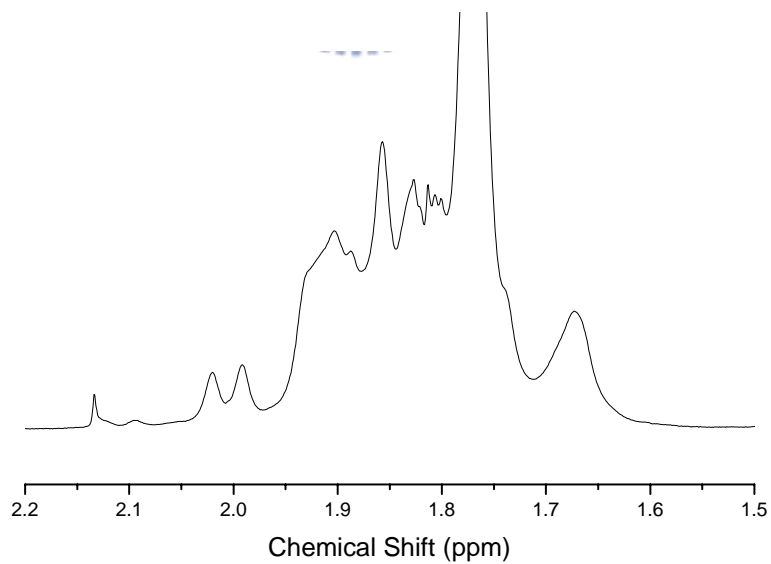


Figure 4-3 PMMA的 β -methylene proton $^1\text{H-NMR}$ 光譜

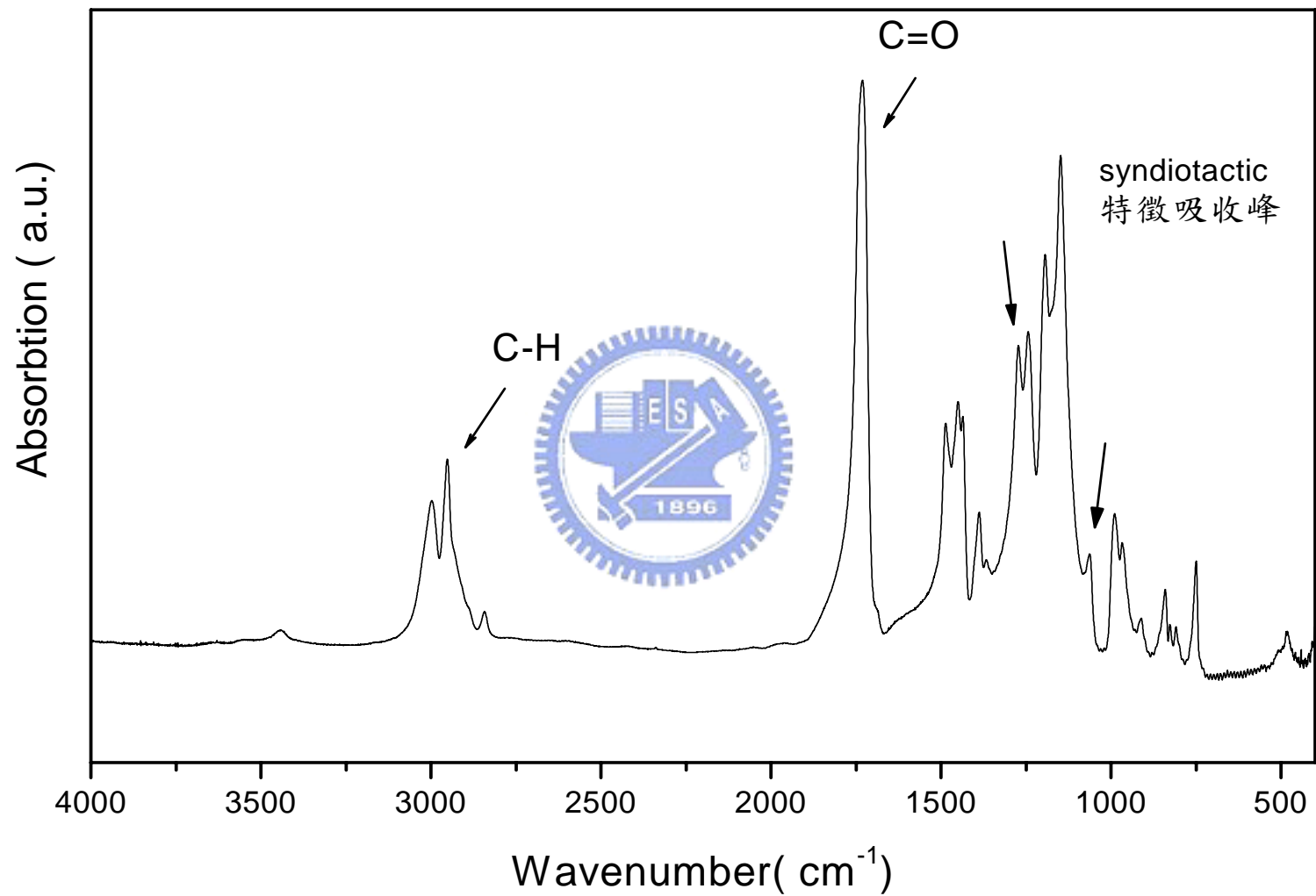


Figure 4-4 Ketone methylene-terminated PMMA 的紅外線光譜

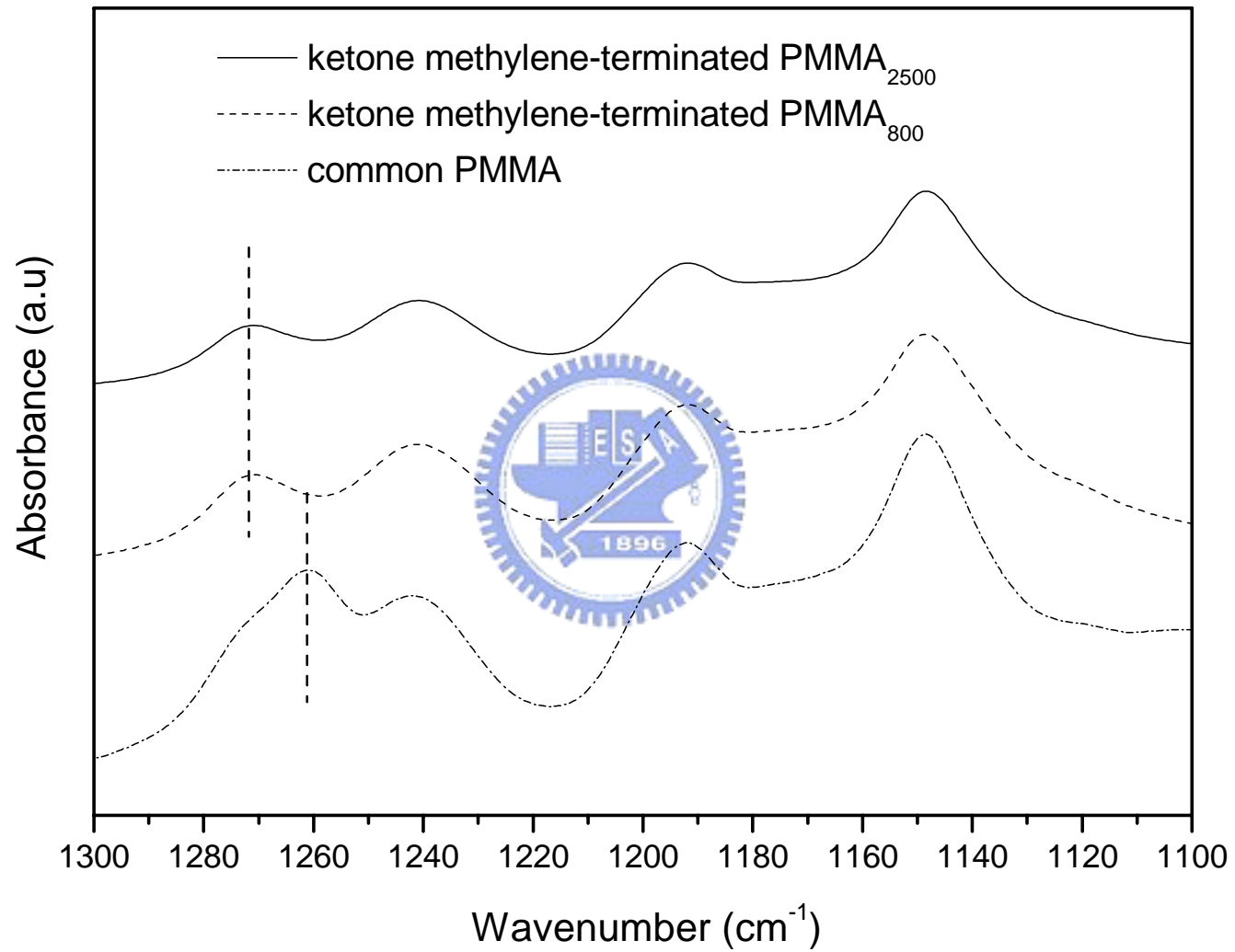


Figure 4-5 syndiotactic PMMA 的 FTIR 特徵吸收位置

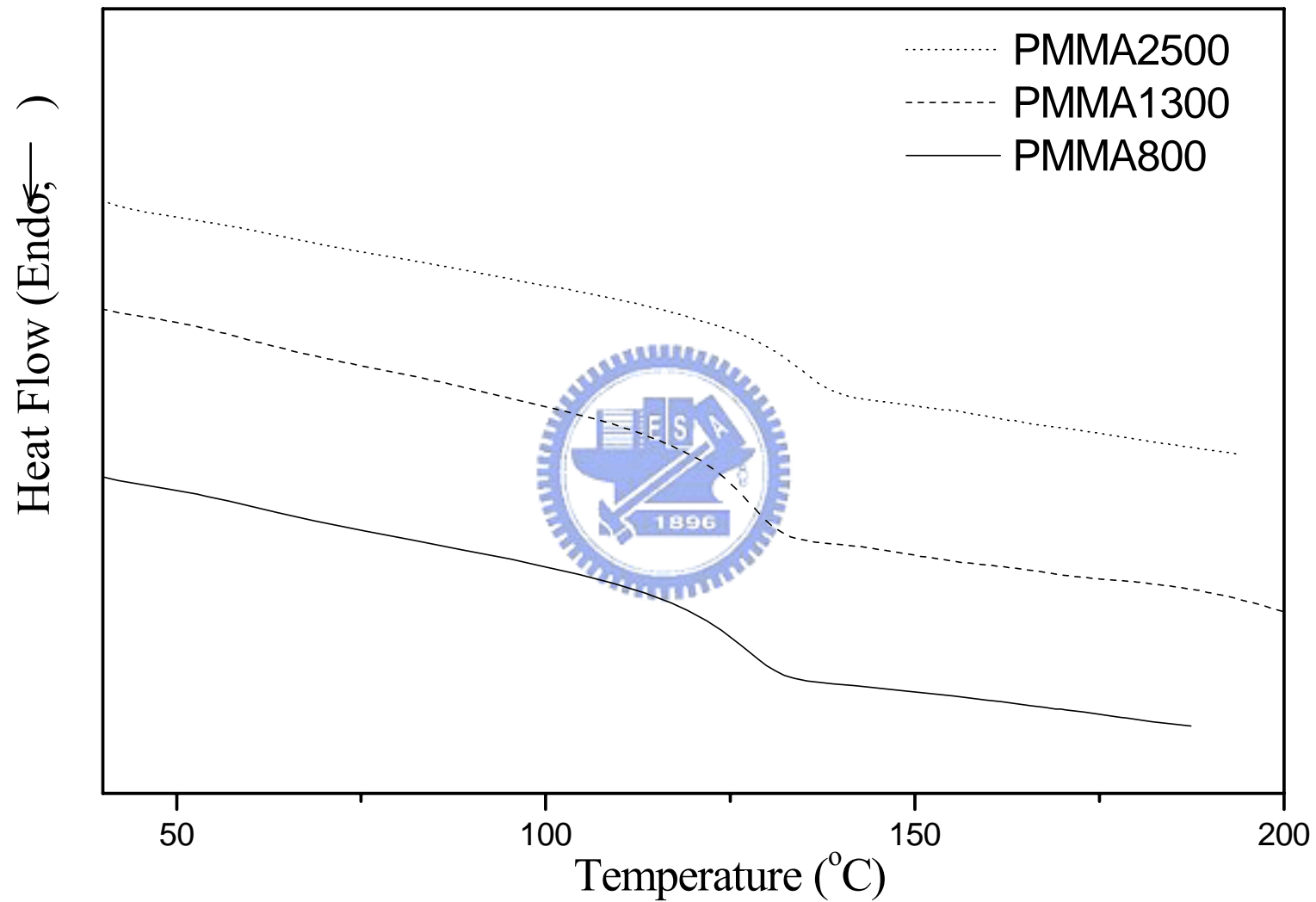


Figure 4-6 Ketone methylene-terminated PMMA 的 DSC 圖

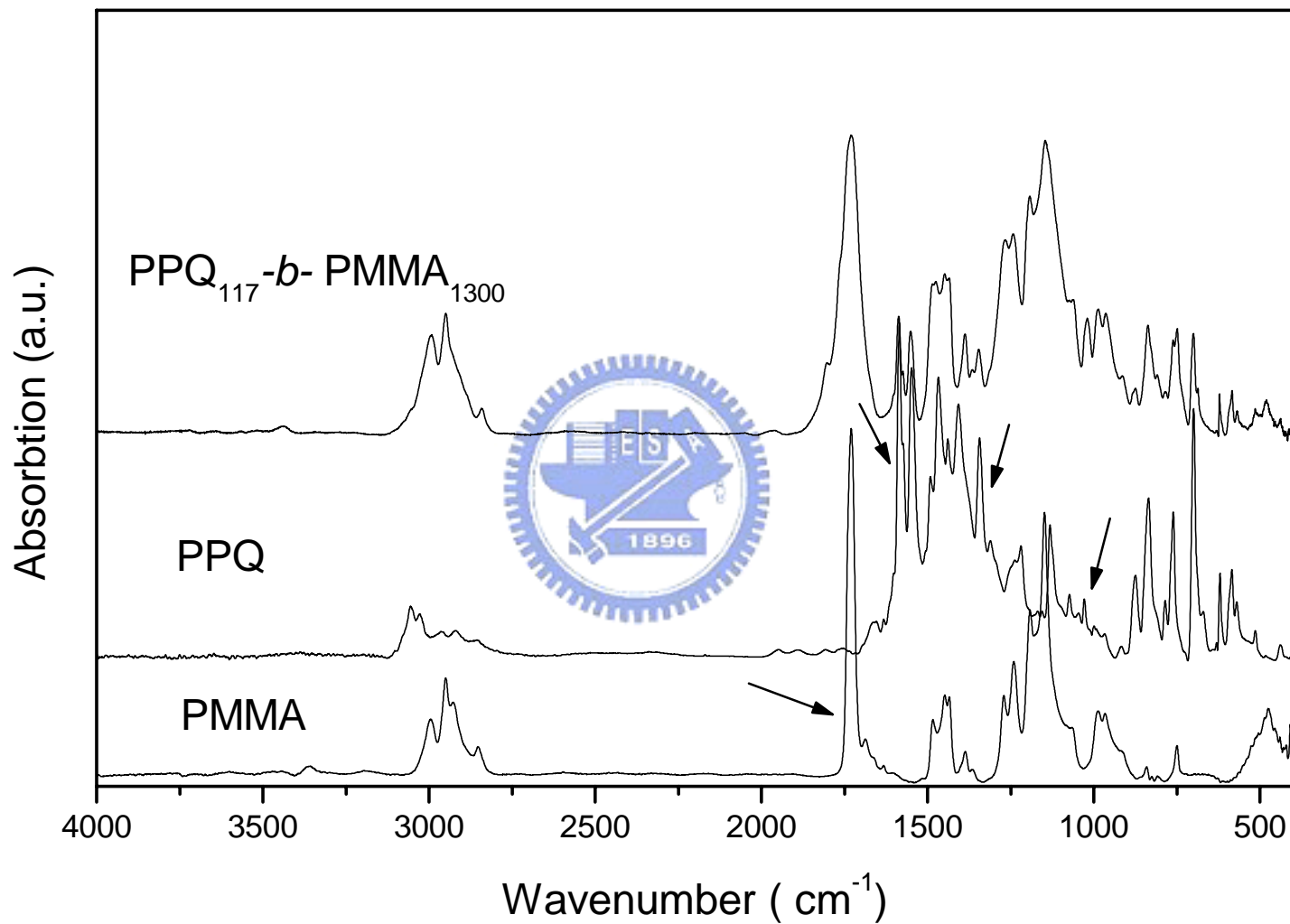


Figure 4-7 PPQ、ketone methylene-terminated PMMA與 $\text{PPQ}_{117}\text{-PMMA}_{1300}$ 的紅外線光譜特殊吸收峰

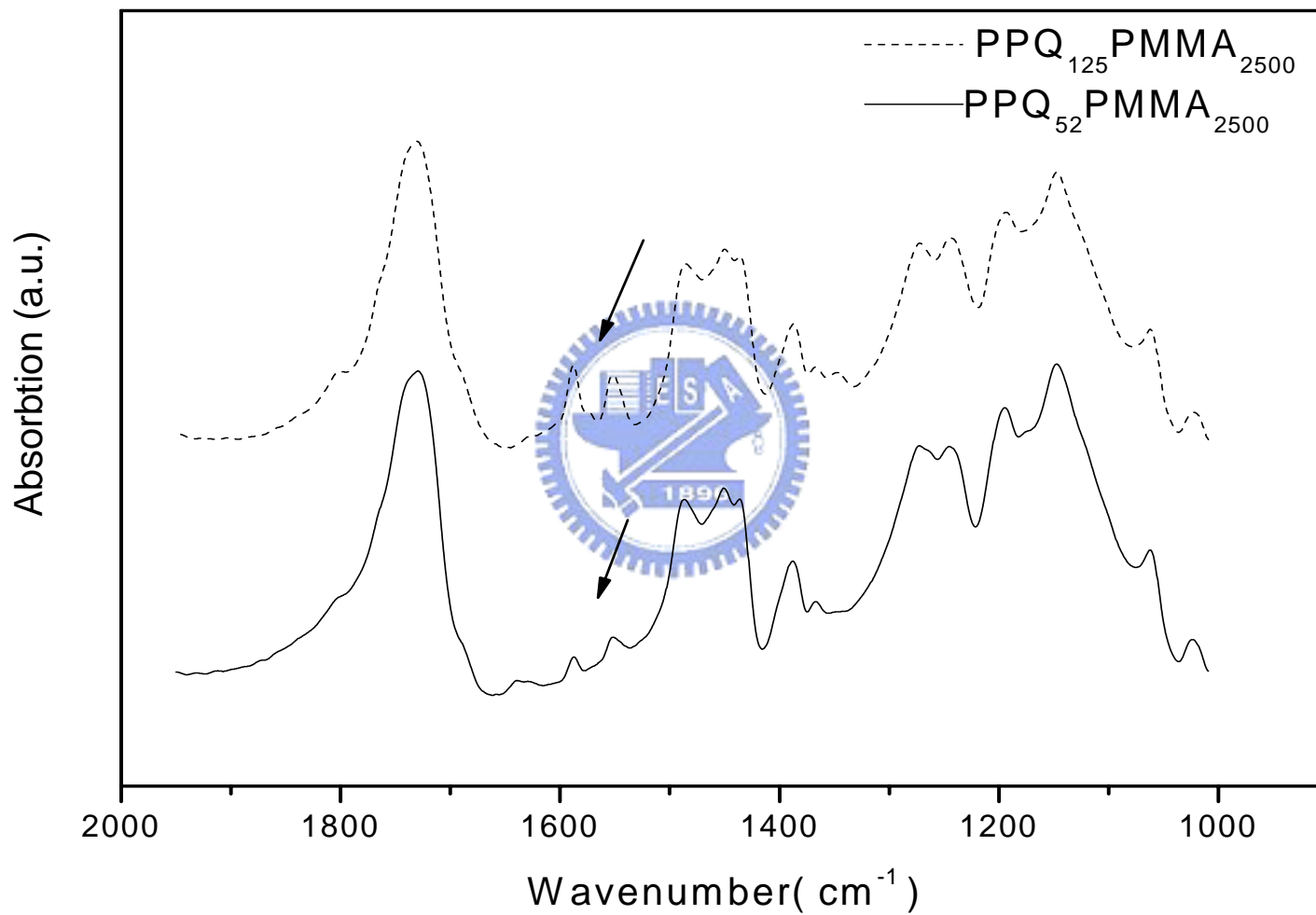


Figure 4-8 硬段-軟段共聚高分子在 1000~2000cm⁻¹的紅外線光譜

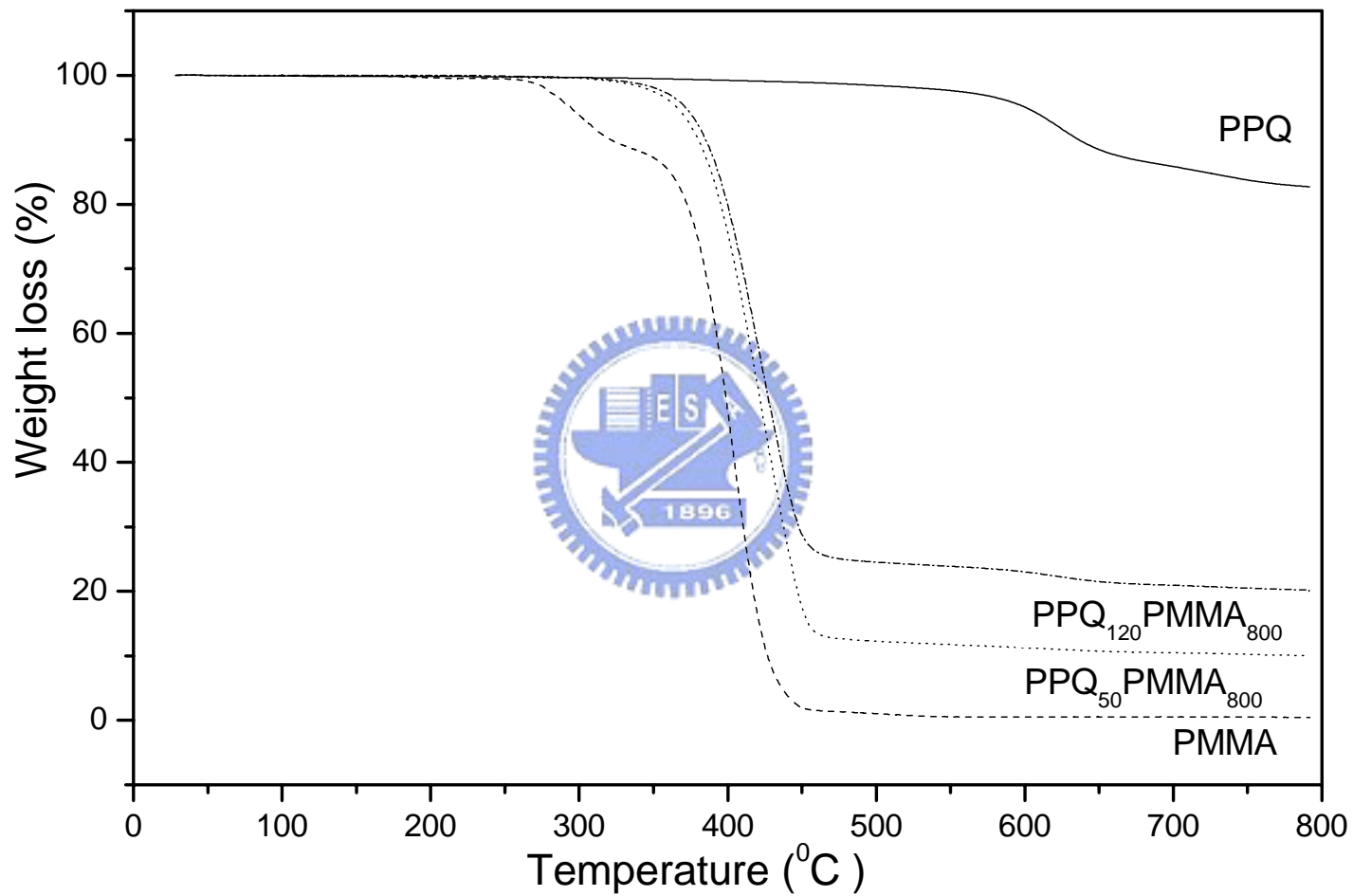


Figure 4-9 硬段-軟段共聚高分子之重量損失圖

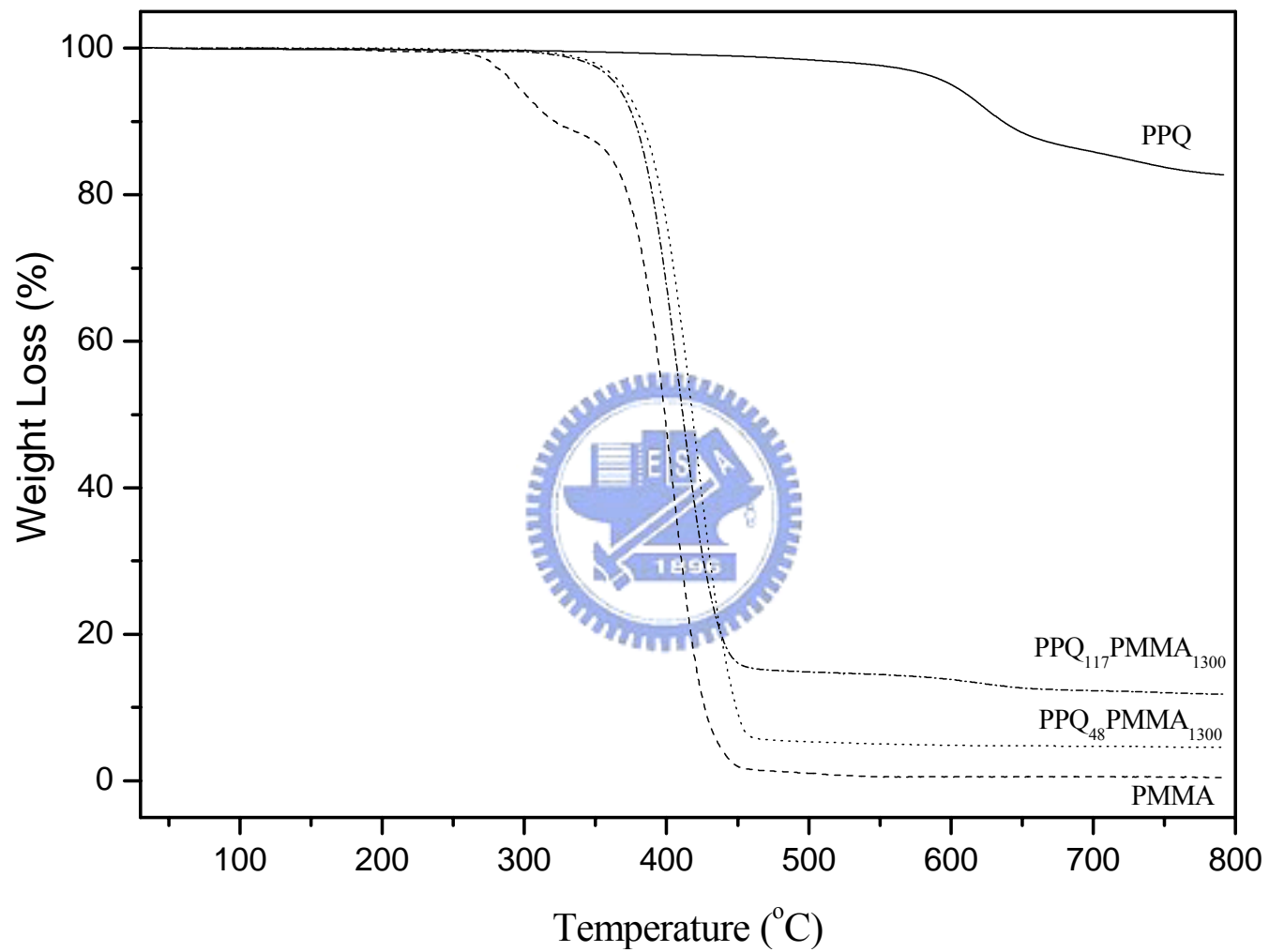


Figure 4-10 硬段-軟段共聚高分子之重量損失圖

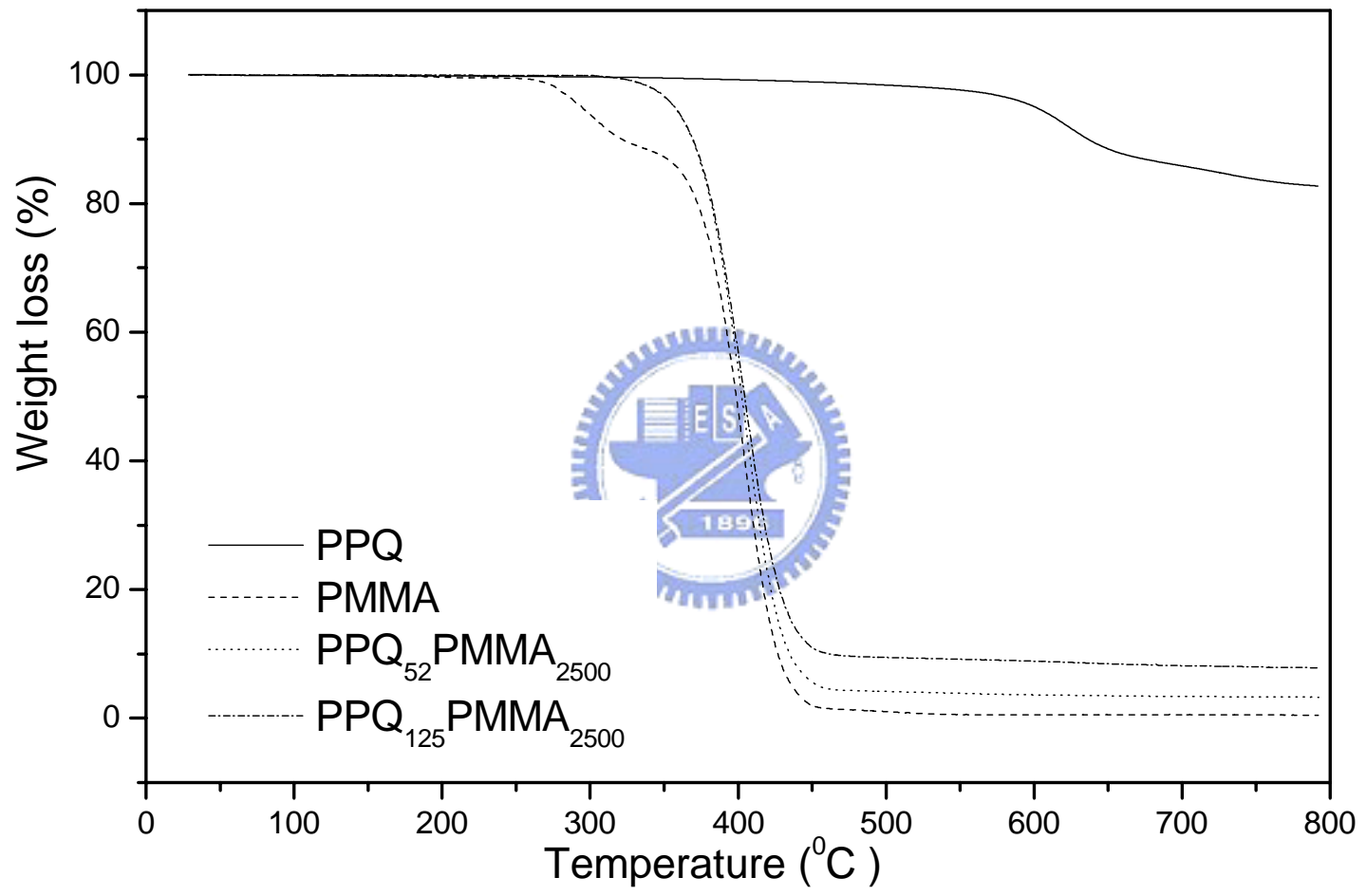


Figure 4-11 硬段-軟段共聚高分子之重量損失圖

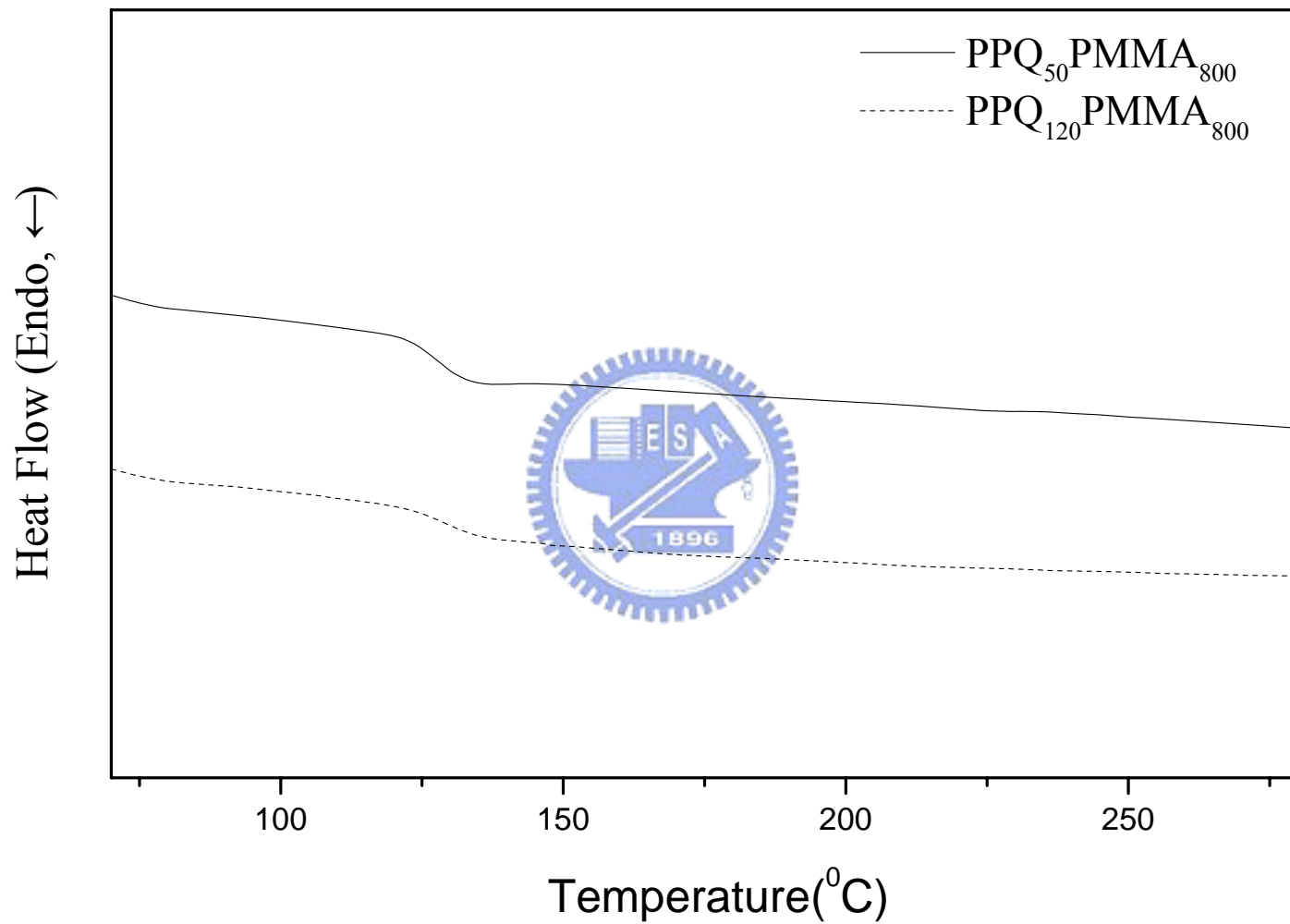


Figure 4-12 硬段-軟段共聚高分子以 20 °C/min 升溫之 DSC 圖

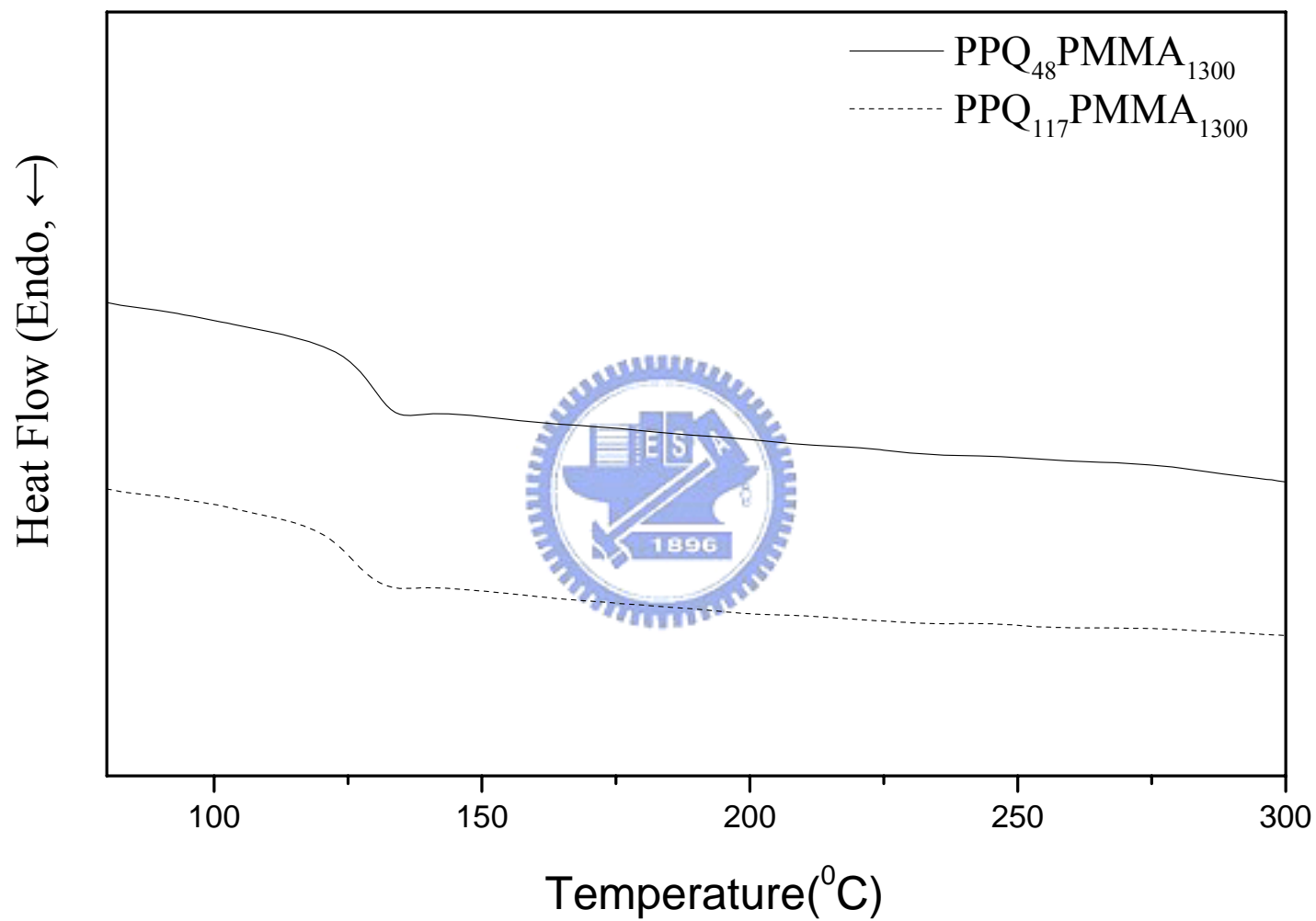


Figure 4-13 硬段-軟段共聚高分子以 20 °C/min 升溫之 DSC 圖

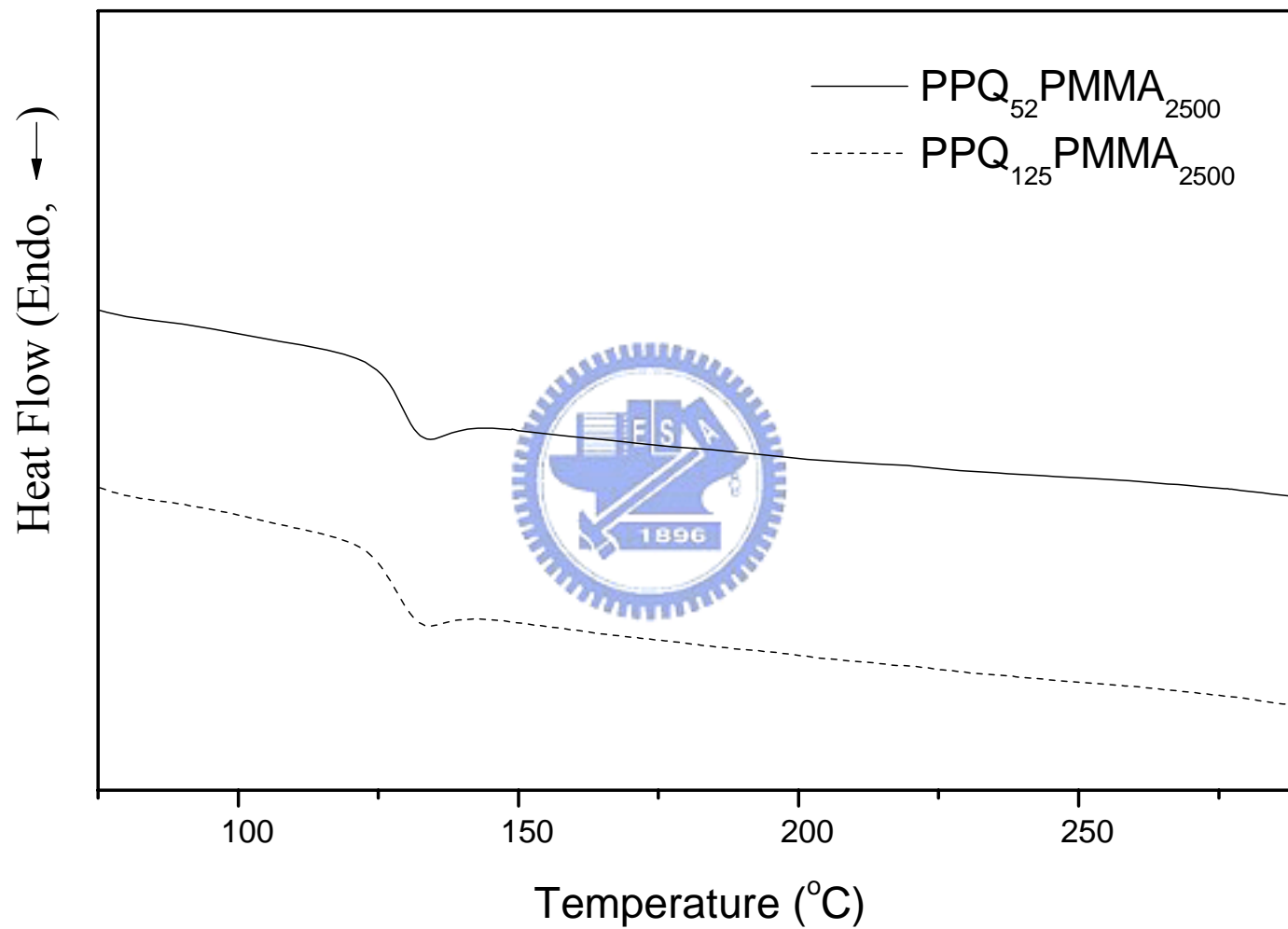
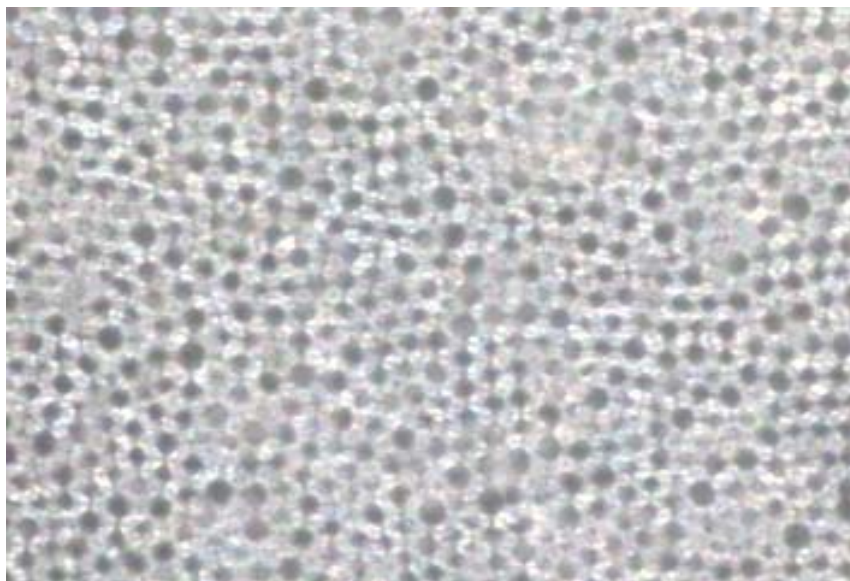
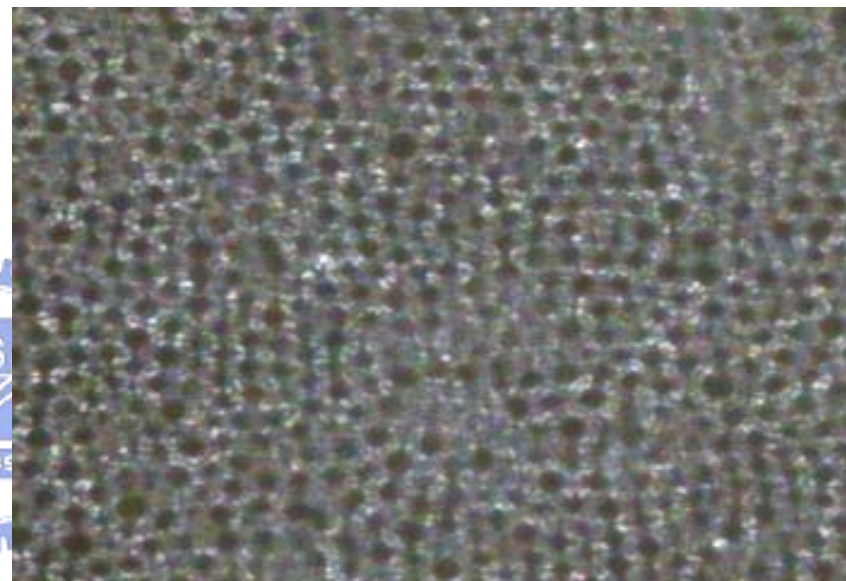


Figure 4-14 硬段-軟段共聚高分子以 20 °C/min 升溫之 DSC 圖

$5\ \mu\text{m}$



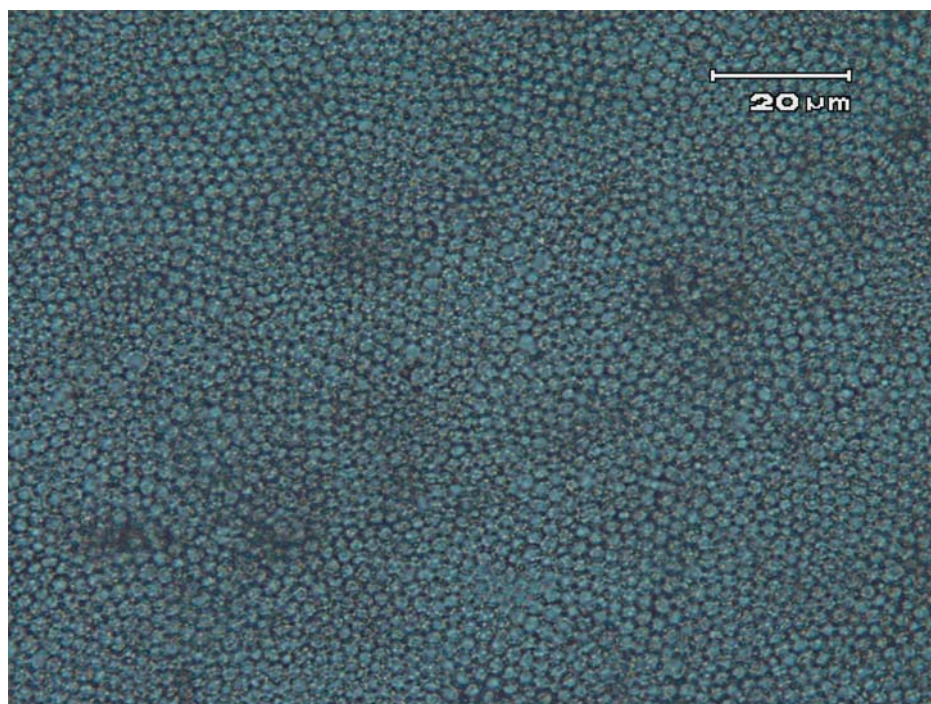
(a)



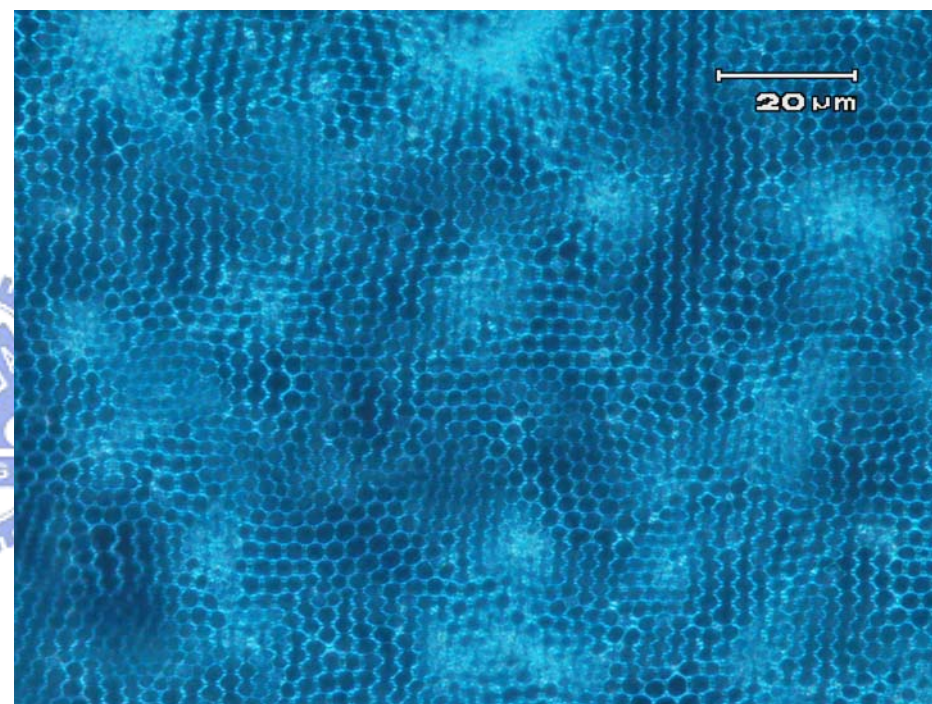
(b)

Figure 4-15 (a)為PPQ₄₈PMMA₁₃₀₀在顯微鏡下之影像圖

(b)為插入偏光版後之影像



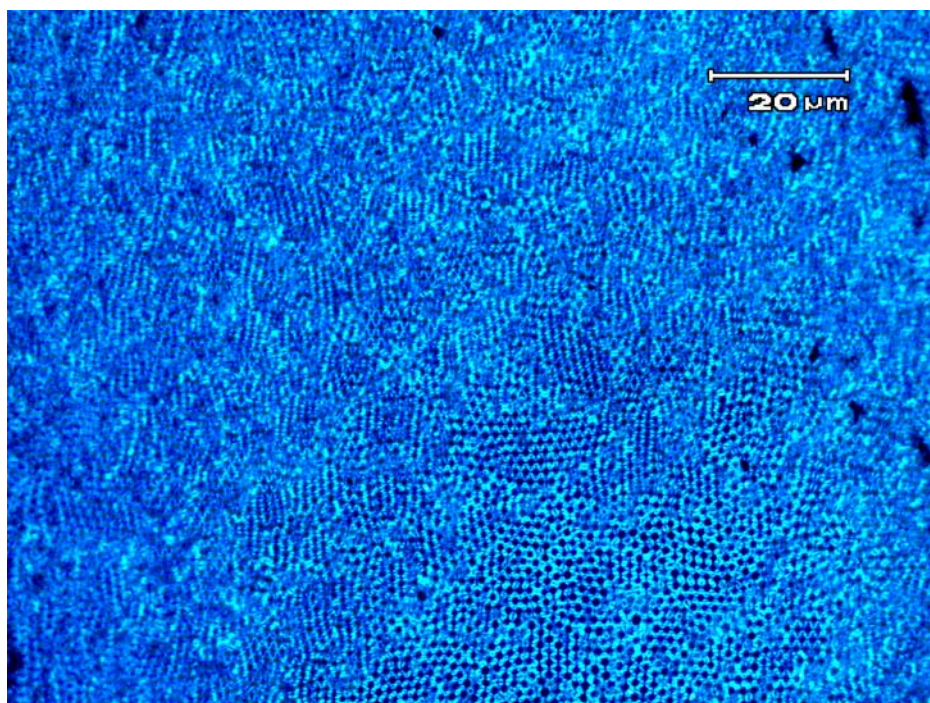
(a)



(b)

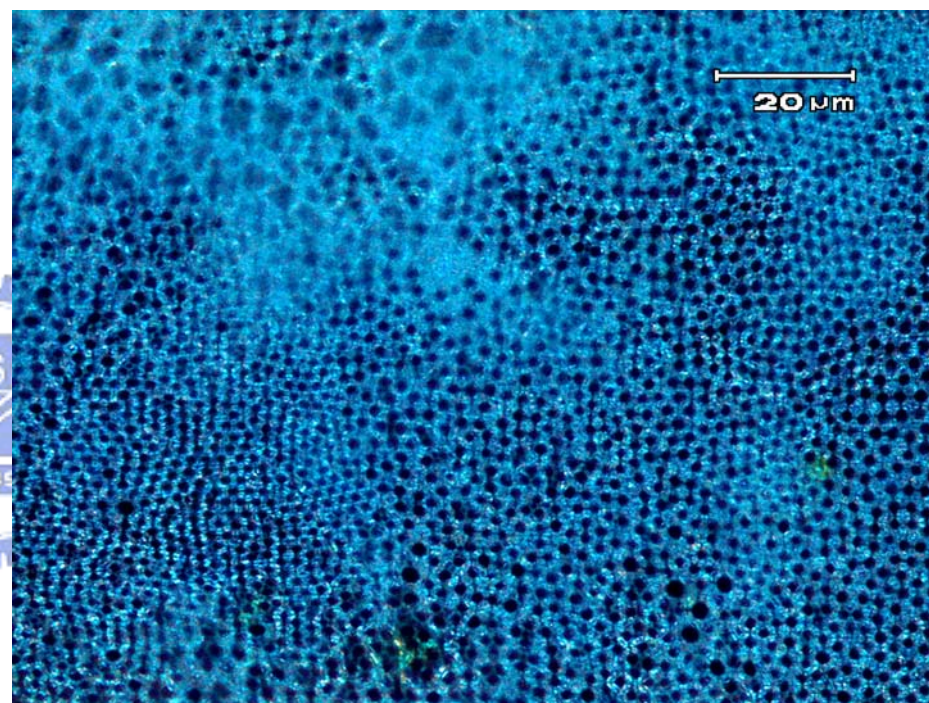
Figure 4-16 PPQ₅₂PMMA₂₅₀₀濃度為 0.1 wt %顯微鏡之影像圖 (a)未插入偏光版

(b)插入偏光版後



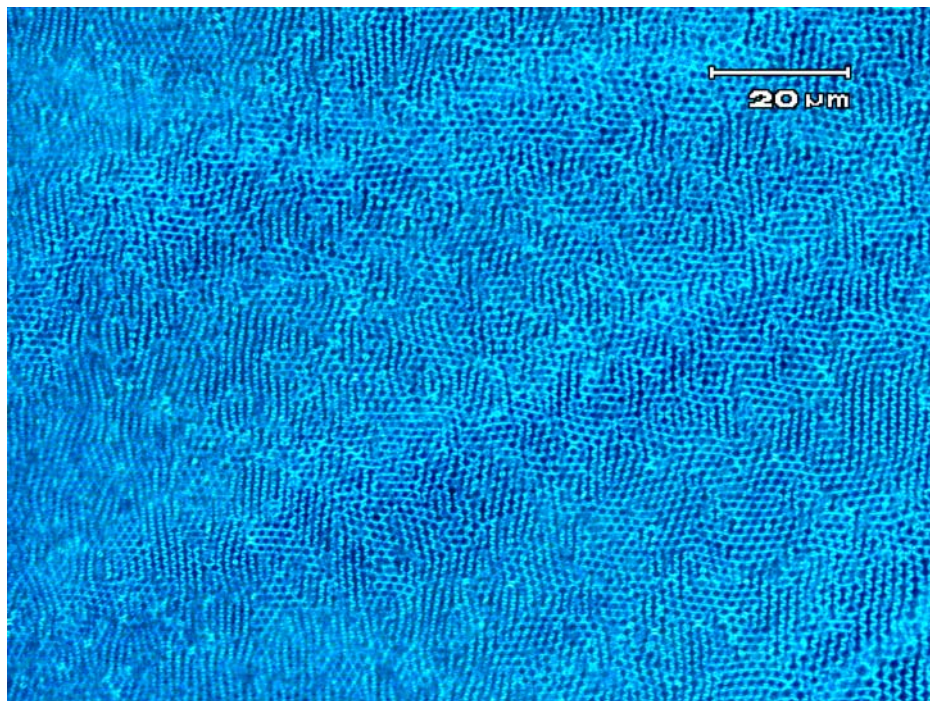
(a)

Figure 4-17 (a) $\text{PPQ}_{48}\text{PMMA}_{1300}$ 1 wt % 偏光顯微鏡

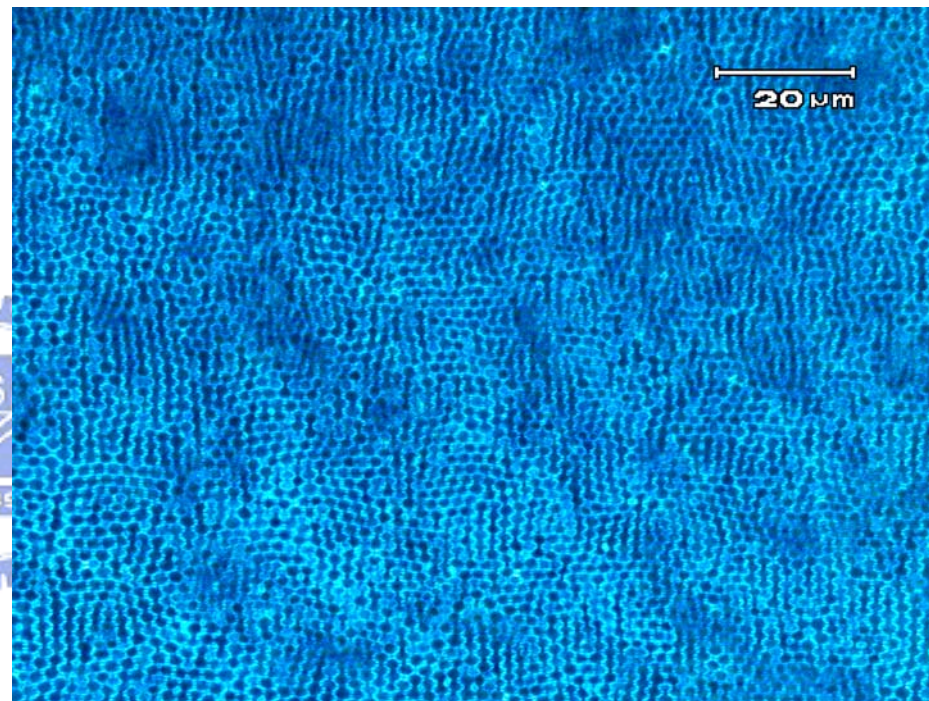


(b)

(b) $\text{PPQ}_{117}\text{PMMA}_{1300}$ 1 wt % 偏光顯微鏡



(a)



(b)

Figure 4-18 (a)為 1 wt % PPQ₅₂PMMA₂₅₀₀插入偏光片後之顯微鏡影像圖濃度

(b)為 1 wt % PPQ₁₂₅PMMA₂₅₀₀插入偏光片後之顯微鏡影像圖濃度

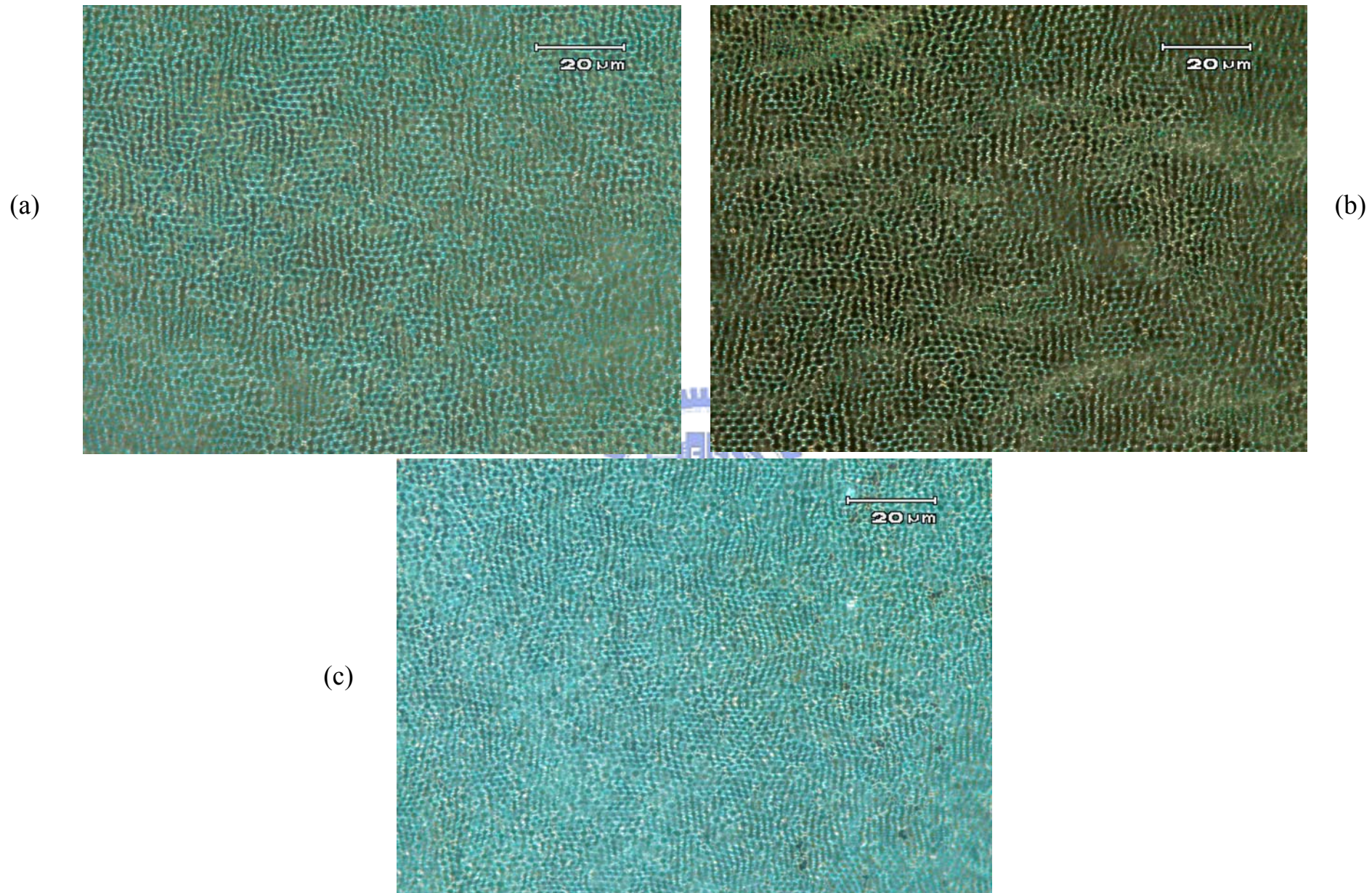


Figure 4-19 PPQ₄₈/PMMA₁₃₀₀ 插入偏光片後之顯微鏡影像圖 (a)濃度為 0.3 wt % (b)濃度為 0.5 wt % (c)濃度為 1 wt %

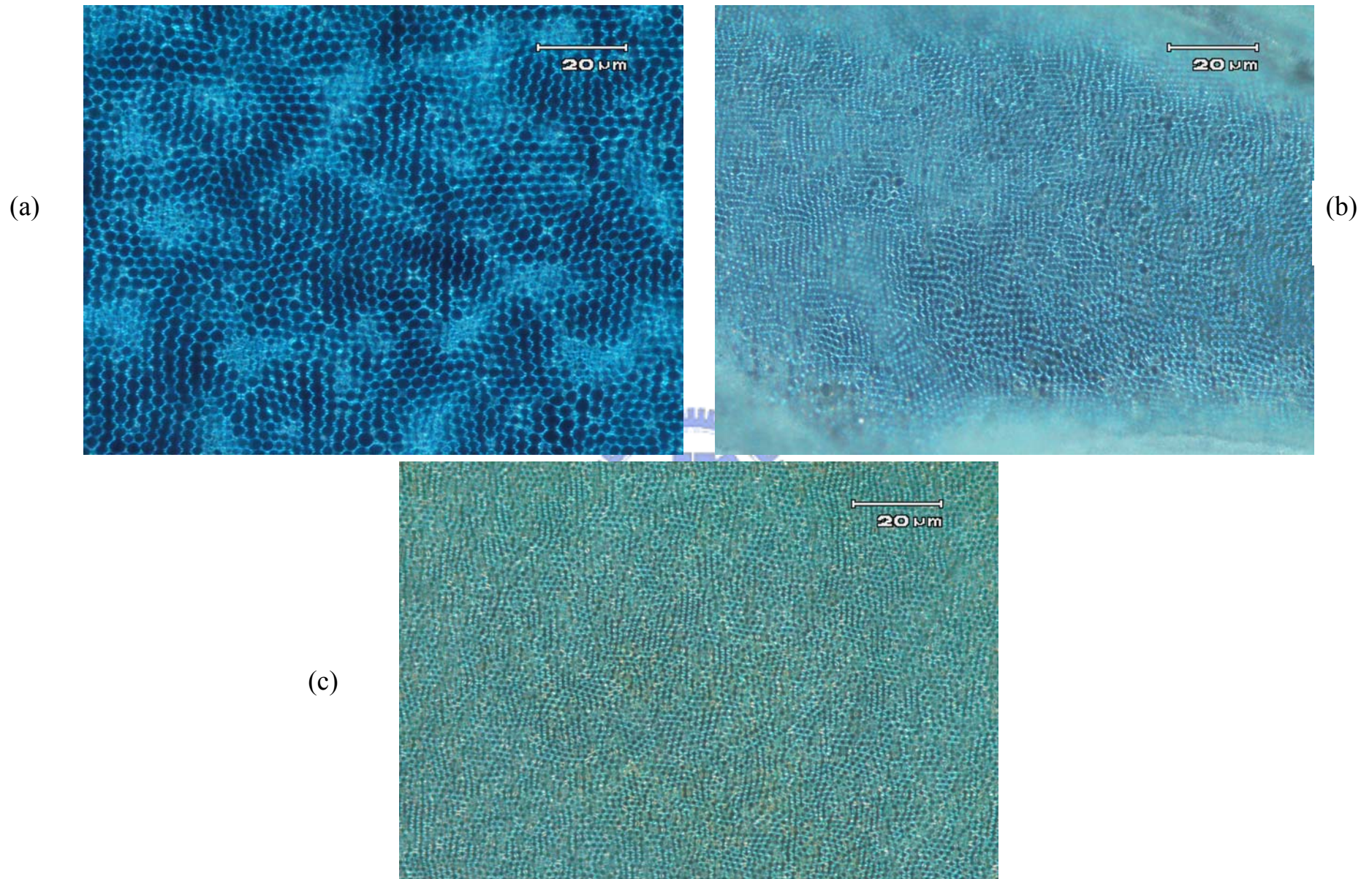


Figure 4-20 PPQ₅₂PMMA₂₅₀₀插入偏光片後之顯微鏡影像圖 (a)濃度為 0.1wt % (b)濃度為 0.5 wt % (c)濃度為 1 wt %

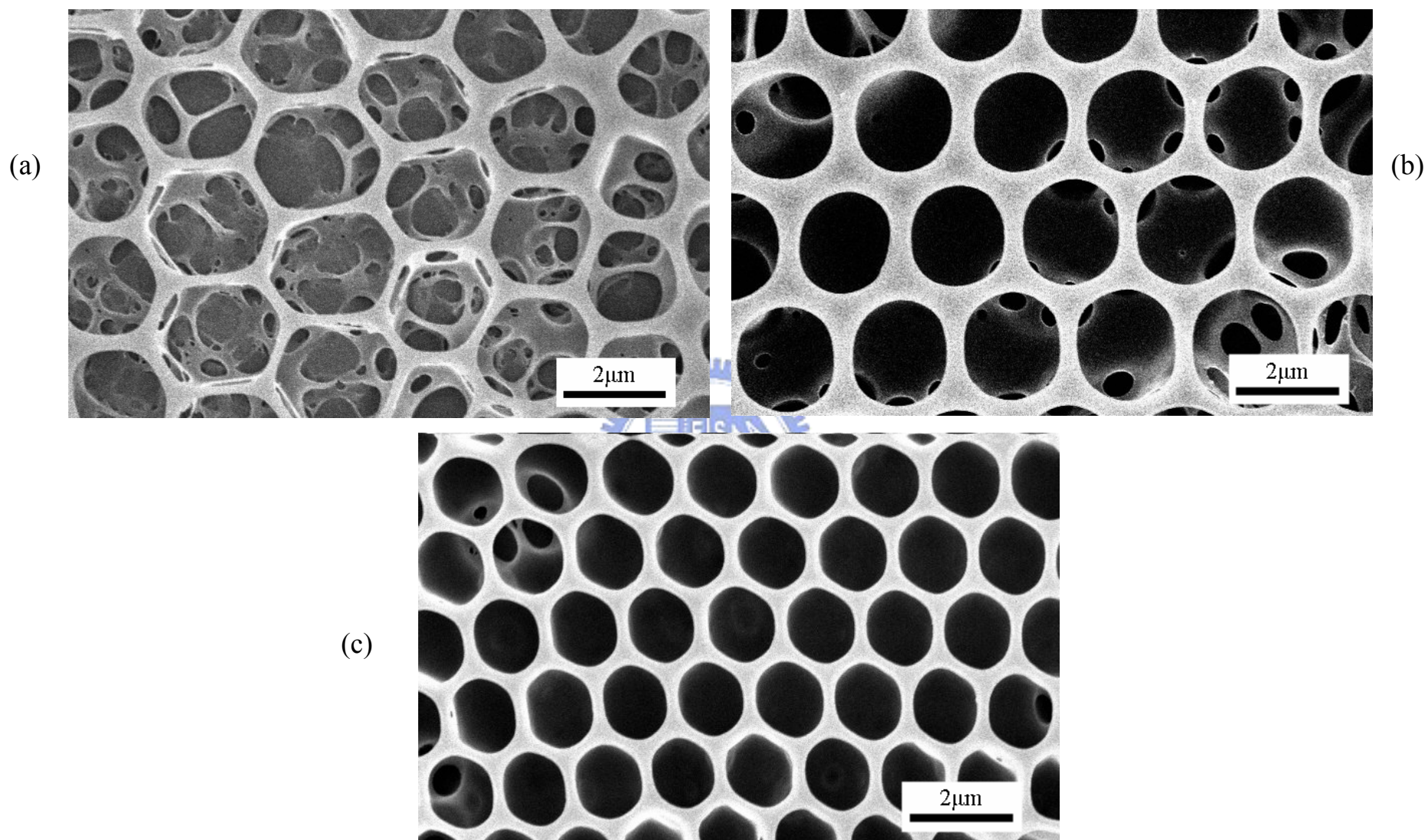


Figure 4-21 PPQ₅₂PMMA₂₅₀₀之SEM圖 (a)為 0.1 wt % (b)為 0.5 wt % (c)為 1 wt %

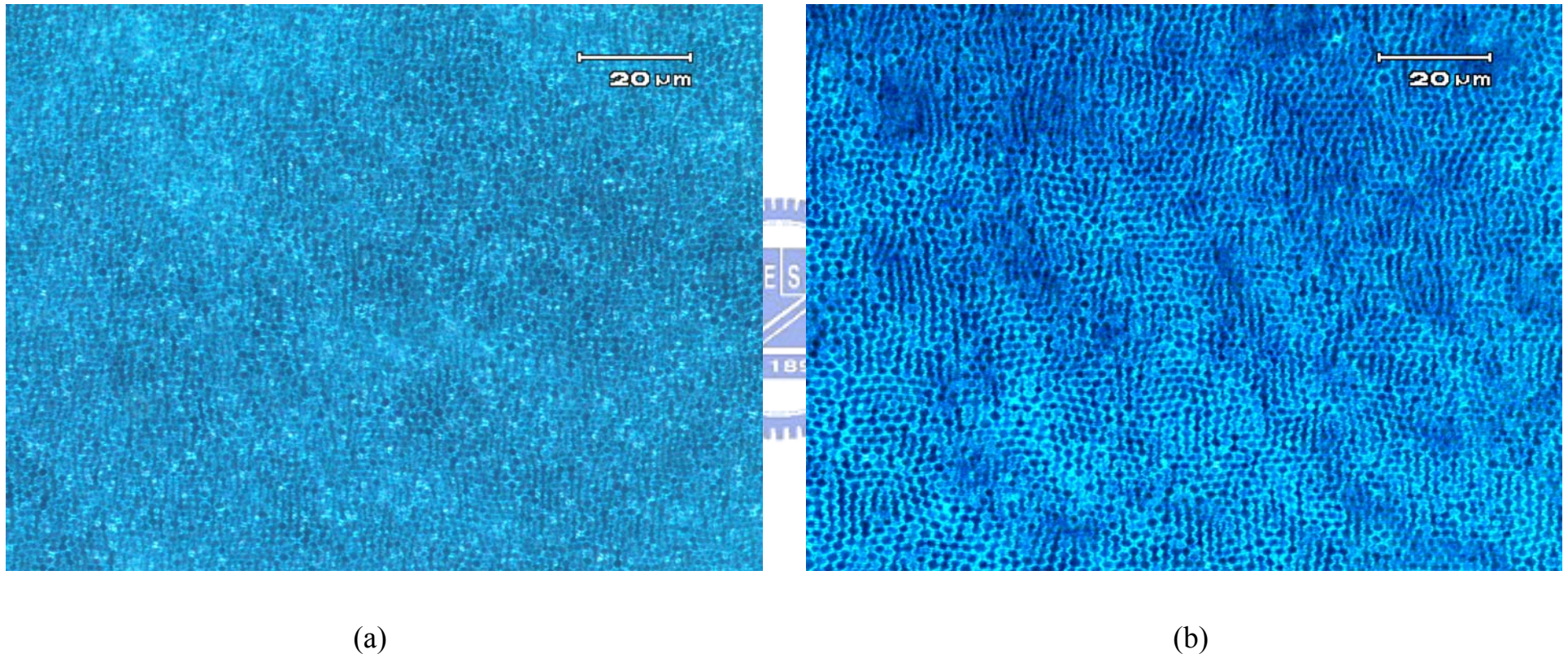


Figure 4-22 PPQ₁₂₅PMMA₂₅₀₀插入偏光片後之顯微鏡影像圖 (a)濃度為 0.5 wt % (b)濃度為 1 wt %

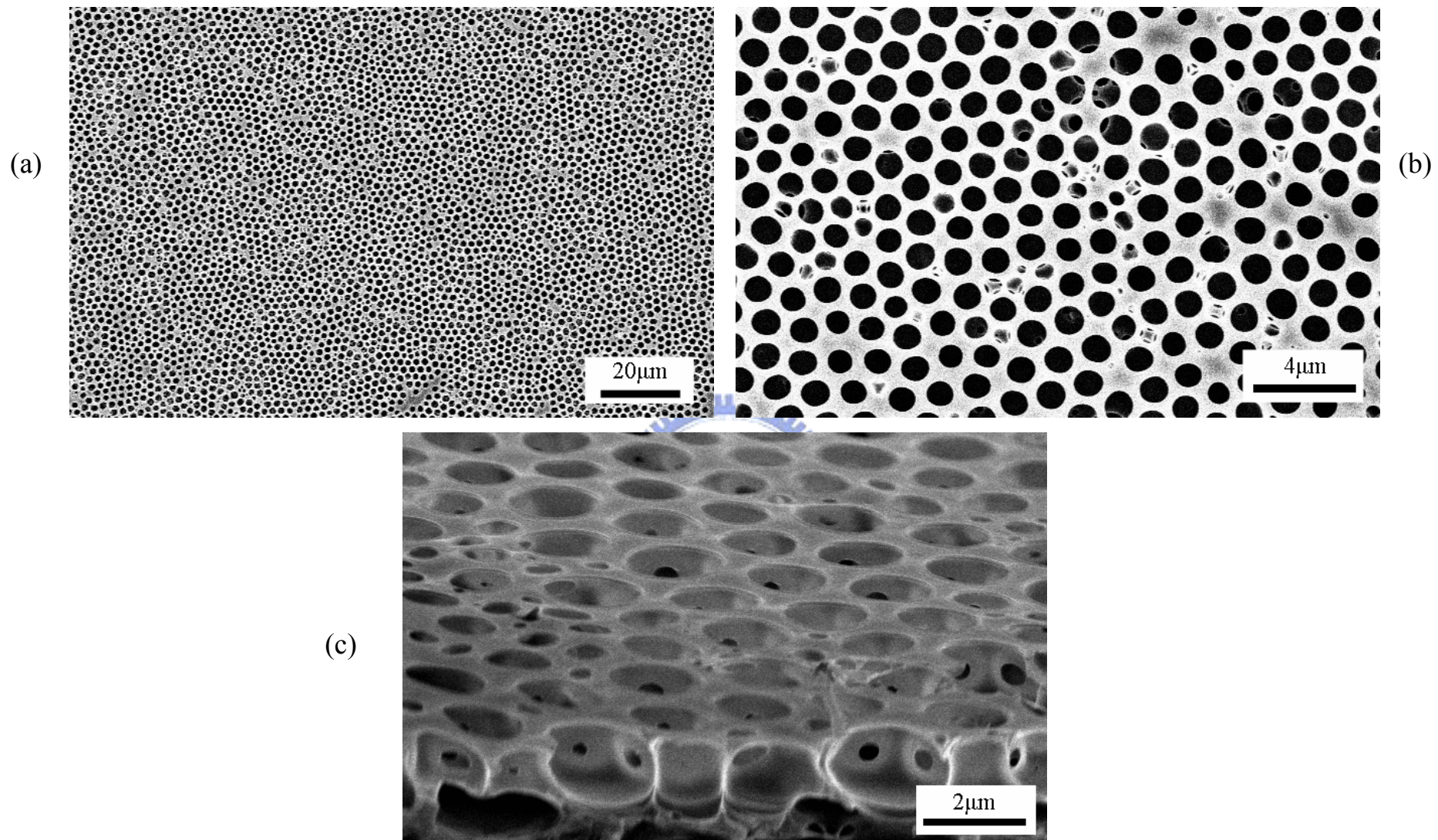


Figure 4-23 濃度為 0.5 wt % 的 $PPQ_{48}PMMA_{1300}$ 之 SEM 圖 (a) (b) 薄膜之表面 topview
(c) 薄膜之截面 cross-section

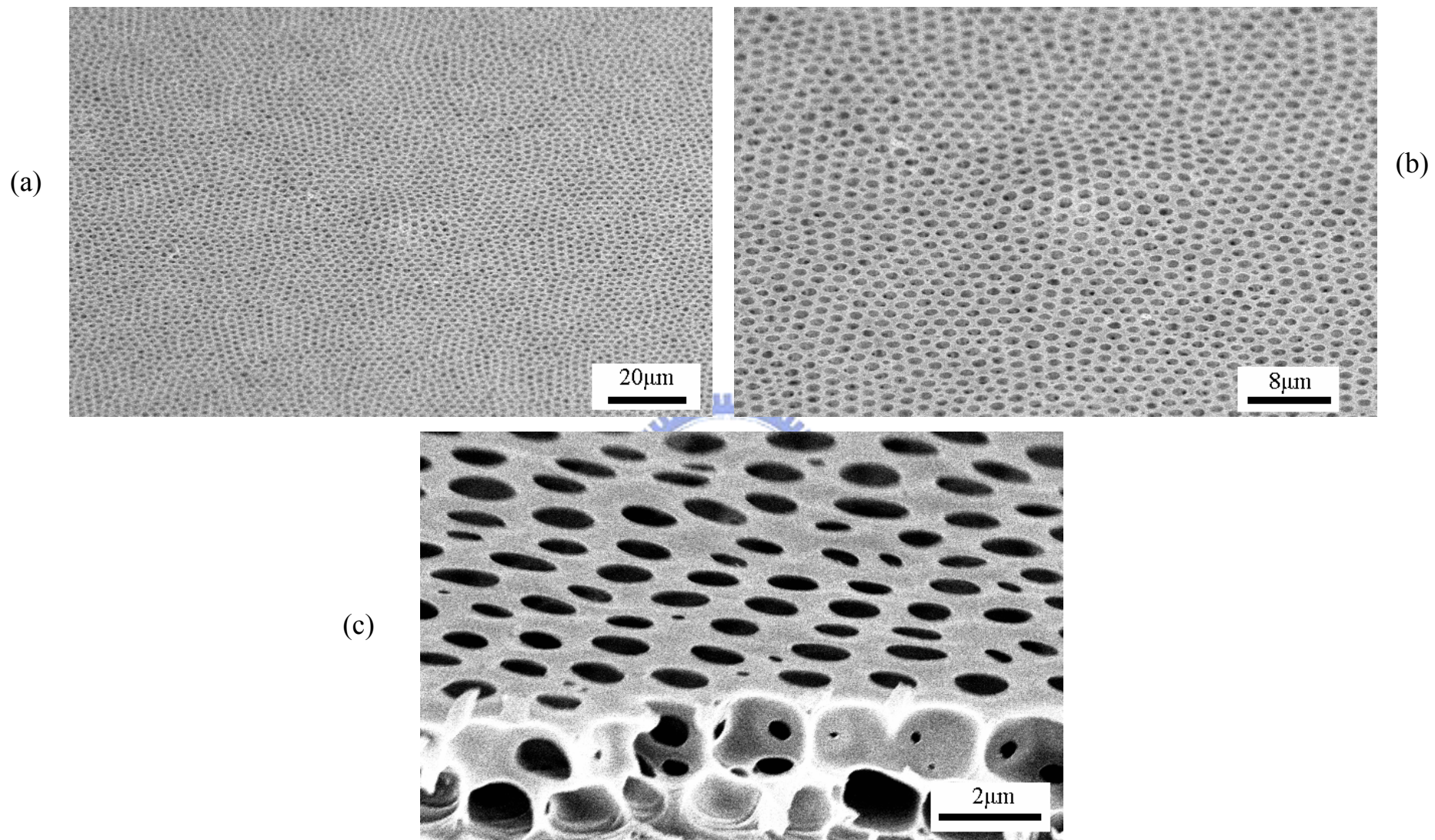
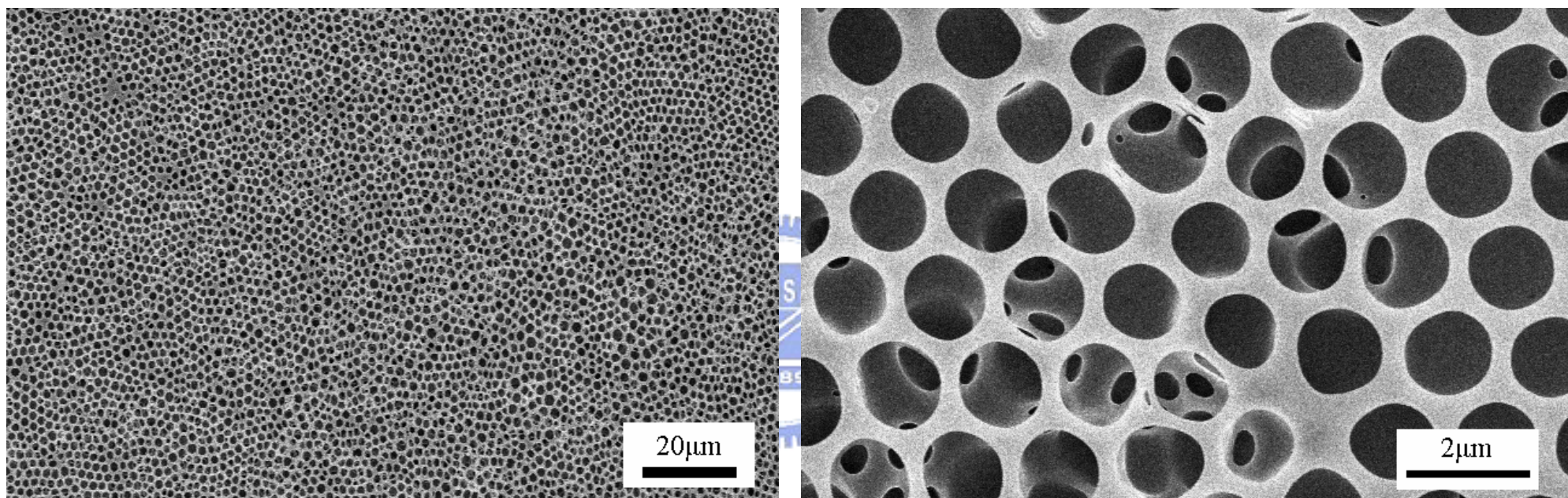


Figure 4-24 濃度為 1 wt % 的 $\text{PPQ}_{48}\text{PMMA}_{1300}$ 之 SEM 圖 (a) (b) 薄膜之表面 topview
(c) 薄膜之截面 cross-section



(a)

(b)

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

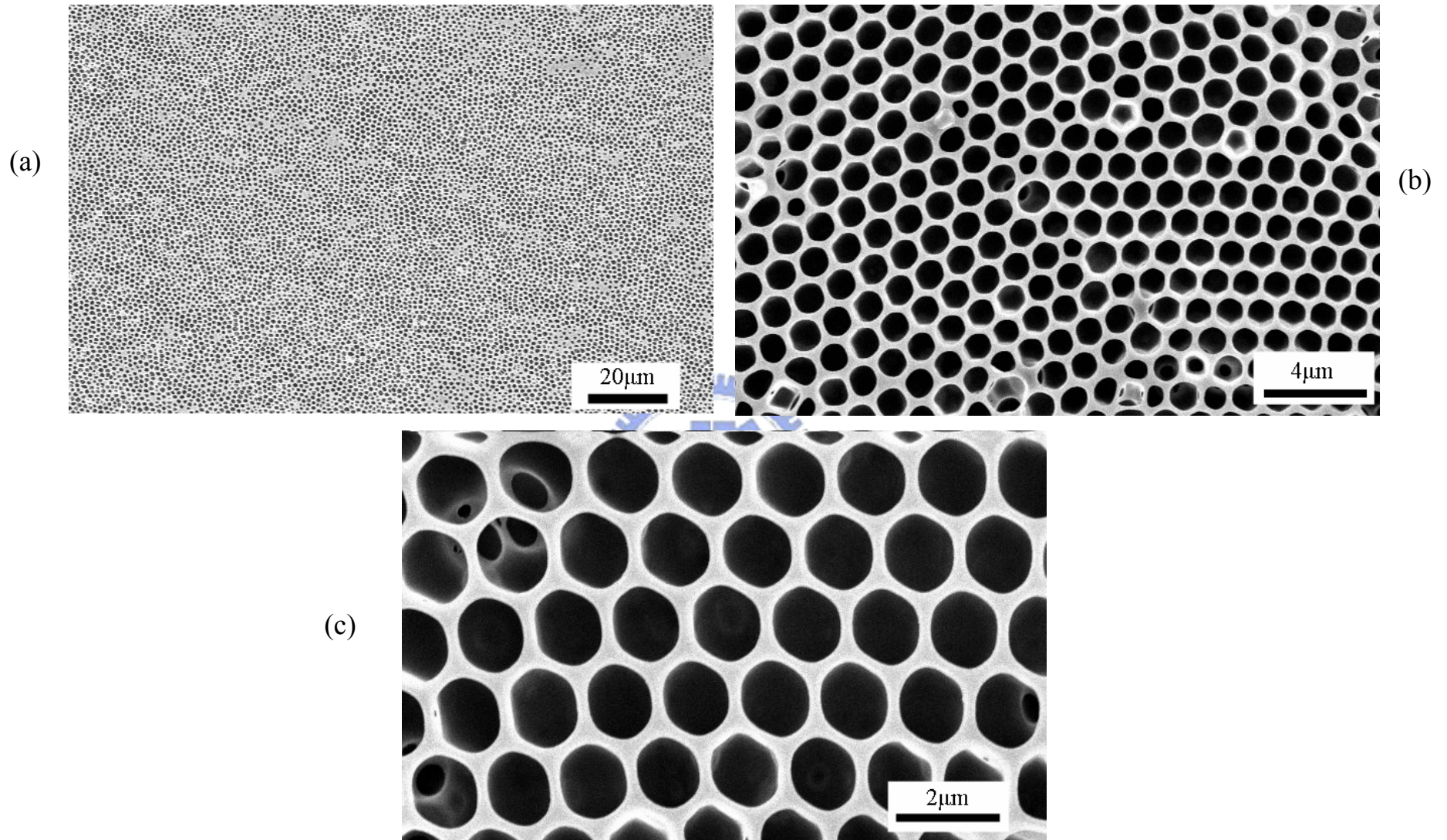
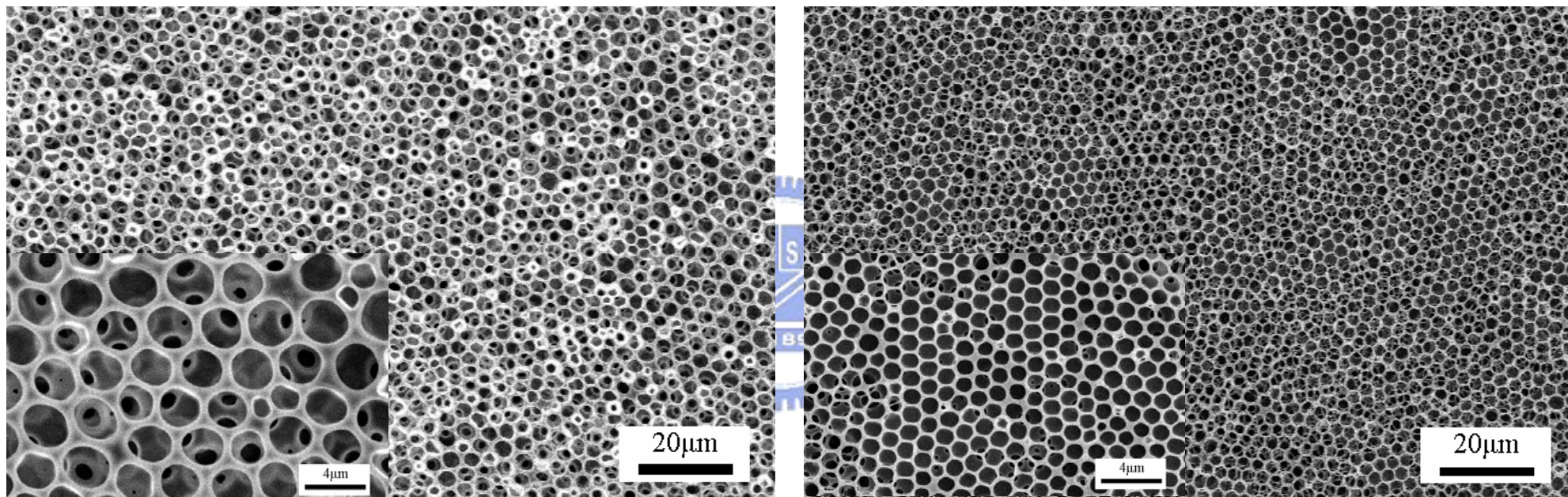


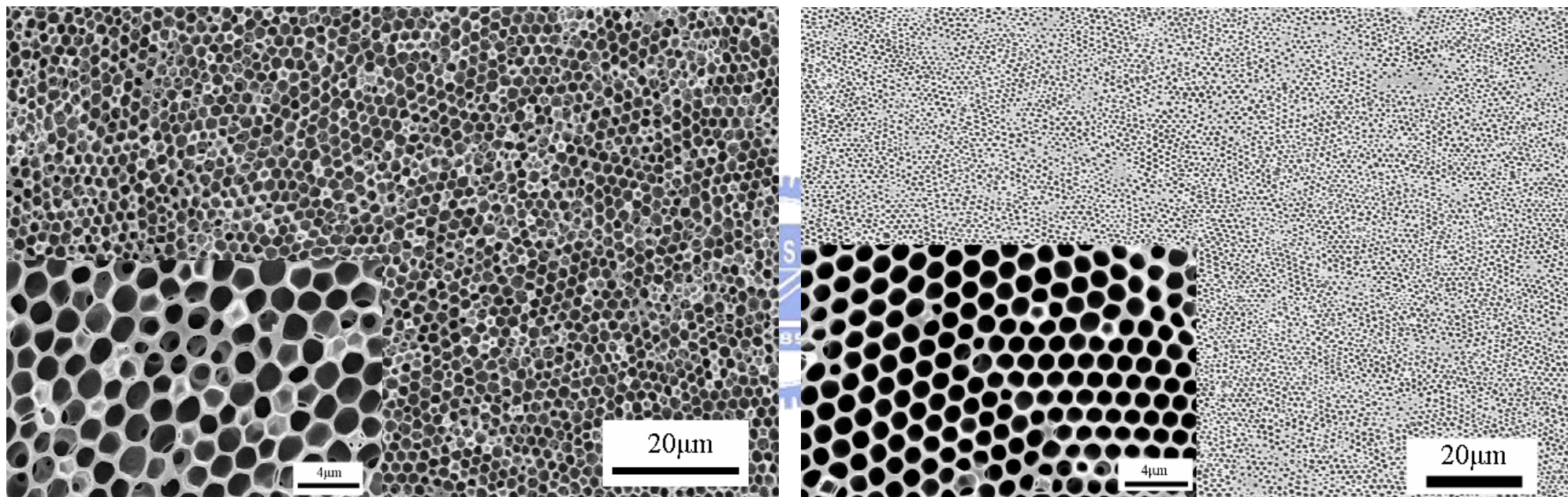
Figure 4-26 濃度為 1 wt % 的 $\text{PPQ}_{52}\text{PMMA}_{2500}$ 之 SEM 圖 (a) (b) (c) 為不同放大倍率的薄膜表面 topview



(a)

(b)

Figure 4-27 (a)為 0.5 wt %的 PPQ₁₂₀PMMA₈₀₀之SEM圖 (b)為 0.5 wt %的 PPQ₅₂PMMA₂₅₀₀之SEM圖



(a)

(b)

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

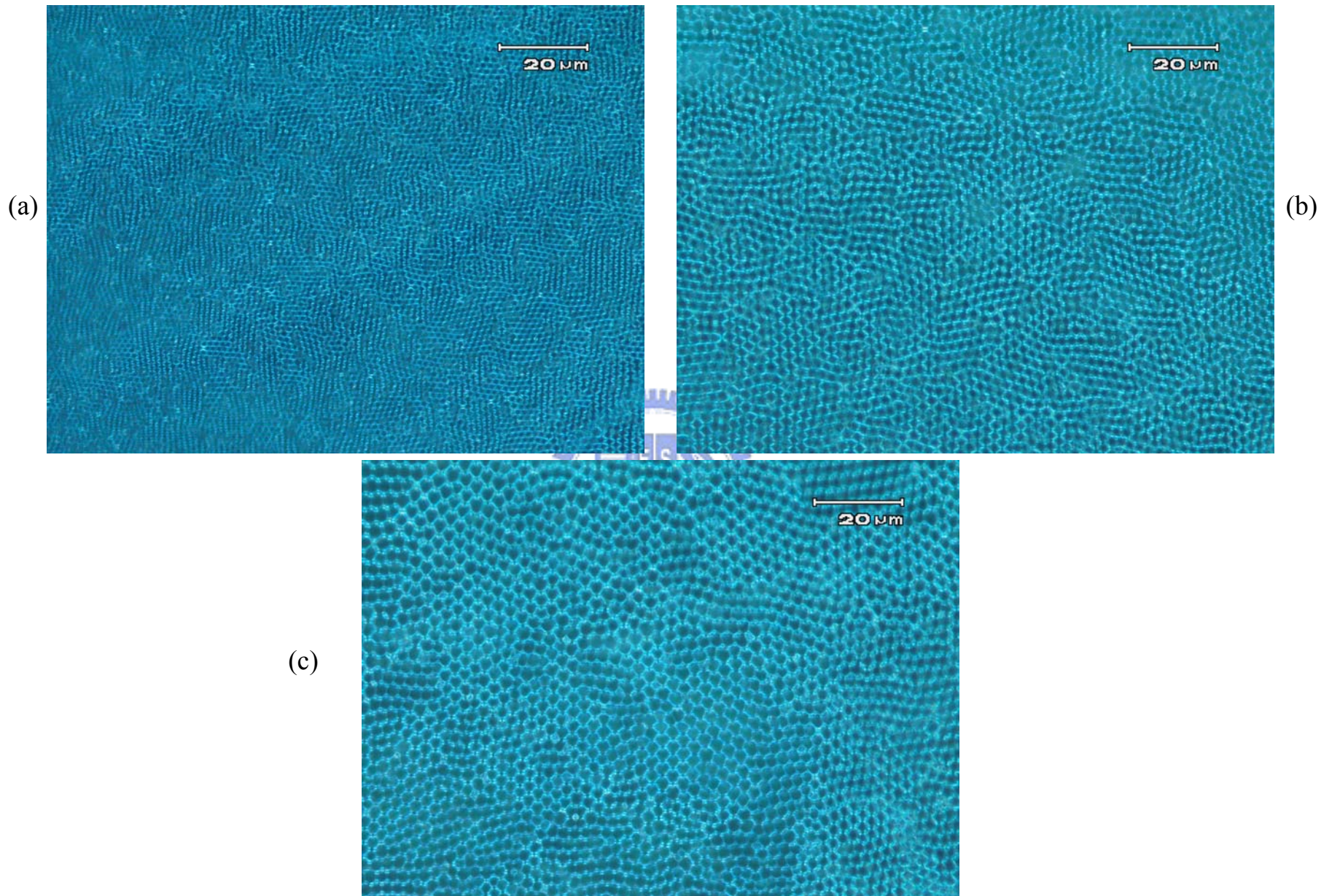


Figure 4-29 濃度為 1wt % 的 $PPQ_{52}PMMA_{2500}$ 在不同環境下成膜之影像圖 (a)溼度 65 % (b)溼度 73 % (c)溼度 83 %

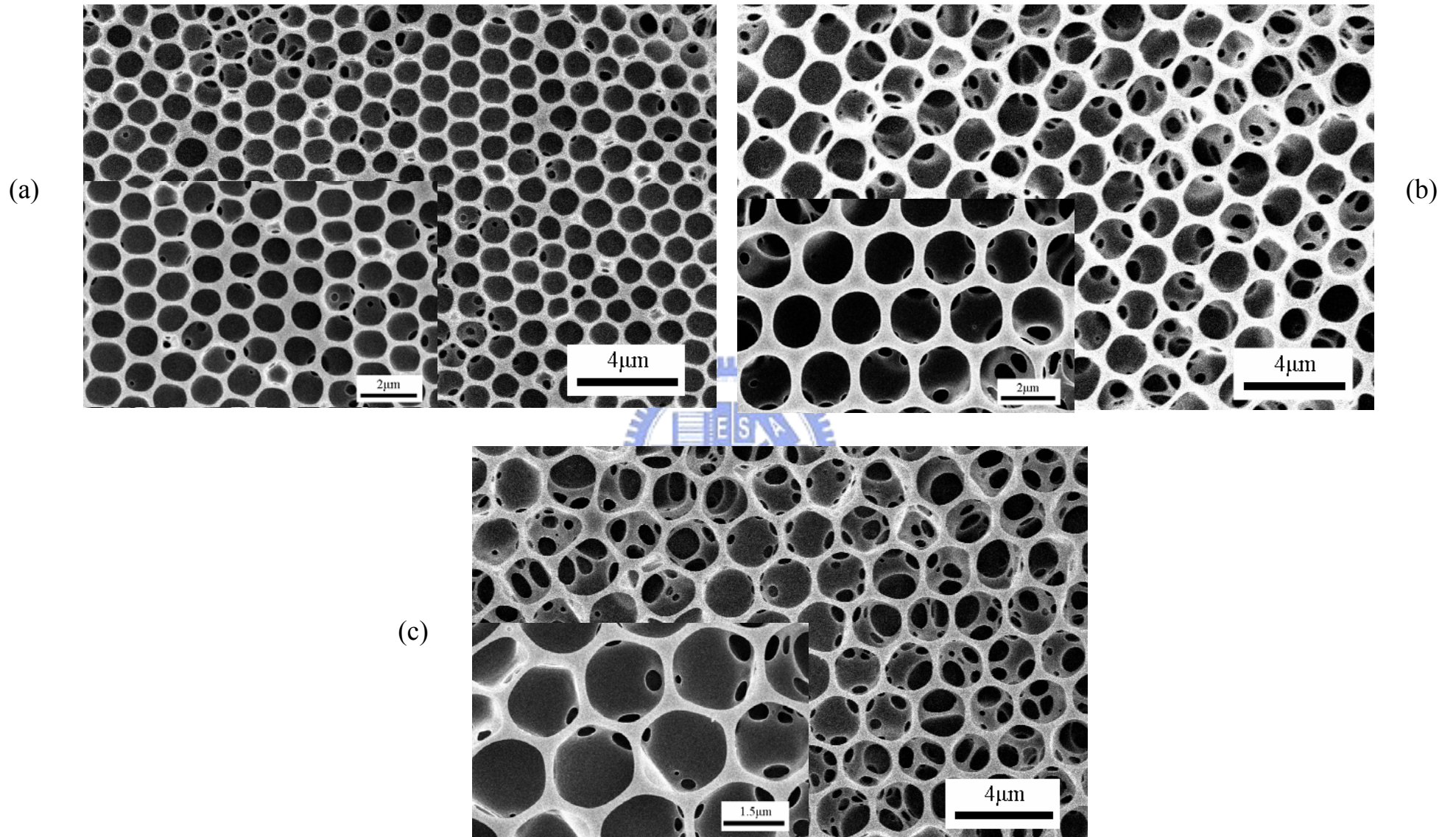
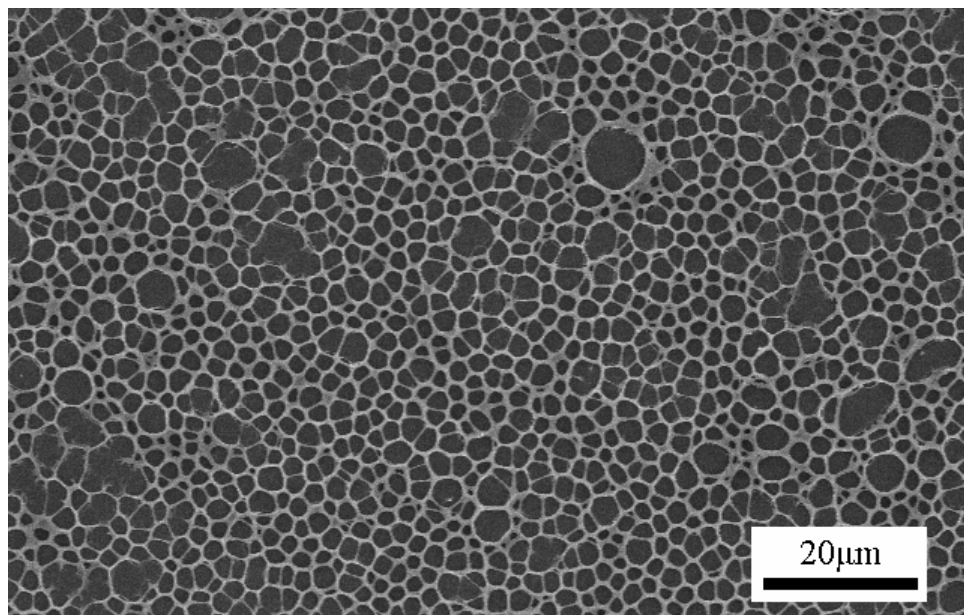
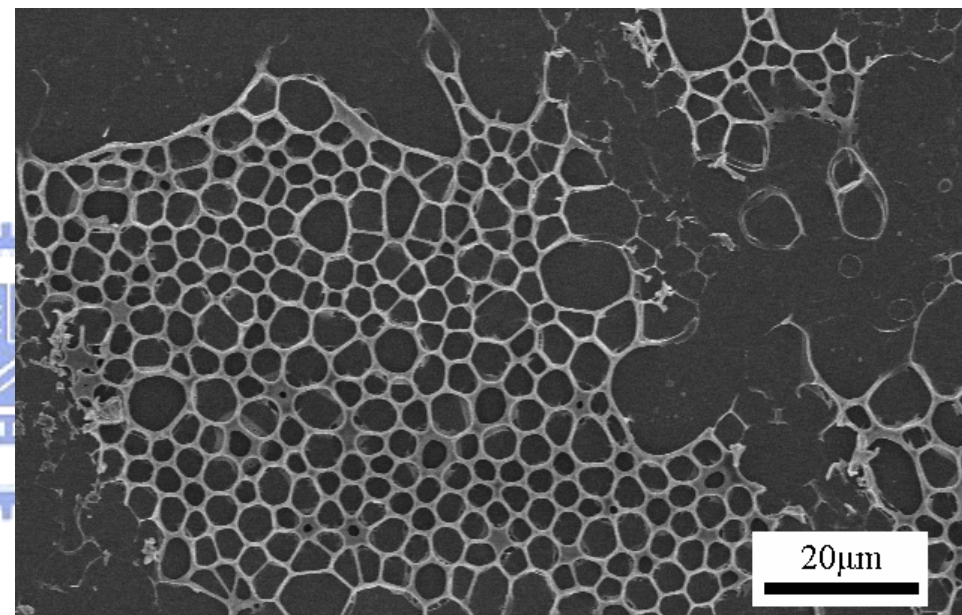


Figure 4-30 為 0.5 wt % PPQ₅₂PMMA₂₅₀₀之SEM圖 (a)溼度 65 % (b)溼度 73 % (c)溼度 83 %



(a)



(b)

Figure 4-31 (a)為 0.005 wt % PPQ₄₈PMMA₁₃₀₀之SEM圖 (b)為 0.003 wt % PPQ₁₁₇PMMA₁₃₀₀之SEM圖

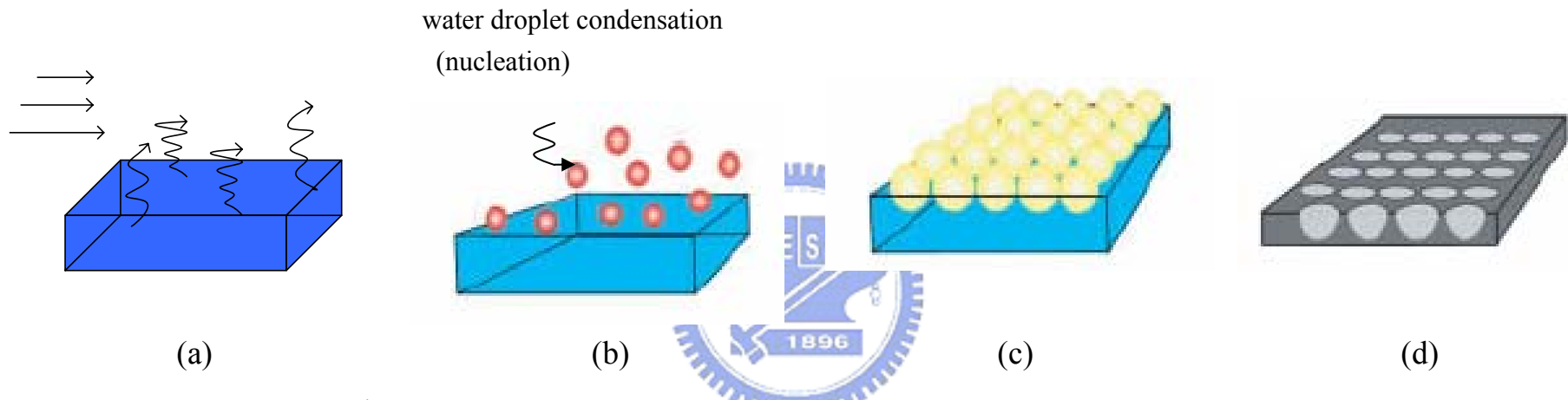


Figure 4-32 蜂窩狀高分子薄膜的成膜機制 (a) 水氣促使二氯甲烷揮發速率降低 (b)水滴在高分子溶液與空氣界面處凝結 (c)水滴規則的自組裝排列 (d)二氯甲烷揮發的同時水滴陷入高分子中，最終形成高規則、蜂窩狀薄膜

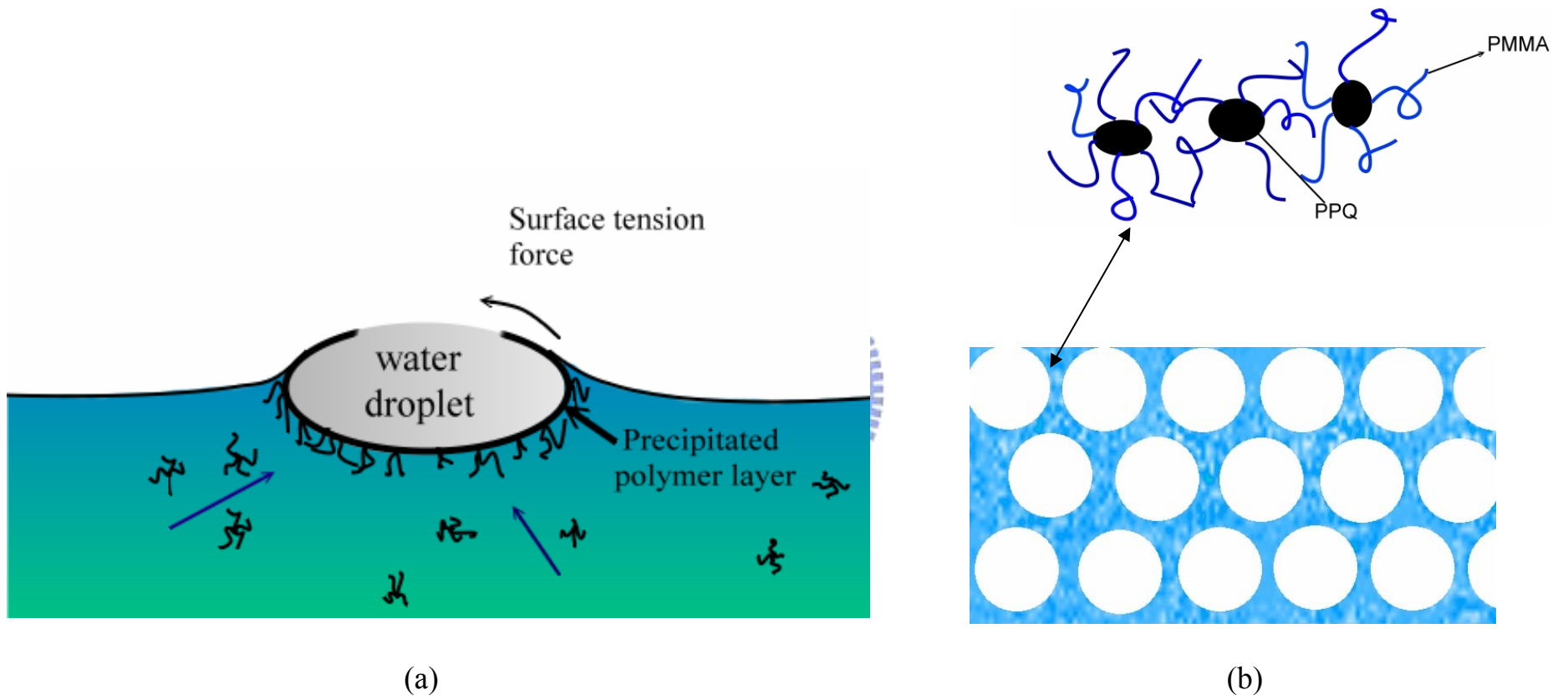


Figure 4-33 (a)共聚高分子受到表面張力之示意圖 (b)共聚高分子在薄膜內聚集之模擬圖

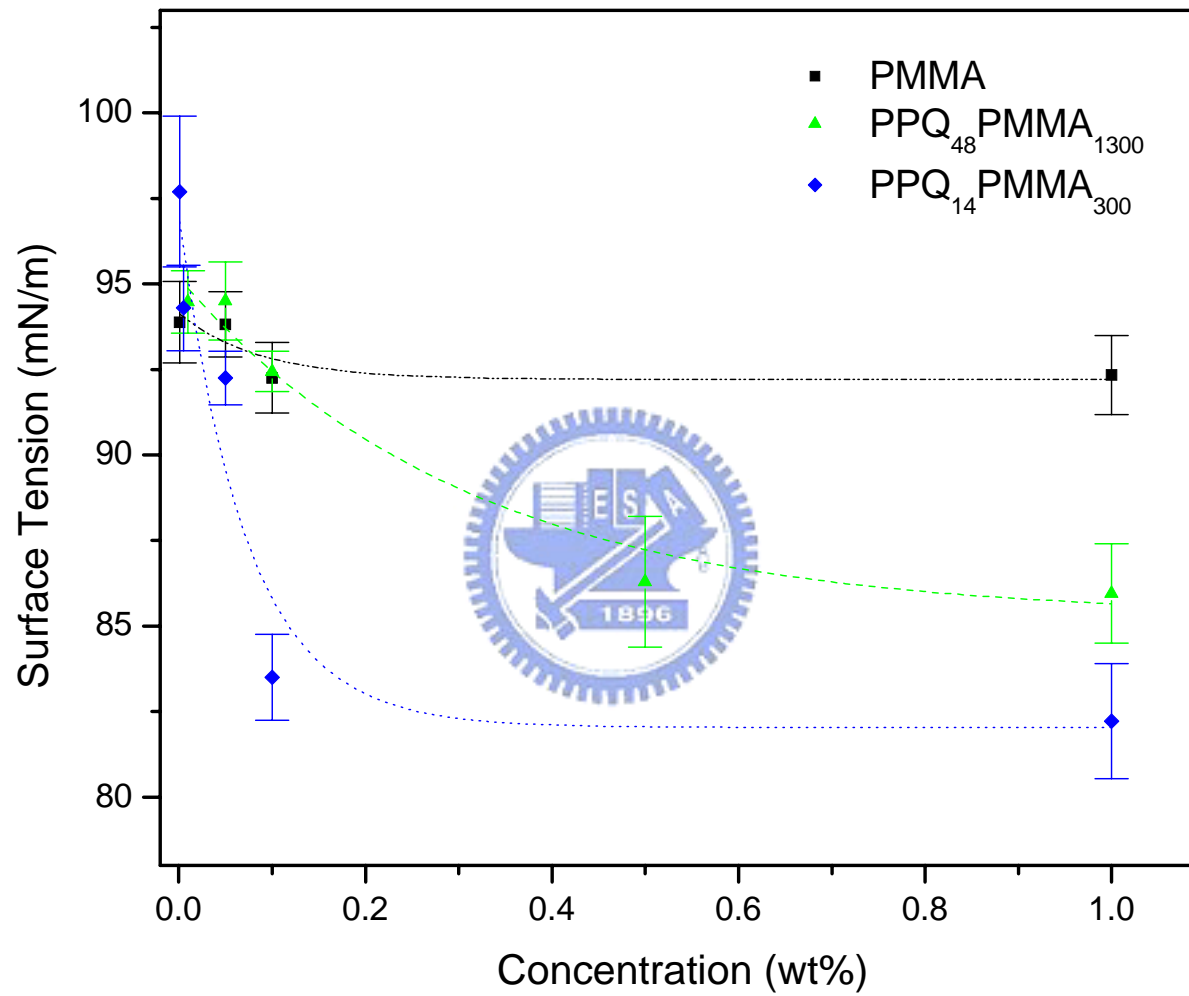
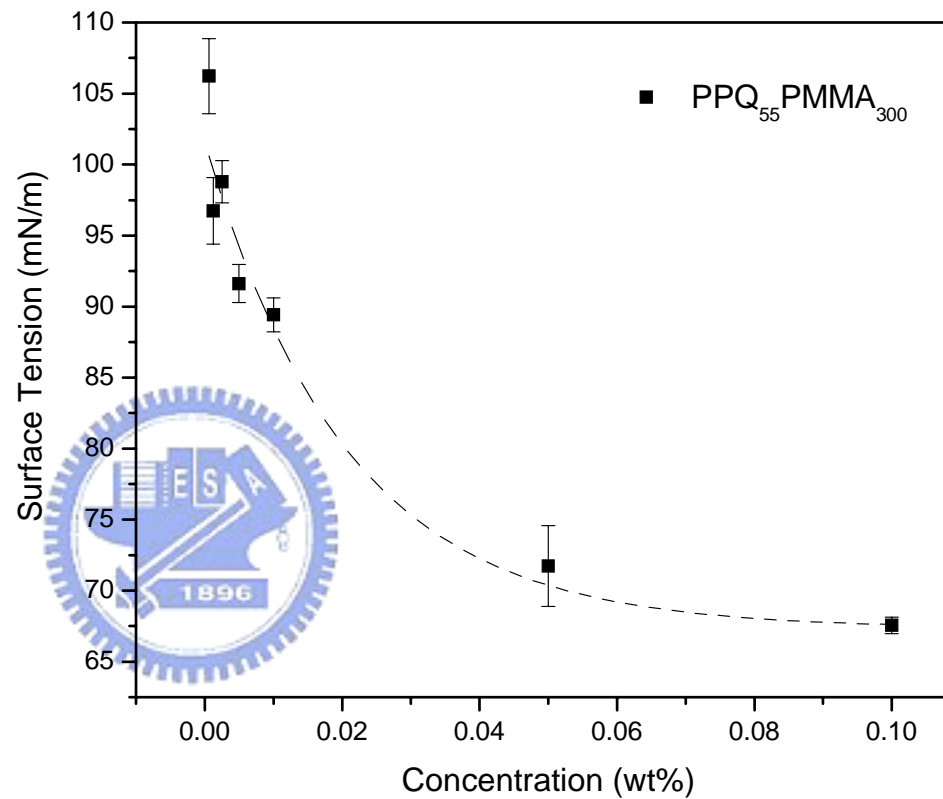
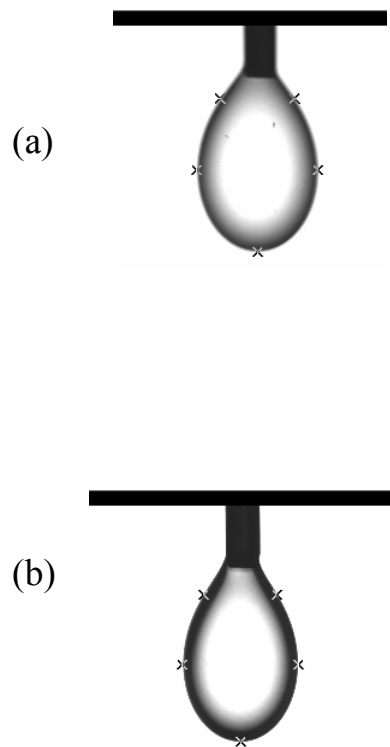


Figure 4-34 為純 PMMA 以及各種不同組成比例的硬軟鏈段共聚高分子在水中的界面張力比較圖



(d)

Figure 4-35 (a)(b)為PPQ₅₀PMMA₃₀₀在水中隨濃度增加之影像圖，(a)為 0.01 wt % (b) 0.05 wt %

(c)為硬軟鏈段共聚高分子PPQ₅₀PMMA₃₀₀隨濃度增加在水中界面張力的變化圖

第五章 結論

本研究先經由上保護基、環化、氫化及水解去保護此四個步驟後得到實驗中所需單體 5-acetyl-2-aminobenzophenone，而以此單體將可聚合成出具有高裂解溫度與結晶、發光特性的堅硬發光高分子 PPQ。實驗將設計此高分子 PPQ 將選作為本研究中嵌段共聚高分子中的硬鏈段部分，而軟鏈端部分則將選用 PMMA，合成 PPQ-PMMA 硬段-軟段嵌段共聚分子。

而後，本研究成功的先後利用原子轉移自由基聚合反應與縮合反應合成硬段-軟段嵌段共聚高分子 PPQ_m-PMMA_n 。首先，採用一端具有 ATRP 起始端的起始劑與單體甲基丙烯酸甲酯(MMA)進行聚合反應，而由 ^1H-NMR 、FTIR 光譜及 DSC 的輔佐下證明本實驗經由 ATRP 反應聚合成出的軟鏈端是偏向於 syndiotactic 形態、高 T_g 的 PMMA。而後，因此 PMMA 末端具有 ketone 官能基，故可作為架橋與硬端單體 (5-acetyl-2-aminobenzophenone) 進行縮合反應，最終合成同時具有高硬度與柔曲度的硬軟嵌段嵌段共聚高分子 PPQ-PMMA，並以 ^1H-NMR 、FTIR 光譜、DSC 及 TGA 分析此共聚物，在熱性質方面，因 PMMA 連接堅硬的鏈段 PPQ 使得 PMMA 熱裂解溫度的提升，此外，由 TGA 的兩階段的裂解行為，則顯示出共聚高分子是嵌段型 (diblock copolymer) 而不是無規則型 (random copolymer) 的共聚高分子。

而後利用此特殊性質的共聚高分子製備出高規則孔洞分布的蜂窩狀多孔性高分子薄膜，此型態的薄膜必須選用高揮發性、與水不互溶的溶劑以及在具有水氣與一定流速的環境、條件方可形成。此孔洞的形成機制是當溶劑揮發造成高分子溶劑液面溫度驟降，促使水氣凝結在分子溶液液面處，並經由熱虹析對流現象以及水與分子界面的表面張力與界面處迅速成膜固化使得水滴與水滴間互不連結，待溶劑完全揮發此高規則多孔性高分子薄膜將完成初形，最後完全水滴揮發後，將形成蜂窩狀多孔性高分子薄膜。

然而此高對稱性多孔性薄膜孔洞將可經由外在成膜環境的改變而簡單的控制孔洞的大小，如當溼度增加時孔洞大小也將隨之增加，或是改變硬軟嵌段共聚高分子的鑄膜溶液濃度、共聚高分子的硬軟嵌段比值(M_r)也可作為控制孔洞大小的因素之一，由 SEM 及 OM 可以得知，當高分子溶液濃度增加、 M_r 值增加，此薄膜孔洞大小將隨之增加，此外 M_r 值也將同時影響薄膜孔洞的壁厚。