國立交通大學

應用化學研究所

博 士 論 文

團聯式共聚高分子其自組裝與氫鍵作用力之研究

The Study on Self-Assembly and Hydrogen Bonded Interaction Based on Block Copolymers

研 究 生：林 振 隆

指導教授：張 豐 志 教授

中 華 民 國 九 十 四 年 九 月

團聯式共聚高分子其自組裝與氫鍵作用力之研究

The Study on Self-Assembly and Hydrogen Bonded Interaction Based on Block Copolymers

研 究 生：林振隆　　Student：Chen-Lung Lin

指導教授：張豐志　　Advisor：Feng-Chih Chang

國 立 交 通 大 學
應 用 化 學 研 究 所

博 士 論 文

A Dissertation
Submitted to Department of Applied Chemistry
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Philosophy
Doctor
in
Applied Chemistry

September 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年九月

團聯式共聚高分子其自組裝與氫鍵作用力之研究

學生：林振隆　　指導教授：張豐志

國立交通大學應用化學研究所 博士班

摘　　要

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(palasma)改質、塗佈(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團聯式共聚高分子(diblock copolymr)，可以利用許多方法使其自組裝(self-assembly)形成某特殊型態結構，而可應用於特殊功能、材料上之，可省去許多繁雜的改質步驟或費時的額外處理的功夫。因此運用分子設計，而具有自組裝特性的團聯式共聚高分子已受到許多的矚目與探討。

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-軟鏈段團聯式共聚高分子；之後，將合成出的硬段-軟段段團聯式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，並探討此共聚高分子在不同條件下的型態學與孔洞大小、壁厚的趨勢，結果已可成功的控制此高規則多孔性高分

子薄膜的孔洞大小。

在高分子相關研究領域中，高分子聚摻一直是個被廣泛研究的課題，由於高分子摻混時，整個系統會產生很低的熵(entropy)值，使的絕大部分的摻合系統有著很差的相溶性。透過引入高分子間的特殊作用力，會使得高分子摻合系統相溶性顯著的提升，其中，又以氫鍵作用力被應用的最廣泛。

在具有氫鍵作用力的高分子摻合系統中，有各種的理論去描述系統中的作用力行為及相溶性相圖，其中，以 Painter-Coleman association model (PCAM)最能準確的闡述高分子氫鍵摻合系統。因此，在本研究中，我們合成出軟段-軟段團聯式共聚高分子，探討由 Painter 及 Coleman 等人所提出的分子內屏幕效應(intramolecular screening effect)，所導致不同序列分佈的高分子，摻合時產生的不同氫鍵作用情形。接著再將此團聯式共聚高分子摻混另一種具有不同氫鍵受體(acceptor)的高分子，進而探討不同序列分佈對三相氫鍵混摻系統所造成的不同相溶情形。此外，我們也探討在三相氫鍵混摻系統中，三個皆具有氫鍵予體(donor)的高分子，摻混時所產生的特殊完全互溶型態。

The Study on Self-Assembly and Hydrogen Bonded Interaction Based on Block Copolymers

Student：Chen-Lung Lin Advisors：Dr. Feng-Chih Chang

Institute of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

ABSTRACT

Most of today's materials require additional processing or modification steps in order to obtain the properties that make them suitable for a particular application. As an alternative to these traditional fabrication pathways, routes that use the self-asseembly of polymeric building blocks are attracting increasing attention.

We have synthesized rod-coil diblock PPQ-b-PMMA copolymers by using the versatile atom-transfer radical polymerization method and have characterized them by differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA). A regularly porous, honeycomb-structured film was prepared from the dichloromethane solution of the diblock copolymers under a flow of moist air. The diameters of the spherical pores can be controlled in the range from 0.8 to 3 μm by modifying both the rod-coil

copolymers' relative molecular weights and the casting conditions. The wall thickness of the film is varied linearly with the relative molecular mass (M_r).

The miscibility and specific interaction in polymer blends have been a topic of intense interest in polymer science. The miscibility of an immiscible blend was enhanced by introducing one component which can form hydrogen bonded with another component. It is the one of the major achievements during last twenty years in polymer blend. This type of interaction has been widely described in terms of Painter & Coleman association model due to exactly prediction in most systems.

A series of poly(vinylphenol-*co*-methyl methacrylate) (PVPh-*co*-PMMA) block and random copolymers were prepared through anionic and free radical polymerizations, respectively, of 4-*tert*butoxystyrene and methyl methacrylate and subsequent selective hydrolysis of the 4-*tert*-butoxystyrene protective groups. Analysis of infrared spectra suggests that the random copolymer possesses a higher fraction of hydrogen-bonded carbonyl groups and a larger interassociation equilibrium constant relative to those of a block copolymer containing similar vinylphenol content because of the different sequence distribution that may arise from the so-called intramolecular screening effect. Furthermore, the ternary polymer blend of PVPh, PMMA, and PEO with different sequence distribution was performed to study the phase behavior. The miscibility and hydrogen bonding behavior of ternary hydrogen bonded blend of phenolic/phenoxy/PVPh was also investigated. According to the DSC analysis, every composition of the ternary blend shows single glass transition temperature (T_g), indicting that this ternary hydrogen bonded blend is totally miscible in the amorphous phase.

Acknowledgment

自86年來交大至今，經過八個年頭，這些年來的磨練，讓我成長不少。大學時，多樣的課外活動，從參加到領導，從自我行事到學會團體合作，有歡笑有淚水，這許多的種種事讓我原本尖銳的個性磨滑了許多，也體認到社會化的重要。在大學生涯即將結束時，很幸運的到了張豐志老師的實驗室做專題，期間，在老師及郭紹偉學長的指導下，進入了高分子學門，因為如此，之後就跟高分子化學結下了不解之緣，大四甄試上交大應化研究所後，懷抱著對高分子的熱情，很順利的進入了張豐志老師實驗室。在研究所求學時期，非常感謝張老師的提攜以及郭紹偉學長在碩士論文上的教導，可以幸運的以一年的時間得到碩士學位。

碩士畢業後深感自身學習的不足，毅然的繼續留在張老師實驗室裡做研究，這期間，張老師自由的學風讓我可以放手的去做自己想做的研究，雖然歷經了不少挫折，但辛苦後的果實是甜美的。能夠順利的在三年後的今天獲得博士學位，最先要感謝張豐志老師的支持，讓我可以自動自發的以積極的態度去面對過程中的種種難題，不畏艱難的去克服它。很謝謝郭紹偉學長在研究過程中的指導，讓我遇到問題時可以快速的解決疑問。還有感謝寶翔及婉君兩位學妹，如果沒有你們在實驗上的幫忙，我可能無法順利的畢業。感謝同學俊毅、定儒、

忠錫、凱方以及學弟妹家明、欣芳、師吉，在研究上的互相砥礪，因為有你們讓我可以在心情不好時，有喝酒解悶的對象，高興時可以盡情的歡笑。感謝已畢業的智峰、文億、一哲學長，在我剛進博士班時的照顧，讓我可以很快的適應，調整心態去面對挑戰。感謝英傑學弟，因為有你讓我的養魚之路不孤單。其他實驗室的學弟妹們，非常感謝大家的幫忙，讓我不管在研究或是課業上可以順利的進行。

最感謝的還有女友佩君，這幾年來，有妳的陪伴，傷心、挫折、失落時，有妳訴苦、解憂，伴我渡過難熬的日子，妳帶給我的歡笑快樂，未來我會努力給妳雙倍的幸福。最後，謝謝我的家人，爸、媽、三位大姊、小弟，有你們的支持，做我最堅強的後盾，我才得以專心的在外地努力，僅以此論文現給所有曾經幫助過我的人，未來的日子，我會持續努力，盡最大的努力回報大家。

Outline of Contents

List of Tables

Pages

List of Scheme

List of Figures

Pages