

國 立 交 通 大 學

材 料 科 學 與 工 程 研 究 所

碩 士 論 文

含雙軟段塊式高分子予體及發光受體氫鍵錯合物之



Study of Hydrogen-Bonded Complexes Containing  
Coil-Coil Diblock Copolymer Donors and Light-Emitting  
Acceptors

研 究 生：周 永 隆

指 導 教 授：林 宏 洲 博 士

中 華 民 國 九 十 四 年 七 月

含雙軟段塊式高分子予體及發光受體氫鍵錯合物之研究  
Study of Hydrogen-Bonded Complexes Containing Coil-Coil Diblock  
Copolymer Donors and Light-Emitting Acceptors

研究生：周永隆  
指導教授：林宏洲 博士

Student : Leng-Long Jou  
Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin



Submitted to Department of Materials Science and Engineering  
College of Engineering

National Chiao Tung University  
In Partial Fulfillment of the Requirement  
For the Degree of Master of Science  
In Materials Science and Engineering

July 2004  
Hsinchu, Taiwan

中華民國九十四年七月

## 誌謝

本論文承蒙指導教授林宏洲博士的協助下才得以順利完成，非常感謝老師兩年來對我的照顧，使我在實驗方面有足夠的經費能夠將理想付諸實行。感謝台灣大學材料所林金福老師、交通大學材料所韋光華老師以及清華大學化工所陳信龍老師，在百忙之中審核論文並給予寶貴的建議及指正，使本論文能更趨完善。

研究所兩年的時光實在是一閃即逝，很幸運也很快樂地在我們實驗室度過這些日子，相信以後我會一直記得這段難忘時光。感謝與我一起苦盡甘來的同窗好友育旌與敬原。很懷念這兩年你們同我一起修課做實驗。

感謝實驗室的學長姐：孝先、昇璋、博仁、冠緯、益裕、中文、光潔、宗琦及偉聖，在我這兩年的求學生涯中讓我感到許多的歡笑與溫暖。也感謝實驗室的學弟宗穎，讓我增添了許多的回憶；希望將來的一年你也一切順遂。還有謝謝同樣是材料所的同學良湘、奎府儘管彼此所在的實驗室不同在研究所兩年期間給我很多的幫助。

最後由衷地感謝一直栽培我的父母親，讓我也能夠衣食無缺的度過十多年的求學生涯和長久以來的照顧和關懷，以及弟弟、妹妹給予的支持與鼓勵，謝謝我的家人們一路上的扶持，使我能夠順利地完成學位。

# 含雙軟段塊式高分子予體及發光受體氫鍵錯合物之研究

學生：周永隆

指導教授：林宏洲 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所 碩士班

## 摘要

本實驗主要是以 living anionic polymerization 聚合出一系列雙軟段塊式高分子 **PS-b-PtBuA** (polystyrene -b- poly (tert-butyl acrylate))，在前述雙軟段塊式高分子中含酯基段落之結構以去保護方式水解成羧酸基形成 **PS -b- PAA** (polystyrene -b- poly (acrylic acid))，此化合物經由  $H^1$ -NMR 和 FT-IR 加以鑑定其結構，再與不同系列的單吡啶與雙吡啶質子受體發光分子分別製備成側鏈型與交聯型氫鍵高分子錯合物。在熱性質方面， $PS_{328}$ -b-PtBuA<sub>33</sub>、 $PS_{304}$ -b-PtBuA<sub>61</sub>、 $PS_{210}$ -b-PtBuA<sub>105</sub> 的熱裂解溫度在 200–250°C，而經過水解之後的羧酸塊式高分子 ( $PS_{328}$ -b-PAA<sub>33</sub>、 $PS_{304}$ -b-PAA<sub>61</sub>、 $PS_{210}$ -b-PAA<sub>105</sub>)，其熱裂解溫度在 150–200°C。由熱微差掃描卡計(DSC)觀察出配製成的氫鍵錯合物中，並沒有觀測到原本發光小分子的熔

點，由此可間接證明質子予體和質子受體確實形成氫鍵錯合物且沒有產生相分離。當配製氫鍵錯合物時，由於氫鍵的產生，化合物的螢光主峰  $\lambda_{max}$  的位置視其所搭配的酸濃度會有不同的紅位移量，進而做到調製各種光色的功能。微結構性質方面，利用原子力顯微鏡來探討藉由發光體末端的單吡啶環或雙吡啶環與高分子酸形成側鏈型與交聯型氫鍵高分子錯合物，當雙軟段塊式高分子酸與發光體形成氫鍵錯合物時，也證明由於氫鍵的產生導致錯合物螢光紅位移的發生。



# **Study of Hydrogen-Bonded Complexes Containing Coil-Coil Diblock Copolymer Donors and Light-Emitting Acceptors**

Graduate student : Leng-Long Jou              Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering  
National Chiao Tung University

In this study, different well-defined functionlized diblock copolymers **PS-*b*-PtBuA** (polystyrene -*b*- poly (tert-butyl acrylate)) were synthesized using anionic polymerization techniques. The PtBuA blocks can be hydrolyzed into polyacid blocks as supported by  $^1\text{H}$ NMR and IR analysis. Hydrogen bonding complexes were obtained from the mixing of these photoluminescent compounds with different proton donors containing carboxylic acids groups in THF. The thermal properties of these materials were measured by TGA. The decomposition temperature at 5% weight loss ( $T_d$ ) of block copolymers ranged from 150 to 250 . The optical properties of these materials were measured by PL (photoluminescence) spectroscopic studies. The experimental results implied that the H-bonded interaction of the complexes could cause a red-shift and further red-shift. The emission peaks of these materials shifted by using of various acids as proton donors. Moreover, the emission color is easy to be tuned by H-bonding. Finally, the morphology of these materials were measured by AFM .

# 目 錄

誌 謝 .....	I
摘 要 .....	II
目 錄 .....	V
圖目錄 .....	VIII
表目錄 .....	XII
附圖目錄 .....	XIII



第一章 緒論 .....	1
1-1 前言 .....	1
1-2 發光原理及基本結構 .....	2
1-2-1 能階理論 .....	4
1-2-2 能量的消耗與轉移理論 .....	6
1-2-3 PLED的發光原理與基本架構 .....	8
1-3 OLED與PLED兩大材料體系與如何提昇效率 .....	9
1-4 有機發光二極體的未來研究方向 .....	11
1-5 塊式高分子 .....	11
1-5-1 塊式高分子簡介 .....	11
1-5-2 塊式高分子之理論 .....	13

1-5-3塊式高分子目前的研究成果 .....	21
1-6 研究動機 .....	28
<b>第二章 實驗部分 .....</b>	<b>36</b>
2-1 實驗藥品 .....	36
2-2 實驗儀器 .....	37
2-3 合成流程 .....	40
流程一 .....	40
流程二 .....	41
2-4 合成步驟 .....	42
2-5 氢鍵錯合物實驗 .....	47
2-6 融光性質的量測 .....	50
<b>第三章 結果與討論 .....</b>	<b>52</b>
3-1 合成及結構鑑定 .....	52
3-1-1 合成路徑及方法 .....	52
3-1-2 結構鑑定 .....	57
3-2 熱性質分析 .....	60
3-2-1 TGA 分析 .....	60
3-2-2 DSC 方析 .....	61
3-2-3 氢鍵錯合物的相轉移 .....	62

3-3光學性質的研究 .....	67
3-3-1配氫鍵錯合物的螢光性質 .....	67
3-4微結構性質之研究 .....	73
3-4-1 原子力顯微鏡 .....	73
第四章 結論 .....	77
參考文獻 .....	79



## 圖 目 錄

圖1-1 Kodak公司最基本的二層組合 .....	2
圖1-2 OLED發光原理 .....	3
圖1-3 (a)PL (b)EL在single exciton型態時的能階圖 .....	3
圖1-4 分子之HOMO與LUMO關係圖 .....	5
圖1-5 電子能階躍遷及能量轉換 .....	7
圖1-6 OLED基本結構 .....	8
圖1-7 PLED發光原理 .....	9
圖1-8 PLED元件基本結構 .....	9
圖1-9 塊式高分子示意圖 .....	12
圖1-10 橡皮圓盤膠體粒子模型 .....	16
圖1-11 硬段軟段塊式高分子相圖 .....	18
圖1-12 軟段軟段塊式高分子相圖 .....	20
圖1-13 拉鍊狀之型態之TEM圖 .....	22
圖1-14 Polyphenylquinoline-b-polystyrene之TEM與自我組織示意 圖 .....	23
圖1-15 Stupp先生所做的軟段硬段塊式寡分子型態圖 .....	24

圖 1-16 Myongsoo Lee先生所做的軟段硬段塊式寡分子型態圖.....	25
圖 1-17 Myongsoo Lee先生所做的軟段硬段塊式寡分子蜂窩狀排列示意圖.....	26
圖 1-18 SBT與ST摻合之TEM圖.....	27
圖 1-19 PS-b-PtBuA之TEM圖 .....	28
圖 1-20 PS-b-PAA之TEM圖 .....	29
圖 1-21 不同濃度PS-b-PAA再DMF下之TEM圖 .....	30
圖 1-22 氢鍵錯合物示意圖 .....	32
圖 1-23 Structure and molecular weights of host polymer and hydrogen bonding mesogens .....	33
圖 1-24 Transmission electron micrograph from PS-b-MAA/0.6M LC .....	33
圖 3-1 含吡啶之三共軛環的合成路徑 .....	52
圖 3-2 含雙吡啶之三共軛環的合成路徑 .....	53
圖 3-3 Heck偶合反應示意圖 .....	54
圖 3-4 Wittig的反應機構 .....	55
圖 3-5 HWE反應式 .....	55
圖 3-6 雙軟段塊式高分子的合成路徑 .....	56
圖 3-7 PS <sub>328</sub> -b-PtBuA <sub>33</sub> 、PS <sub>328</sub> -b-PAA <sub>33</sub> 的光譜結構.....	58

圖 3-8 PS <sub>328</sub> -b-PtBuA <sub>33</sub> 、PS <sub>328</sub> -b-PAA <sub>33</sub> 和PS-b-PAA/PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub> 的FT-IR 圖譜 .....	59
圖 3-9 PS <sub>328</sub> -b-PtBuA <sub>33</sub> 和PS <sub>328</sub> -b-PAA <sub>33</sub> 的熱裂解圖 .....	61
圖 3-10 PS <sub>328</sub> -b-PtBuA <sub>33</sub> 和PS <sub>328</sub> -b-PAA <sub>33</sub> 的相轉移圖 .....	62
圖 3-11 氢鍵錯和物示意圖 .....	63
圖 3-12 PBB-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之DSC圖 .....	64
圖 3-13 PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之DSC圖 .....	64
圖 3-14 PBBCN-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之DSC圖 .....	65
圖 3-15 PBT-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之DSC圖 .....	65
圖 3-16 PBBOXD-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之DSC圖 .....	66
圖 3-17 PBP-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之DSC圖 .....	66
圖 3-18 PBB-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之PL-film圖 .....	70
圖 3-19 PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之PL-film圖 .....	71
圖 3-20 PBBCN-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之PL-film圖 .....	71
圖 3-21 PBT-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之PL-film圖 .....	72
圖 3-22 PBBOXD-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之PL-film圖 .....	72
圖 3-23 PBP-OC <sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之PL-film圖 .....	73

圖 3-24 PS <sub>328</sub> -b-PAA <sub>33</sub> (上)和PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub> (中)、PBP-OC <sub>8</sub> (下)形成 氫鍵錯合物之Height image.....	74
圖 3-25 PS <sub>304</sub> -b-PAA <sub>61</sub> (上)和PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub> (中)、PBP-OC <sub>8</sub> ( (下)形 成氫鍵錯合物之Height image.....	75
圖 3-26 PS <sub>210</sub> -b-PAA <sub>105</sub> (上)和PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub> (中)、PBP-OC <sub>8</sub> ( (下)形 成氫鍵錯合物之Height image.....	76

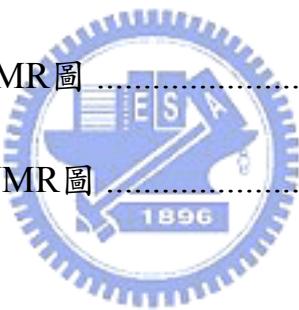


## 表 目 錄

表1-1 小分子、高分子OLED比較.....	10
表1-2 PS-b-PAA在不同溶劑下的微結構 .....	30
表1-3 添加鹽濃度對PS-b-PAA的微結構 .....	31
表1-4 不同組成的PS-b-PAA的微結構 .....	31
表2-1 本實驗所用的化學藥品 .....	36
表2-2 本實驗所使用的溶劑種類 .....	37
表3-1 一系列PS-b-PtBuA雙軟段塊式高分子的分子量大小和分 子量分佈.....	57
表3-2 各材料之裂解溫度 .....	60
表3-3 各材料之相轉移溫度 .....	62
表3-4 化合物之PL與 $\Phi_F$ .....	68

## 附 圖 目 錄

附圖1 PS <sub>328</sub> -b-PtBuA <sub>33</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR圖 .....	82
附圖2 PS <sub>328</sub> -b-PAA <sub>33</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR圖 .....	83
附圖3 PS <sub>304</sub> -b-PtBuA <sub>61</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR圖 .....	84
附圖4 PS <sub>304</sub> -b-PAA <sub>61</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR圖 .....	85
附圖5 PS <sub>210</sub> -b-PtBuA <sub>105</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR圖 .....	86
附圖6 PS <sub>210</sub> -b-PAA <sub>105</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR圖 .....	87
附圖7 PBP-OC <sub>8</sub> 之 <sup>1</sup> H-NMR圖 .....	88
附圖8 PBP-OC <sub>8</sub> 之 <sup>13</sup> C-NMR圖 .....	89



# 第一章 緒論

## 1-1.前言

有機電激發光(Organic Electroluminescence, OEL)顯示技術，被譽為下一世代的平面顯示技術，在 1963 年起，對於有機電致發光的現象就已被報導，其主要的突破乃至 1987 年【1】，美國 Kodak 公司實驗室發表了真空蒸鍍方式，製造雙層式有機薄膜元件結構，如圖 1-1，因該元件具有 1% 的外部量子效率， $100\text{cd}/\text{cm}^2$  的高亮度，及較低的驅動電壓 10V，大大提升了有機電致發光元件之效率及穩定性後，才短短的幾年，此技術的應用已達實用化階段，由於新的材料、發光元件結構及製程不斷的被提出，在平面顯示器的應用性上，亦愈來愈成熟。



而此技術就其發展的材料而言，主要可分為兩大系統一是以染料或顏料為材料之小分子元件(Molecule-Based Device)系統;另一則是以共軛性高分子為材料之高分子元件(Polymer-Based Device)，小分子系統以美國Kodak為首的技術開發【2】，"OLED"也已成為小分子發光二極體的專用名詞，另外一系以高分子為主的發光二極體，稱為"PLED(Polymer Light Emitting Diode)"或"LEP(Light Emitting Polymer device)"，此技術以英國Cambridge Display Technology(CDT)為首【3】，自1990年發表多項關鍵材料及技術專利以來，雖比OLED晚三年，但進展之快速則緊跟在

OLED之後，有些高分子元件之電氣特性甚至比OLED還要好，不過目前為止尚無商品化產品推出。

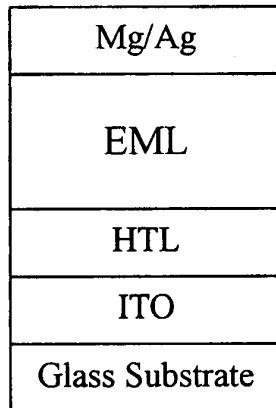


圖 1-1 Kodak 公司最基本的二層組合

## 1-2. 發光原理及基本結構



有機發光二極體是利用兩個電極夾具有發光特性的有機薄膜，當施以直流電壓時，電洞由陽極注入，電子由陰極注入，因為外加電場所造成的電位差，使得載子在薄膜中移動相遇而產生再結合，部份由電子、電洞再結合所放出之能量會將發光分子激發【4】，此種處於高能量不穩定狀態的激發態分子，必須將能量釋放再回到基態，而此釋放能量的途徑有許多，其中以光的形式表現者即為有機發光二極體的理論基礎，如圖1-2。

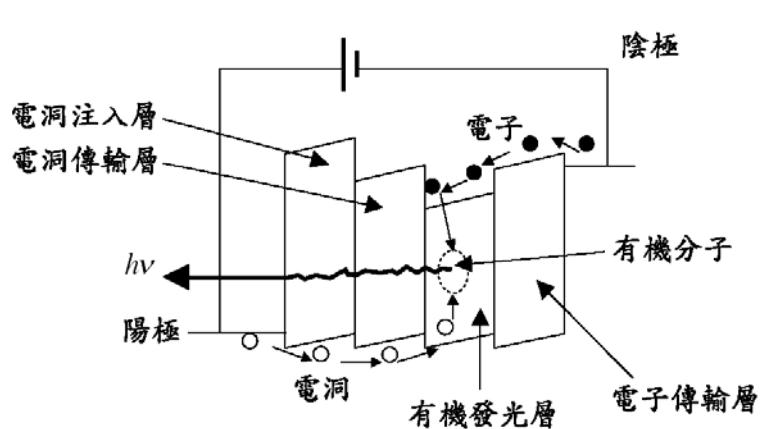


圖 1-2 OLED 發光原理

大多數高分子二極體元件的電激發光譜(EL光譜)會與該發光高分子的螢光光譜(PL-光譜)相似，此乃因此兩者分別藉由光及電來激發基態的電子而形成激子，並經由激子的輻射衰退而發光，如圖1-3。

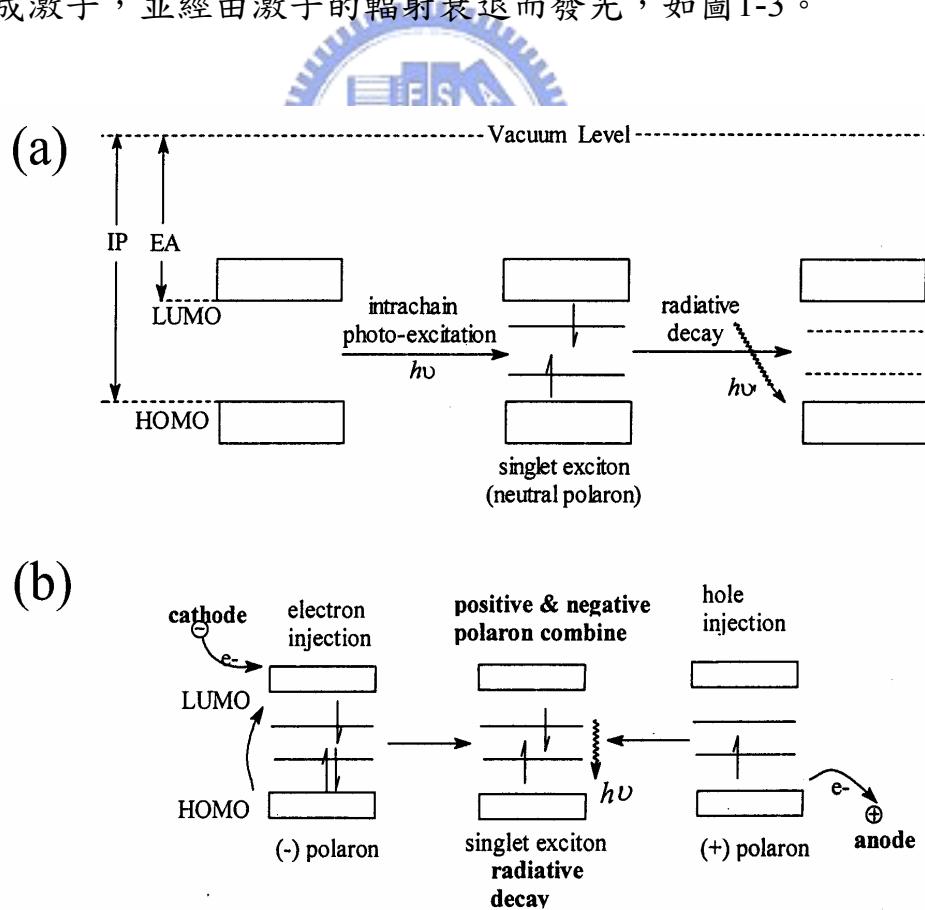


圖 1-3(a)PL (b)EL 在 single exciton 型態時的能階圖

## 1-2-1.能階理論

如果我們想讓一些基團的分子軌域重疊，然後發生軌域相互影響以改變分子電子組態，進而影響此分子之能量吸收與放光波長，則我們可以先使分子構形骨架的  $\pi$ -電子系統儘量位於共平面上，而改變其電子特性，作為達到改變分子光電特性設計的第一種策略，如圖 1-4【7】【8】。

而在這個重疊後的非定域化之  $\pi$ -電子系統中引入不同屬性之官能基則作為改變分子光電特性設計的第二策略，官能基對非定域化  $\pi$ -系統之影響模式分為兩種，第一種是使非定域化  $\pi$ -系統之電子密度上升，一般起因於元素 p 軌域之未成對電子經由共振效應(resonance effect，稱為 R 效應)而進入分子骨架之  $\pi$ -電子系統，例如硫、氧與氮原子與其所形成之官能基可以增加原有之  $\pi$ -系統電子密度。另外，元素 d 軌域之未成對電子經由共振效應而進入分子骨架之  $\pi$ -電子系統者，一般發生於 B 族元素為金屬—配位子間之電荷移轉(metal to ligand charge transfer , MLCT )，而陰電性小於骨架分子之元素也可透過誘導效應 ( inductive effect，稱為 I 效應 )而將本身之電子貢獻到分子骨架之  $\pi$ -電子系統，而使其電子密度增高，當骨架分子之電子密度上升時，將導致最高被佔有軌域 ( HOMO ) 之能階上升，由於分子的 HOMO 相對於有機發光材料中的價電帶，此軌域之提升表示價電帶電子移去更為容易，前面所說的可增加骨架分子電子密

度之共振效應與誘導效應稱之為+R 效應與+I 效應，反之，如果外接原子或基團對於骨架分子產生的是-R 效應或-I 效應，則將導致骨架分子電子密度下降，而使( HOMO )之能階下降，同時最低未佔有軌域( LUMO )之能階也同時下降，由於分子的 LUMO 相對於有機發光中材料的傳導帶，此軌域之下降表示電子填入傳導帶更為容易。一般而言，在-R 與-I 效應中，LUMO 能階下降幅度大於 HOMO，因此其電子躍遷能隙( Energy Gap )將縮小，可使原先骨架分子之螢光放射往長波移動而改變其光色，至於一種官能基(或原子)對於骨架分子是產生+R、+I 效應或-R、-I 效應，則取決於官能基屬性與其於骨架上的連結位置【9】。

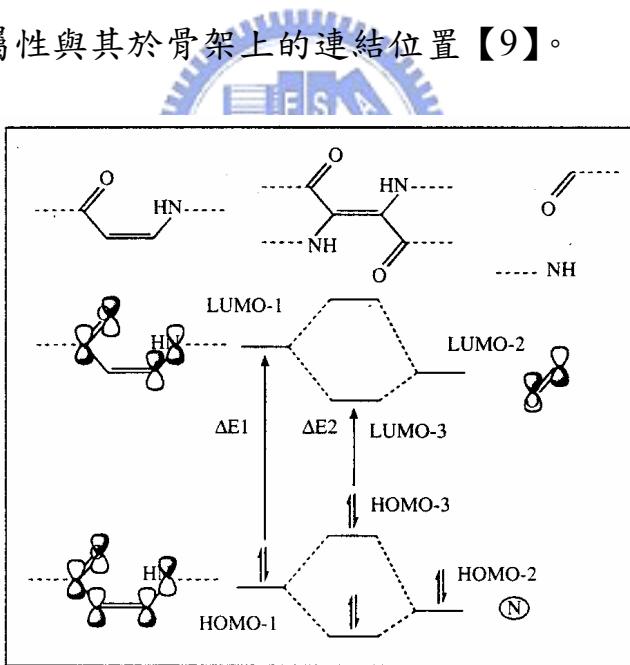


圖 1-4 原來分子之 HOMO-1 與電子授與基之 HOMO-2 合併後形成新分子之 HOMO-3；原來分子骨架之 LUMO-1 與電子授與基之 LUMO-2 合併後形成新分子之 LUMO-3，因此導致原來分子軌域躍遷能階(  $\Delta E_1$  )下降而成為(  $\Delta E_2$  )，新分子之吸收光譜與螢光放射光譜將往長波移動而可改變原來分子之光色。

## 1-2-2. 能量的消耗與轉移理論

化學分子在接受光能、電能或化學能等能量後，其電子組態將由基態（ground state）轉變為激發態（excited state），而分子處在此高能量的狀態是不穩定的，必須將能量釋放而回到基態。在能量的釋放過程中，有許多的途徑可以選擇(圖 1-5) 【3】【5】如下：

內部轉換(internal conversion) :  $S_1 \rightarrow S_0$

系統內交錯(intersystem crossing) :  $S_1 \rightarrow T_1 + h\nu$

螢光(fluorescence) :  $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$

磷光(phosphorescence) :  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$

系統內衰減(intersystem degradation) :  $T_1 \rightarrow S_0$

這些能量釋放的途徑除了一些可將能量轉變成光能釋放出來之外，其中絕大部分的能量最終將變成熱能釋出，即產生焦耳熱。只有高效率的螢光物質(磷光物質)，才可有較多的激發途徑釋出，相對的就產生較少的焦耳熱。反之，對於非螢光物質而言，則幾乎是將所有的能量轉變成熱能。因此，在製作有機電致發光二極體元件的發光層中，若含有非螢光物質的不純物，將使得元件在操作時電能有機會經由此不純物轉變成熱能，並持續累積而使該處溫度上升，當升高到相當的溫度時，將可能使其周圍的有機螢光材料發生結晶現象，甚至發生熱分解，而影響元件的壽命【6】。

若僅就電致發光的發光過程而言，假設

$\chi$ :形成單重項激子(Singlet exciton)的分率

$\Phi_F$ :單重項激子的放射分率

$\eta_r$ :電子、電洞在放射層的結合分率

$\eta_e$ :從元件光子放射的分率

$n$ :材料的折射率

則電致發光的外部量子效率(external quantum efficiency)為【10】

$$\Phi_{EL} = \chi \varphi_F \eta_r \eta_e \leq (l/4) \times l \times l \times (l/2n^2) = 5.5\% \quad (1-1)$$

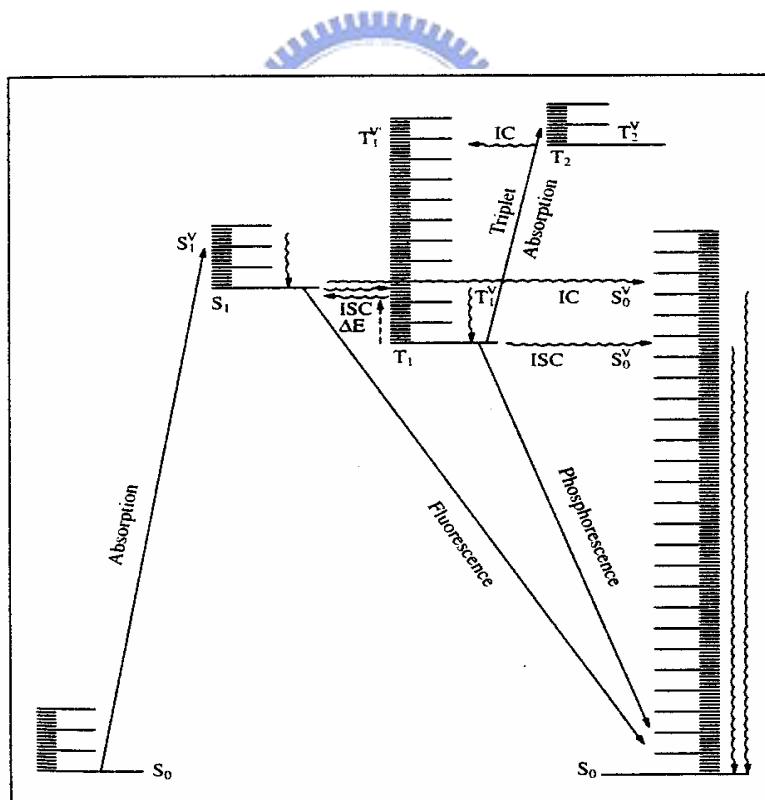
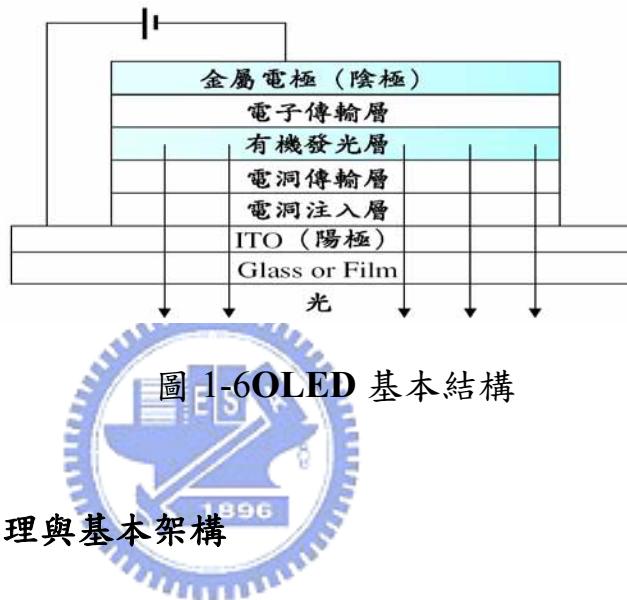


圖 1-5 電子能階躍遷及能量轉換

在單重項激子的放射分率 $\chi$ 為0.25，因此，縱使整個發光過程各種效率皆為100%，而實際所能得到的外部量子也僅有25%，以OLED為例，目前多層式元件設計(圖1-6)，雖已可將各種效率儘可能的提升到最高，但如何能再利用那另外的75%，以再提高元件發光效率，應該是值得繼續探討的課題。



### 1-2-3.PLED的發光原理與基本架構

PLED的發光原理與OLED是一樣的，只不過電子、電洞的傳遞是藉由共軛或非共軛高分子的長鏈來達成(圖1-7);而發光元件之結構較OLED為簡單，以CDT發表的主動式驅動(Active Matrix Drive)元件結構為例(圖1-8)【9】，高分子薄膜的製作只需利用旋轉塗佈(Spin Coating)方式，塗上活性高分子材料即是，雖說有製程較簡便的優勢，但要大面積化及全彩化卻也是製程上最大的瓶頸。

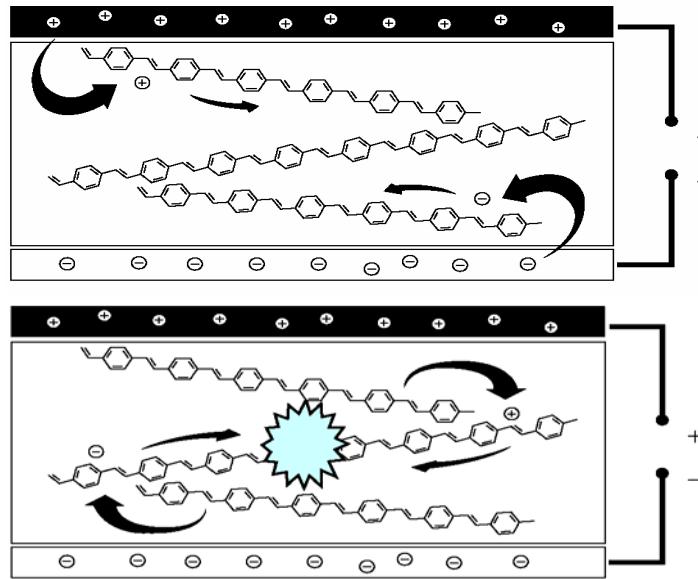


圖 1-7 PLED 發光原理

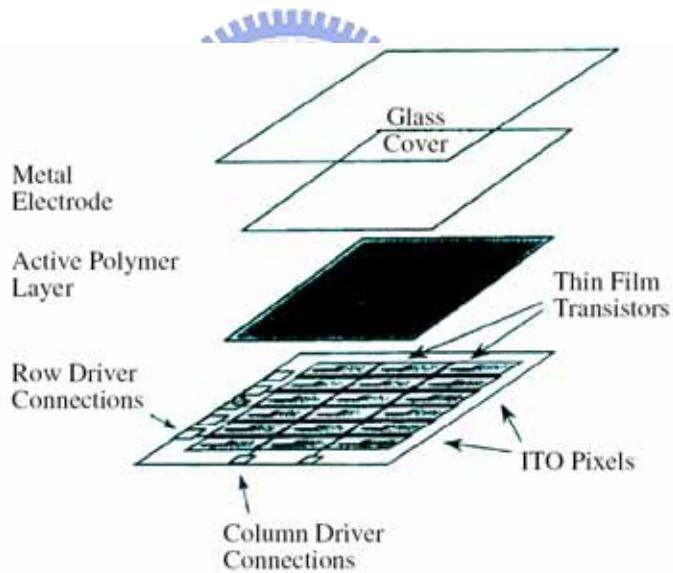


圖 1-8 PLED 元件基本結構

### 1-3.OLED 與 PLED 兩大材料體系與如何提昇效率

目前 OLED 以小分子與高分子兩大材料體系為主，而小分子與高分子 OLED 在特性上差異頗大(表 1.1)。不過，整體而言，OLED 所發出的光色仍然涵蓋寬廣的頻譜，因此色彩表現較為模糊。追根究底來看，造

成 OLED 發光元件光譜寬廣的原因，主要仍來自發光材料特性，因此，如何提高發光材料的表現，便成為目前投入廠商首要任務。而現行提升 OLED 材料發光效率，主要由以下二種方式進行【11】。

表 1-1 小分子、高分子 OLED 比較

	小分子	高分子
耐熱性	較低	較高
製膜法	真空熱蒸鍍	旋轉塗佈法
純度	較高	較低
最高輝度(cd/m <sup>2</sup> )	140,000	70,000
效率(1m/W)	10	7
壽命(小時)	>10,000	<10,000

### (1) 小、高分子OLED摻合摻雜系統

主要藉由摻合數種與少量的發光摻雜體(emissive dopant)至主發光體，藉由不同摻合比例與電壓控制，進而得到不同光色並增加發光效率。因此，廠商之材料發展經驗與摻合比例，便成為其主要競爭能力。

### (2) 改變OLED結構

將單純小分子OLED結構改變，增加電洞或電子等傳輸層，如圖 1-6，透過不同有機材料給予不同之任務擔負，一方面可增加有機材料的發光效率，同時並可獲得降低驅動電壓等優點、但在高分子PLED部分，仿似單層結構居多，在改良發光效率部分，目前以改變polymer化學成分與元件結構等方法為主。

## 1-4.有機發光二極體的未來研究方向

雖然利用小分子有機染料(Dye)製成的元件已經商品化，這是因為小分子有機 LED 利用真空長晶技術，薄膜中分子排列很規則極少缺陷存在，因此有較佳的發光效率。而高分子薄膜中有機分子排列不規則，缺陷較多且純化不易，電子、電洞易被陷阱(Traps)困住而失去能量【12】，但是高分子材料具有良好安定性、機械性質佳、加工容易，且可製成曲撓性之薄膜，應用的範圍較小分子來的廣泛。

有機發光二極體未來將朝著：

- (1)加強材料化學等相關領域知識，期待開發出新的有機發光材料。
- (2)化學純度(尤其是高分子材料)的控制。
- (3)工作電極及材料的改善。
- (4)提高界面間的接合效率。
- (5)激發複合體(Exciplex)的生成及能量轉移機構的研究。
- (6)磷光染料的開發。

以上這些方向都是值得去深入探討與研究，以期電激發光高分子材料能夠在二十一世紀大發異采。

## 1-5 塊式高分子

### 1-5.1 塊式高分子簡介

奈米科學為未來的最重要發展，不論在化學、物理、生物科學、材

料…等任何一方面，當尺寸大小在奈米級的範圍時，其物理或化學性質都會有所改變，因此許多人都已著手往這一方面研究發展。

本論文在奈米科學應用在有機材料上，是以塊式高分子為研究探討的主題，塊式高分子現今研究的範圍有雙軟段塊式高分子（Coil-coil block copolymer），軟段硬段塊式高子(Rod-coil block copolymer)以及軟段硬段塊式寡分子（Rod-coil block oligomer）。(圖 1-9)

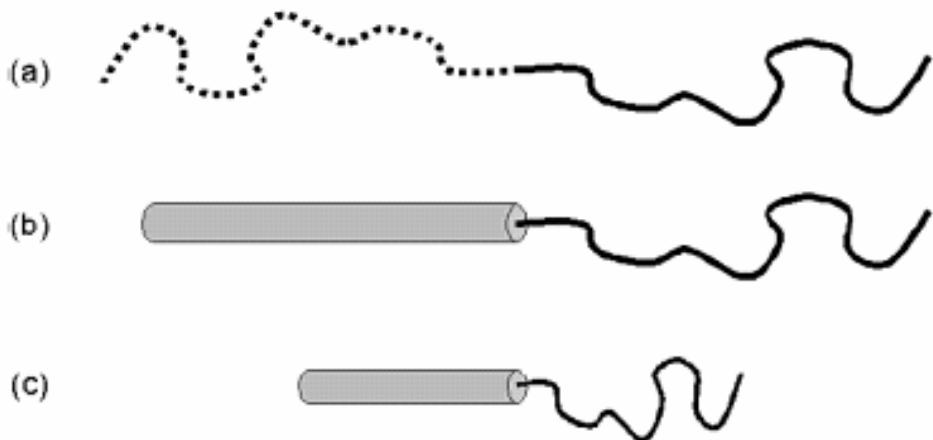


圖 1-9

- (a) coil-coil diblock copolymers,
- (b) rod-coil diblock copolymers (total molecular weight >20 000 g/mol)
- (c) rod-coil diblock oligomers (total molecular weight <20 000 g/mol).

在雙軟段塊式高分子（Coil-coil block copolymer）其組成方式是在化學上不相融以及不相同的區塊聚合物以共價鍵之方式連接（例如：poly(styrene)-b-poly(isoprene)），由於兩種不相融的軟段以共價鍵結合，造成兩個不相同的區塊，彼此相斥，因此產生微相分離（Microphase separation）的現象；此種微相分離的結果會使得塊式高分子產生自身組

織（Self-assembly）的現象。

另外二種是軟段硬段塊式高分子（Rod-coil block copolymer）以及軟段硬段塊式寡分子（Rod-coil block oligomer），其硬段（Rod block）的部分可以是以芳香族化合物以共軛或非共軛組成，軟段（Coil block）則是可以選擇親水性或疏水性軟段這種結構的塊式高分子也是有微相分離（Microphase separation）以及自身組織（Self-assembly）的現象，其原因為：(1) 軟段區塊（coil block）與硬段區塊（Rod block）不相融導致兩區塊互斥 (2) 硬段（Rod block）有一定的方向性 (3) 堆疊之方式會被兩區塊所限制；另外最重要的一點是，由於塊式高分子會有自身組織的特性，因此會形成各種不同的週期性結構，這些結構都在奈米等級，因此物理以及化學現象可能會有所不同，因此值得去研究與探討。



## 1-5.2 塊式高分子之理論

### §軟段硬段塊式高分子（Rod-coil block copolymer）之理論

若將雙軟段塊式高分子（Coil-coil block copolymer）的其中一個區塊以堅硬的部分取代之，則成為所謂的軟段硬段塊式高分子（Rod-coil block copolymer），這種高分子化合物的自身組織（Self-assembly）就不僅是由相分離來決定，因為軟段硬段塊式高分子（Rod-coil block copolymer）兼具有硬段區塊（rigid rod）以及塊式高分子的特性，因此

在產生自身組織（Self-assembly）這種性質時，其微相分離和硬段區塊（rigid rod）的結晶堆疊是互相競爭的。由於軟段硬段塊式高分子（Rod-coil block copolymer）有堅硬的部分，導致兩區塊的硬度不同，因此這種硬度不對稱性若和雙軟段塊式高分子（Coil-coil block copolymer）比較而言，就會使得 Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$  增加。目前為止，對於軟段硬段塊式高分子（Rod-coil block copolymer）的相行為（phase-behavior）並無法有一個完整的理論上的探討，但是近年來，已經有對於向列以及層列中間相（nematic and smectic mesophase）有理論上以及實驗上的研究；雖然已經有對於向列以及層列中間相已經有所研究，但是仍然無法對非層狀的型態（non-lamellar morphologies）能夠加以預測。



對於相行為（phase-behavior）最先開始理論性的研究者是Semenov 和Vasilenco【13】；在其研究中，Semenov和Vasilenco只先考慮向列相以及層列相A (nematic phase and smectic A)，這兩相的硬段部分(rods)都是垂直於層狀的相層 (lamellar)；更進一步所研究的是層列相C (smectic C)，其硬段部分(rods)是和層狀的相層 (lamellar) 成一個角度 $\theta$ 【14】【15】。對於自由能的計算，Semenov和Vasilenco引進了四個項：(1) 混合的理想氣體熵值 (ideal gas entropy of mixing) (2) 硬段之間立體障礙的相互作用力 (steric interaction among rods) (3) 軟段的伸展 (coil

stretching ) ( 4 ) 軟硬段不互融的作用力 ( unfavorable rod-coil interactions )。混合的理想氣體熵值 ( ideal gas entropy of mixing ) 是和軟硬段分子界面點的空間配置有關；硬段之間立體障礙的相互作用力 ( steric interaction among rods ) 是以晶格堆疊模型 ( Flory lattice 方法 ) 所找出來；軟段的伸展 ( coil stretching ) 是在固定的密度下所量測出來的值，在固定的密度下軟段的可能構形會被限制在結構系統中；軟硬段不互融的作用力 ( unfavorable rod-coil interactions ) 是由 Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$  所決定。若要將相圖計算且描繪出來，必須得到三個函數，分別為軟段組成的體積分率  $f$ ，乘積  $\chi N$  以及特性軟段和硬段維度的分率  $\nu$ ， $\nu$  對於相圖的形狀是有所影響的。

Williams 和 Fredrickson 提出以冰上曲棍球用的橡皮原盤之膠體粒子模型 ( Hockey puck micelle ) 來解釋軟段硬段塊式高分子 ( Rod-coil block copolymer ) 的相行為，其硬段是以軸向堆積而形成有限大小的圓柱碟狀，軟段在上面覆蓋 【16】 ( 圖 1-10 )。



圖 1-10



Williams 和 Fredrickson 預測當軟段的分率很大 ( $f > 0.9$ ) 的時候，這種結構會穩定的存在。這種膠體粒子主要的好處是其軟段不利於伸展；由於軟段硬段塊式高分子 (Rod-coil block copolymer) 的軟段永遠是接在硬段上，因此想要完全的分離是不可能的，所在硬段以及軟段之間總是有界面存在。一般而言，界面愈明顯，則軟段伸展所受到的限制愈大，所以需要愈大的自由能去伸展。在 Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$  很大時，亦即硬段軟段不互融性愈大時，可以將整個系統模擬為軟段鍊 (coil chain) 抓在硬段所形成的牆壁上。膠體粒子的橡皮原盤模型 (micelle puck) 中，硬段部分是假設可以擺脫相互之間很強的立體阻礙的問題而排成一列，而軟段則是被假設形成一個半球狀的殼，其半徑  $R$

是由硬段所形成的碟狀中心到殼層，軟段會在這半球狀的殼層中強力的伸展。這個模型也假設軟段鍊（coil chain）在這半球狀殼層中是以平直的軌道以及固定的密度伸展，如果出了半球狀的殼層，則假設軟段鍊（coil chain）是由碟狀中心所放射出去，這樣的模型只有一個自由參數  $R$  來減少自由能。對於這種冰上曲棍球用的橡皮原盤之膠體粒子模型（Hockey puck micelle）的缺點是相對於層狀的相層（lamellar）多製造出了一個額外的表面，所以必須將所製造表面的表面能再加以考慮。

Williams 和 Fredrickson 也遵循 Semenov 和 Vasilenco 的方法，藉著由膠體粒子的橡皮原盤模型（micelle puck）和層狀的相層（lamellar）的結構的自由能相互比較就得到膠體粒子的橡皮原盤模型（micelle puck）的相圖（圖 1-11）。



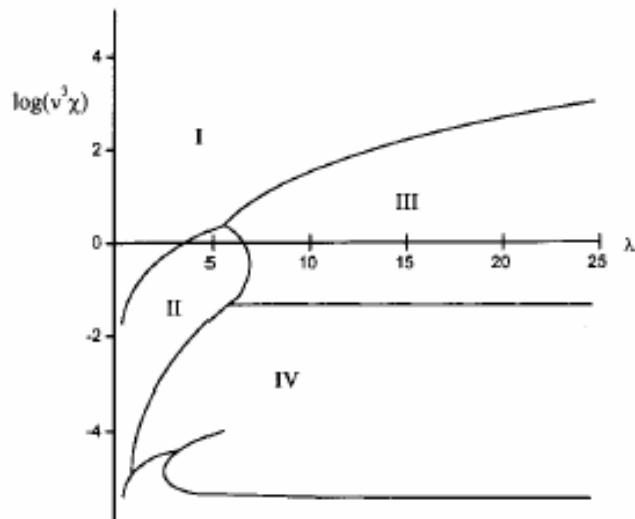
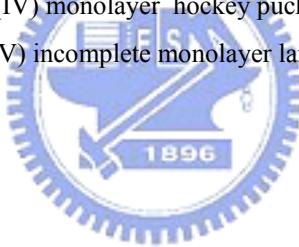


圖 1-11

- (I) bilayer lamellae,
- (II) monolayer lamellae
- (III) bilayer hockey pucks,
- (IV) monolayer hockey pucks, and
- (V) incomplete monolayer lamellae.



### §軟段硬段塊式寡分子 (Rod-coil block oligomer) 之理論

在軟段硬段 (rod-coil) 這類型的分子中，另外一種就是軟段硬段塊式寡分子 (Rod-coil block oligomer)，和軟段硬段塊式高分子 (Rod-coil block copolymer) 的原理以及性質是類似的，也是由於軟段硬段硬度的不對稱，導致和雙軟段塊式高分子 (Coil-coil block copolymer) 比較而言，就會使得 Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$  增加。提高 Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$  結果，使得微相分離以及自身組織現象發生，即使其分子量遠低於軟段塊式高分子 (Coil-coil block

copolymer)。由於此種分子的硬段部分 (rigid rod) 是單一分佈 (monodisperse) 的，因此可以和其他的硬段高分子比較；另外由於這種硬段可以用一般的化學合成方法合成以及純化，所以軟段硬段塊式寡分子 (Rod-coil block oligomer) 近年來是大量的被研究的。在液晶性質方面，由於 polydispersity 是有重大的影響，因此具有單一分佈 (monodisperse) 的軟段硬段塊式寡分子 (Rod-coil block oligomer) 是有極大的用途。

## §雙軟段塊式高分子 (Coil-coil block copolymer) 之理論



雙軟段塊式高分子 (Coil-coil block copolymer) 的微相分離的理論研究是由 Meiser【17】先生所開始，而這些塊式高分子的相行為 (phase behavior) 是一連串的理論以及實驗結果所研究出來；控制雙軟段塊式高分子 (Coil-coil block copolymer) 的微相分離行為主要為三個因子：

- (1) 總聚合度 (total degree of polymerization)  $N (=N_A + N_B)$
- (2) Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$  (由兩個區塊的聚合物之不互融性量測而得)
- (3) 兩個區塊的體積分率 (Volume fraction) ( $f_A$  及  $f_B$ ， $f_A = 1 - f_B$ )

Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$  以及總聚合度 (total degree of polymerization)  $N$  的乘積  $\chi N$  為主要控制微相分離程度的因素，因此可

以預測雙軟段塊式高分子 (Coil-coil block copolymer) 穩定的微結構；

由 $\chi N$ 的不同，其主要可以區分為三個不同的區域：

( I ) 弱分離區 (weak-segregation),  $\chi N \leq 10$

( II ) 中分離區 (intermediate segregation),  $10 < \chi N \leq 50$

( III ) 強分離區 (strong segregation),  $\chi N \rightarrow \infty$

經過實驗證明，若雙軟段塊式高分子 (Coil-coil block copolymer) 位於強分離區，其相界線 (phase boundaries) 是垂直線，而藉由區塊的體積分率 (volume fraction)  $f_S$ ，可以使微相分離的型態有所改變及變換，若是其塊式高分子落在中分離區，則其order-disorder transition(ODT)是很小的（圖1-12(a)）。然而，由Leibler先生的理論研究中指出，其相界線 (phase boundaries) 並非是垂直線而是彎曲且近ODT的曲線。【18】（圖1-12 (b))。

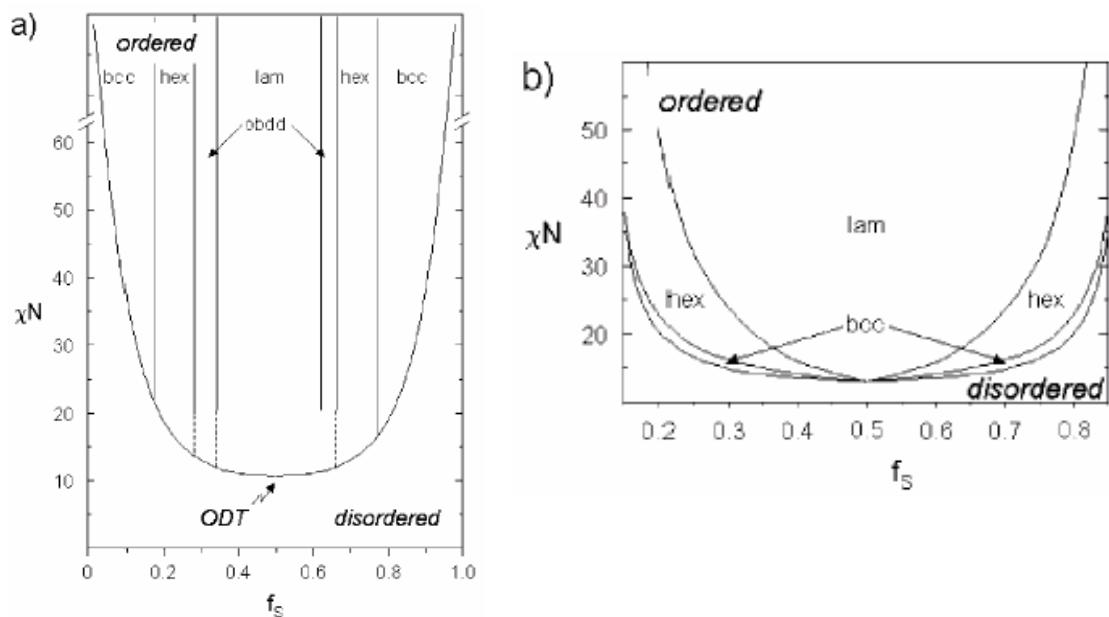


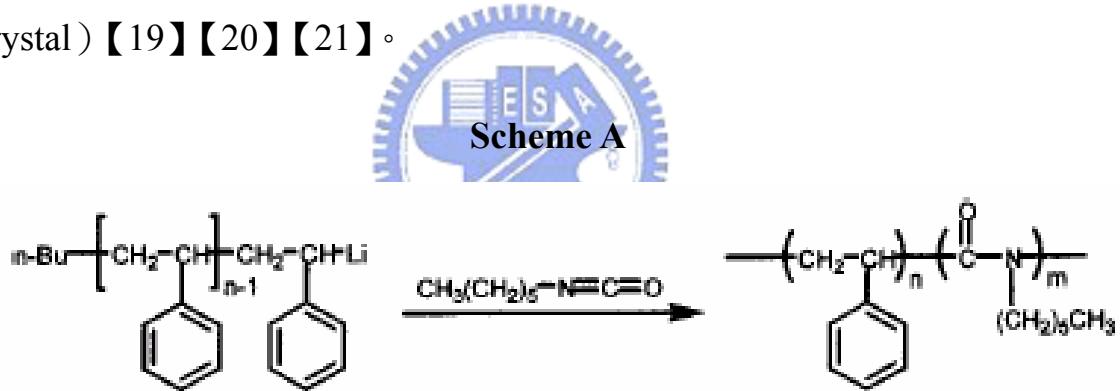
圖1-12:lam.是其塊式高分子的層狀為結構。Bcc是塊式高分子微結構為

體心立方晶格。Hex為六角柱狀的堆疊。

### 1-5.3 塊式高分子目前的研究成果

#### §軟段硬段塊式高分子 (Rod-coil block copolymer)

Ober 與 Thomas 以陰離子聚合的方式，合成出以 poly (hexyl isocyanate)為硬段，polystyrene 為軟段的軟段硬段塊式高分子 (Rod-coil block copolymer)，其 poly (hexyl isocyanate)的聚合度為 900，polystyrene 聚合度為 300，此種高分子具有濃致型液晶的性質 (lyotropic liquid crystal)【19】【20】【21】。



若在穿透式電子顯微鏡下觀察，則有拉鍊狀的型態 (zigzag morphology)，具有高度的層列相的長程秩序 (long-range order)。(圖 1-13)

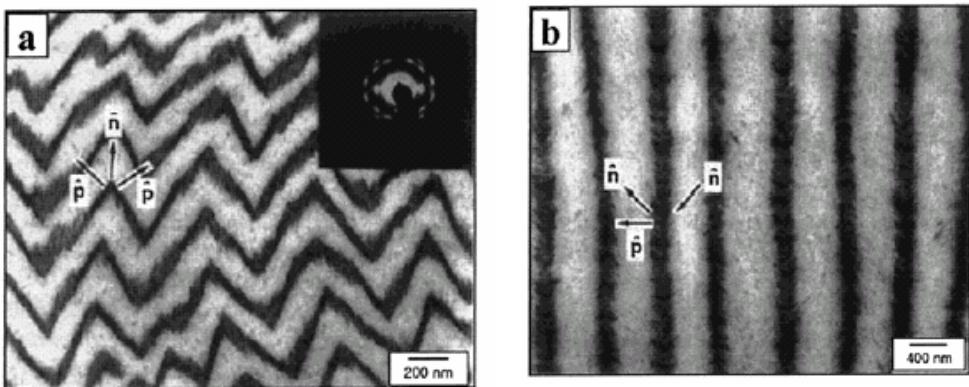


圖 1-13

TEM images for (a) zigzag lamellar morphology of rod-coil copolymer with  $f_{\text{rod}} = 0.90$  and (b) arrowhead morphology of rod-coil copolymer with  $f_{\text{rod}} = 0.98$ .

Jenekhe 發表以 polyphenylquinoline 為硬段，polystyrene 為軟段的具有自身組織性的軟段硬段雙塊式高分子。其合成方式是以接在 polystyrene 的 ketone methylene 末端基與 5-acetal-2-amino benzophenone 進行縮合反應而得。【22】【23】

Scheme B



Jenekhe 所做出來的軟段硬段雙塊式高分子，所自身組織的排列非常的規則，所堆疊成的型態有中空球狀 (hollow sphere)、層狀 (lamellar)、

中空柱狀（hollow cylinder）和囊泡（vesicle）。這些自身組織形狀的不同取決於溶劑的種類與溶劑乾燥的速度。（圖 1-14）

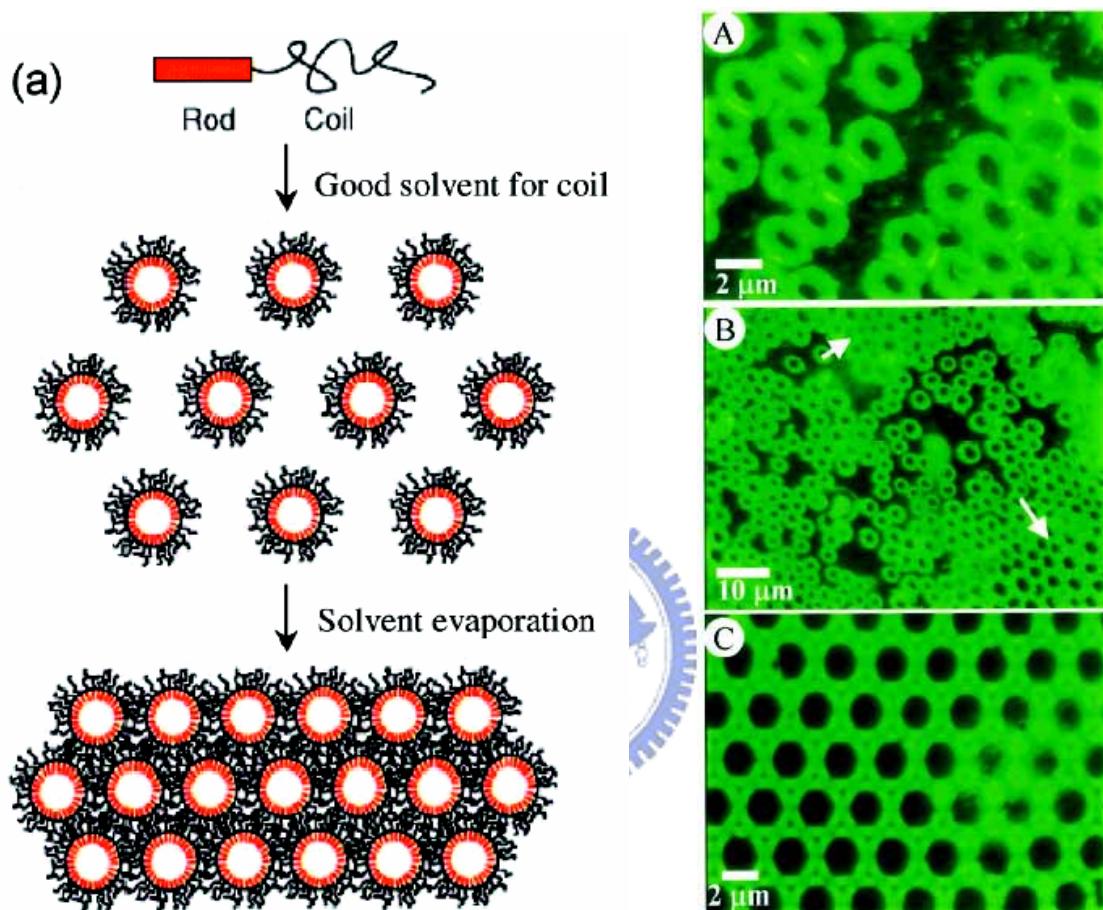


圖 1-14

(a) Schematic representation of hierarchical self-organization into ordered microporous structure. (b) Fluorescence photomicrographs of solution-cast micellar films of  $\text{PPQ}_{10}\text{PS}_{300}$  obtained by ambient air drying of different diblock solution concentrations in CS<sub>2</sub>: (A) 0.005 weight %, (B) 0.01 weight %, and (C) 0.5 weight %. Arrows in (B) indicate regions of self-ordering.

### §軟段硬段塊式寡分子（Rod-coil block oligomer）

Stupp 所發表的是含有液晶基為硬段，軟段為單一分佈（monodisperse）的 polyisoprene，這種軟段硬段塊式寡分子（Rod-coil

block oligomer)，硬段的長度為 6nm，藉由軟段的不同長短來調整硬段的體積分率 ( $f_{\text{rod}}$ )，硬段的體積分率 ( $f_{\text{rod}}$ ) 的範圍調控在 0.19–0.36；由於不同的硬段的體積分率 ( $f_{\text{rod}}$ ) 會造成不同的型態的堆疊【24】【25】【26】。(圖 1-15)

Scheme C

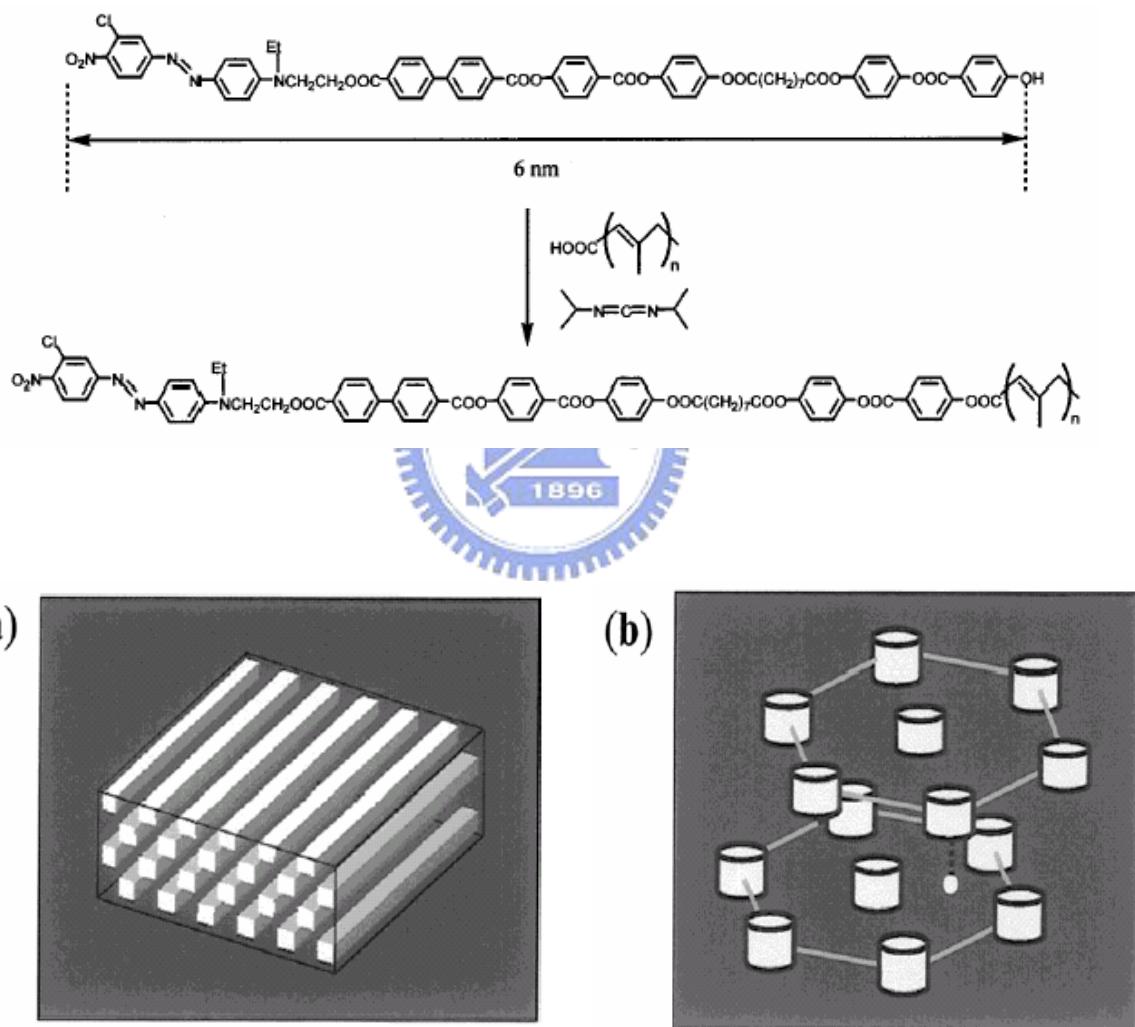


圖 1-15

Schematic diagrams of (a) strip morphology of rod-coil copolymer with  $f_{\text{rod}}= 0.36$  and (b) hexagonal superlattice of rod-coil copolymer with  $f_{\text{rod}}= 0.25$ .

Myongsoo Lee 也做許多硬段部分為液晶基，軟段為 poly(ethylene oxide) 的軟段硬段塊式寡分子 (Rod-coil block oligomer)。由改變不同的軟段長度，會使軟段硬段塊式寡分子自身組織，產生不同的液晶相排列【27】  
【28】【29】【30】。(圖 1-16、圖 1-17)

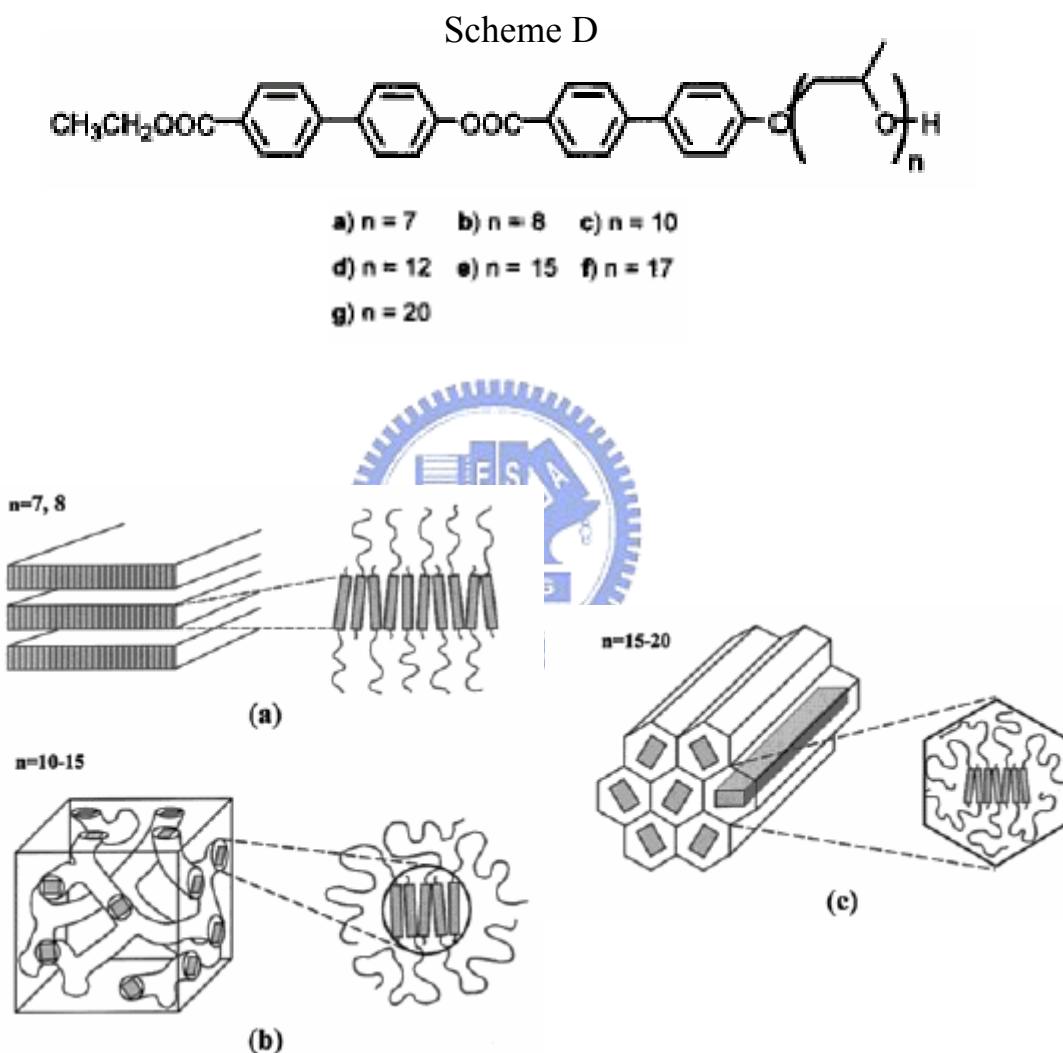
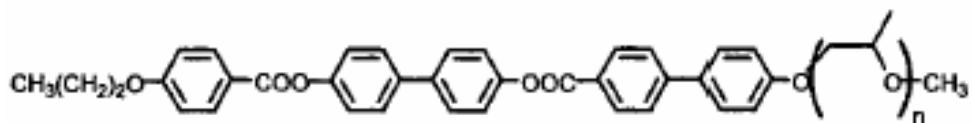
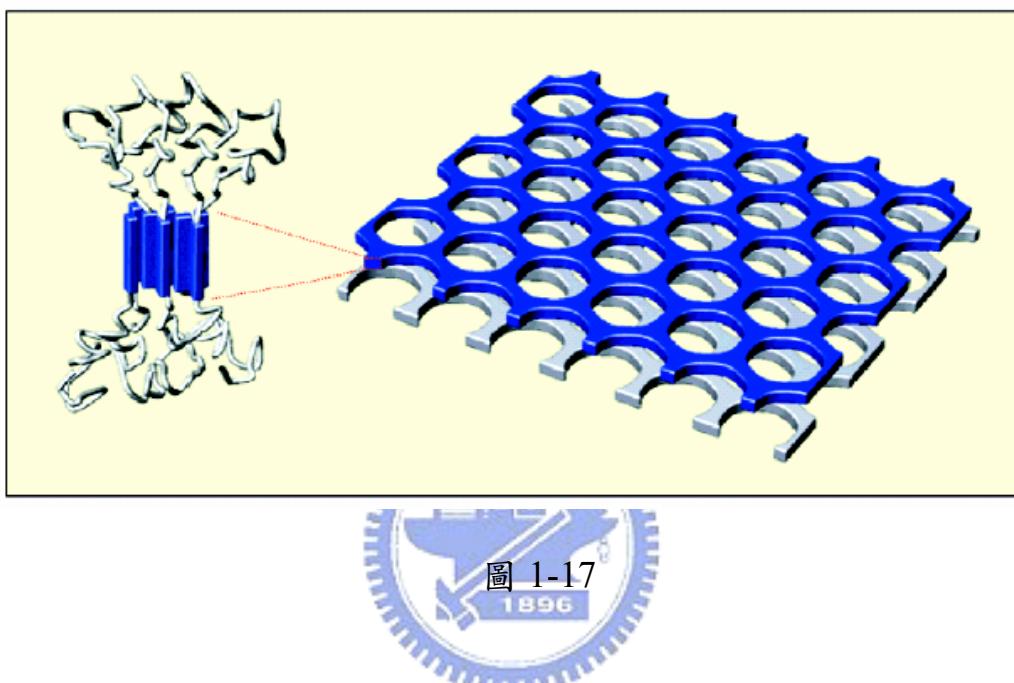


圖 1-16

Schematic representation of supramolecular structures of rod-coil molecules **10**. (a) Smectic A, (b) bicontinuous cubic, and (c) hexagonal columnar phases.



a) n = 22   b) n = 34



Schematic diagram for the honeycomb-like layer formed by the rod segments of rod-coil molecule.

### §雙軟段塊式高分子（Coil-coil block copolymer）

過去雙軟段塊式高分子（Coil-coil block copolymer），被廣泛的應用於熱塑性的彈性體或是添加劑如界面活性劑或黏度修正劑，然而，現在大家感興趣的是雙軟段塊式高分子能夠是一種自身組織（Self-assembly）的材料。

Thomas 等人發現對稱性的雙軟段塊式高分子能夠經過自身組織（Self-assembly）形成週期性的層狀結構，又由於每一層都有不同的折

射率 (refractive index)，因此具有像光子晶體(photon crystal)的性質。

Thomas 等人將 poly(styrene)-b-poly(isoprene)摻入重量上以 1:1 所混合的 poly(styrene) 和 poly(isoprene)，將之成膜後，就會形成層狀的型態 (lamellar morphology)，而且紫外光或可見光的某固定的波長完全反射出來，藉著調控 poly(styrene) 和 poly(isoprene)的比例在 0-60wt.-%，所反射出來的光波長會在 350nm-600nm。【31】【32】

Stadler 等人也用雙軟段塊式高分子來備製非中心對稱的超經結構，材料是以摻合 poly(styrene)-b-poly(butadiene)-b-poly(tert-butyl methacrylate) 以及 poly(styrene)-b-poly(tert-butyl methacrylate)，所成的層狀結構的範圍空間約在 60nm 【33】。(圖 1-18)

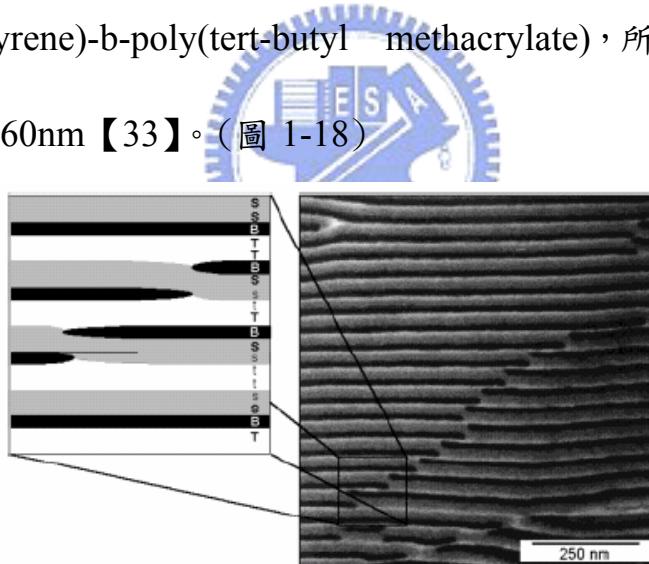


圖 1-18

75 wt.-% 的 poly(styrene)-b-poly(butadiene)-b-poly(tert-butyl methacrylate) (SBT) 三塊式高分子和 25 wt.-% 的 poly(styrene)-b-poly(tert-butyl methacrylate) 雙塊式高分子混摻以後於穿透式電子顯微鏡下之型態圖。

雙軟段塊式高分子 (Coil-coil block copolymer)，除了光學應用上的自身組織 (Self-assembly) 材料以外，另外一個重要的應用就是製造出

奈米孔洞材料。Liu 等人以 poly(tert-butyl acrylate)-b-poly(2-cinnamoylethyl methacrylate) (PtBA-b-PCEMA) 為材料，兩段軟段以適當長度的研究，PtBA 會深藏在 PCEMA 所形成的母體中自身組織成柱狀的區域 (cylindrical domain)，若將 tert-butyl 基團水解掉，則會形成奈米孔洞的薄膜，也可以藉著調整 PtBA 的長度來調整孔洞的大小約在 10-50nm 【34】。

## 1-6.研究動機

Ph. Teyssie 和 S.K. Varshney 以陰離子聚合的方式，合成出不同比例 poly(styrene)-b- poly(tert-butyl acrylate) 雙軟段塊式高分子(Coil-coil block copolymer)，當 poly(styrene)和 poly(tert-butyl acrylate)的當量比是 1:1 時，其所形成的奈米微結構為交替型的層狀排列(lamellae morphology) 【35】。(圖 1-19)

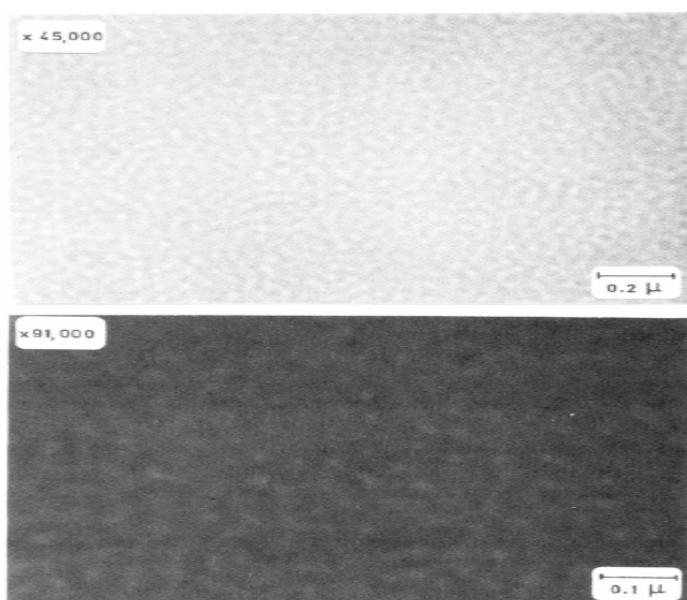


圖 1-19 PS-b-PtBuA 之 TEM 圖

Lifeng Zhang 和 Adi Eisenberg 也是利用陰離子聚合的方式，合成出不同比例 poly(styrene)-b- poly(tert-butyl acrylate) 雙軟段塊式高分子 (Coil-coil block copolymer)，並且在共聚合物之其中一段落之結構鏈以有機合成方式接上羧酸基而形成 poly(styrene)-b- poly(acrylic acid) 雙軟段塊式高分子 (Coil-coil block copolymer)，此雙軟段塊式高分子在溶液中，因為溶劑對於其中之某一段落有排斥力而互溶性差，可能以微胞之型態聚集排列，並且探討其微結構可由溶劑、雙軟段塊式高分子的初始濃度以及所添加離子 (e.g. NaCl, CaCl<sub>2</sub>, HCl, NaOH) 所控制

【36】【37】【38】。(圖 1-20) (圖 1-21) (表 1.2) (表 1.3) (表 1.4)

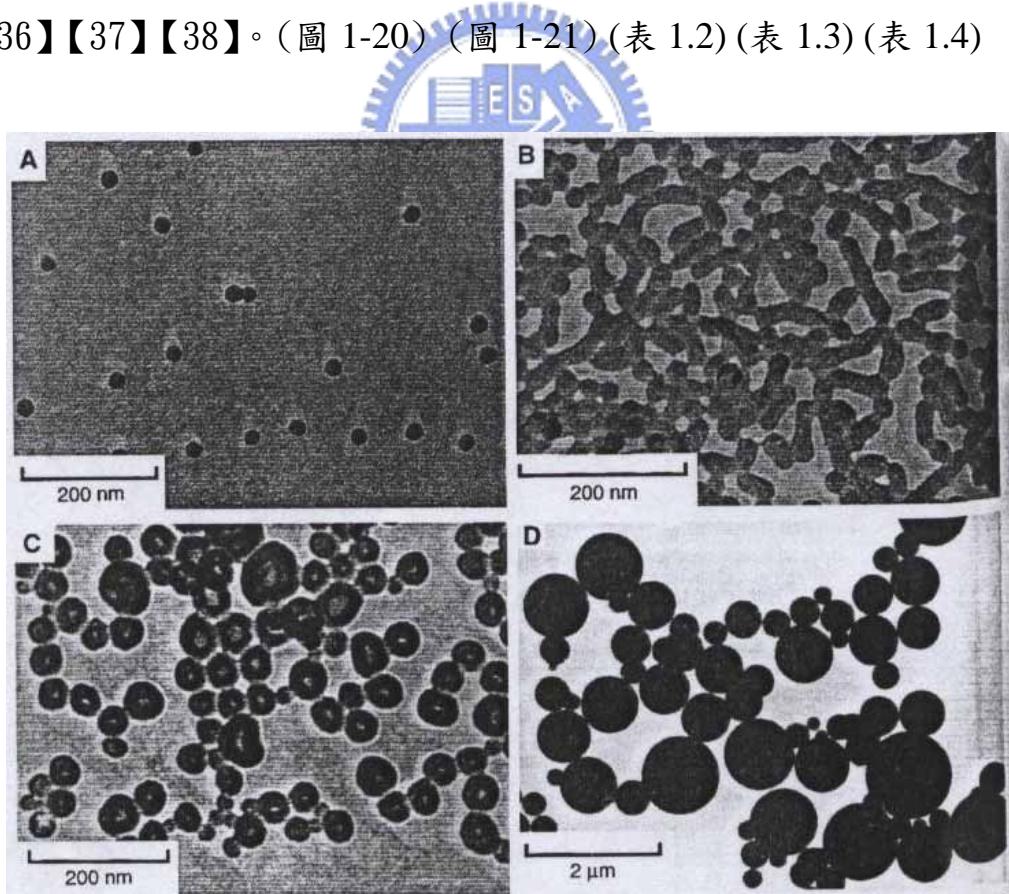


圖 1-20

Multiple morphologies of the crew cut aggregates from block copolymers of (A) 200-b-21, (B) 200-b-15, (C) 200-b-8, (D) 200-b-4.

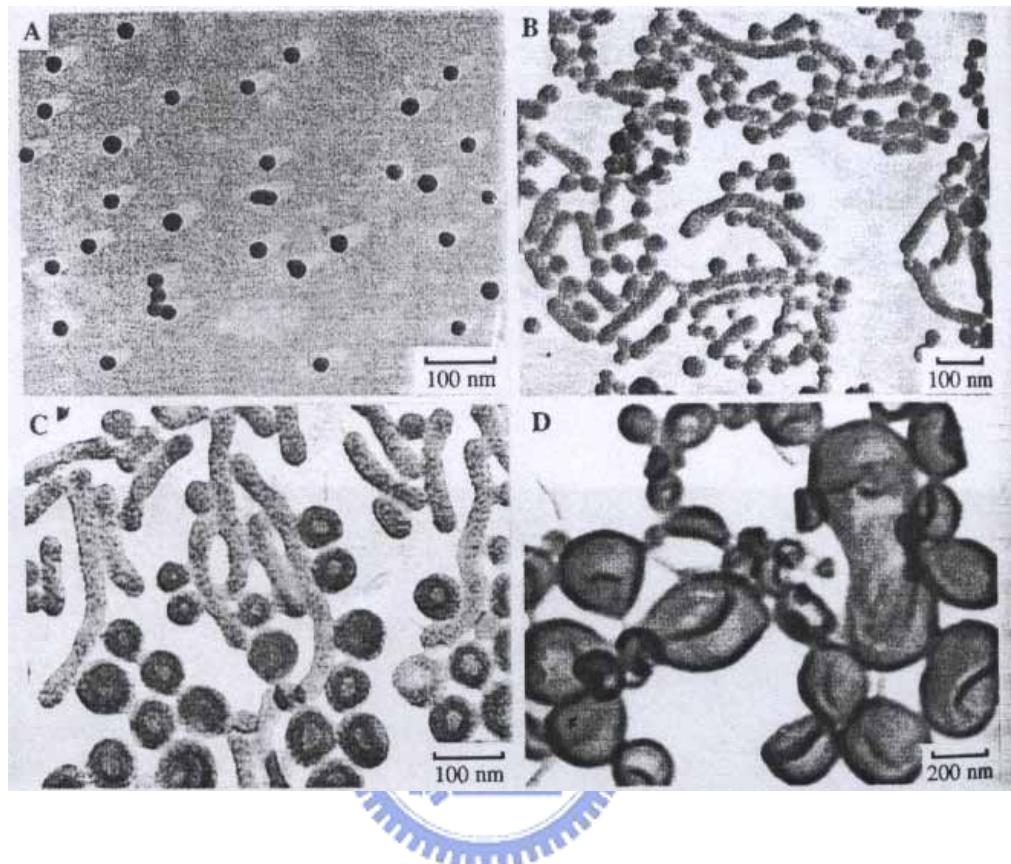


圖 1-21

Aggregates of various morphologies made from PS (410)-b-PAA (25) copolymers with different initial concentrations in DMF (A) 2.0, (B) 2.6, (C) 3.0, and (D) 4.0 wt%.

表 1.2. Aggregate morphologies of PS-b-PAA diblock copolymers in different solvents

PS-b-PAA <sup>a</sup>	PAA (mole %)	DMF $\epsilon = 38.2$ $\delta = 24.8$	THF $\epsilon = 7.5$ $\delta = 18.6$	dioxane $\epsilon = 2.2$ $\delta = 20.5$
168-b-59	26.0	sphere	sphere	sphere
490-b-87	15.1	sphere	sphere	cylinder
500-b-58	10.4	sphere	vesicle	vesicle
420-b-21	4.8	sphere	LCM	LCM

<sup>a</sup> The initial copolymer concentrations in the solutions were 2 wt %.  $\epsilon$ : dielectric constant;<sup>17</sup>  $\delta$ : solubility parameter ( $[MPa]^{1/2}$ ).<sup>18</sup>

表 1.3. Summary of effect of added salt concentration on aggregate morphology of the PS(410)-b-PAA(13) copolymer. In the table, the numbers in brackets represent the molar ratio of added salt or acid to acrylic acid repeat units.

Added salt	Dominant Morphology		
	Spheres	Vesicles	LCVs
NaCl	$< 2.3 \times 10^{-3}$ (0.80)	$2.8 \sim 4.2 \times 10^{-3}$ (1.0 ~ 1.5)	$5.6 \times 10^{-3}$ (2.0)
CaCl <sub>2</sub>	$< 8.5 \times 10^{-5}$ (0.03)	$9.0 \sim 11 \times 10^{-5}$ (0.032 ~ 0.04)	$1.3 \sim 1.7 \times 10^{-4}$ (0.045 ~ 0.06)

表 1.4. Some characteristics of the rod-like micelles and the bilayer aggregates of the block copolymers.

PS- <i>b</i> -PAA/PS	Morphology	Dimension of		$A_c$ <sup>d</sup> (nm <sup>2</sup> )
		PS core (nm) <sup>b</sup>	$S_c$ <sup>c</sup>	
200- <i>b</i> -21	spheres	26	1.41	8
200- <i>b</i> -15	rods	23	1.26	5.8
200- <i>b</i> -8	vesicles	18	0.99	4.2
200- <i>b</i> -8/38 (95 : 5) <sup>a</sup>	spheres	33	1.79	6.4
410- <i>b</i> -46	spheres	30	1.14	14
410- <i>b</i> -16	vesicles	22	0.84	6.6
410- <i>b</i> -16/180 (90 : 10)	spheres	37	1.42	12

<sup>a</sup> The numbers in the brackets indicate the ratio of the copolymer and the homopolymer(w/w).

<sup>b</sup> Average diameter of the spherical and cylindrical micelles or wall thickness of the vesicles.

<sup>c</sup> Degree of stretching of the PS blocks; for the sphere and rod, it is defined as a ratio of the radius to the end-to-end distance of the PS block in the unperturbed state; for the vesicle, half of the wall thickness is used.

<sup>d</sup> Surface area per corona chain at the core/corona interface.

自然界因不同分子間彼此的選擇性作用力而產生的分子自我辨識已廣泛地被使用在不同的科學領域中【39】【40】【41】【42】。在化學及生物科學界所接觸到的非共價鍵結中又以氫鍵最為重要，因氫鍵可導致分子間的聚集及超級複合分子(supramolecule)的形成。不同種類的超級複合分子系統中可包含數種不同分子間產生的分子辨識，此超級複合分子的形成可應用在結晶態【43】及溶液狀態【44】中。使用氫鍵以產生超級複合分子的材料，主要是經由不同分子間產生非共價鍵溶於共同溶劑中形成分子錯合物【45】(complex)，並可進一步地混合不同的質子予體與質子受體來調整錯合物的譜帶間隙(Energy gap)

【46】。

欲形成氫鍵錯合物【47】【48】，其質子受體必須為含有 proton acceptor，例如 pyridine 環的分子結構以及質子予體含有 proton donor，例如 carboxylic acid 之官能基，兩者才能形成氫鍵鍵結。(圖 1-22)

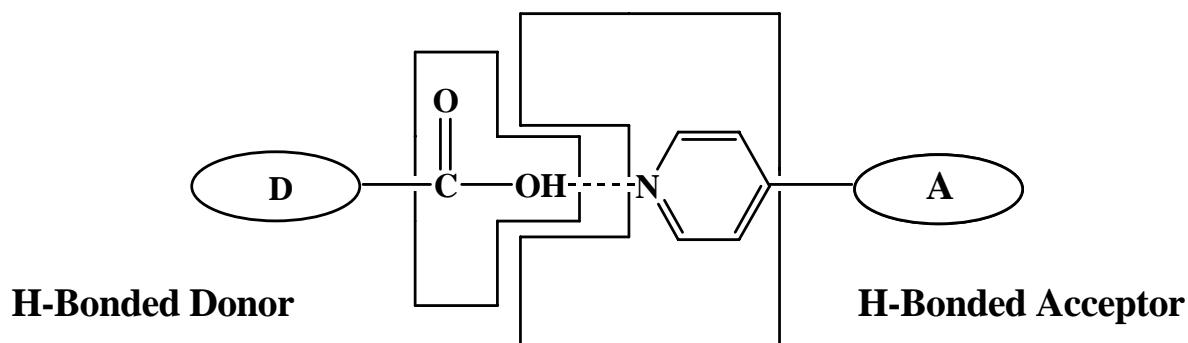


圖 1-22 氢鍵錯合物示意圖

E. L. Thomas 等人以 poly(styrene)-b-poly(methacrylic acid) (PS-*b*-PMAA) 雙軟段塊式高分子為質子予體，並且以分子結構末端接上單吡啶結構的液晶分子當作質子受體，探討分子間氫鍵對塊式高分子微結構的影響【49】。(圖 1-23) (圖 1-24)

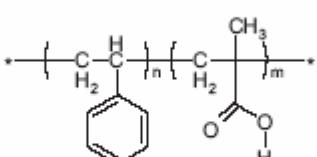
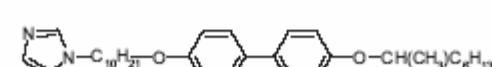
Material	Structure	MW (kg/mol)
Polymer P(S- <i>b</i> -MAA)		500-96
LC mesogen Chiral-racemic		0.504

圖 1-23

Structure and molecular weights of host polymer and hydrogen bonding mesogens.

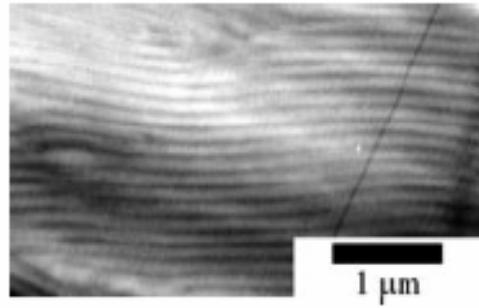
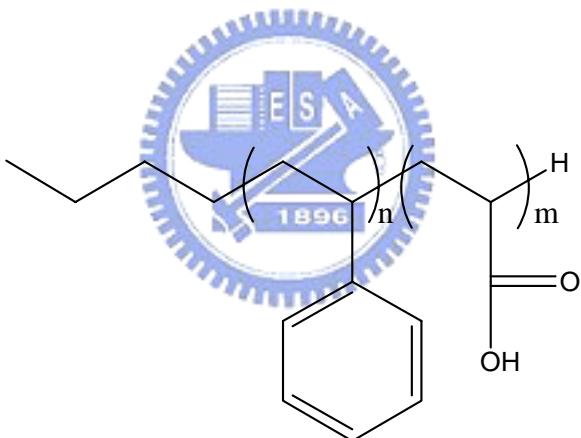


圖 1-24

Transmission electron micrograph from PS-*b*-MAA/0.6M LC. The dark areas correspond to the MAA-LC domains.

綜合以上所提，本實驗以陰離子聚合法聚合出不同比例的雙軟段塊式高分子 **PS-b-PtBuA** (polystyrene -b- poly (tert-butyl acrylate))，在前述雙軟段塊式高分子中含酯基段落之結構以去保護方式水解成羧酸基形成 **PS -b- PAA** (polystyrene -b- poly (acrylic acid)) 當作質子予體，再與不同系列的單吡啶與雙吡啶質子受體發光分子分別製備成側鏈型與交聯型氫鍵高分子錯合物，探討分子間氫鍵引力對發光體之各項的光學與微結構性質。

### Proton donor(PS-b-PAA)

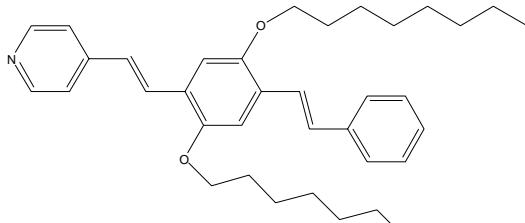


$$n = 328, \quad m = 33$$

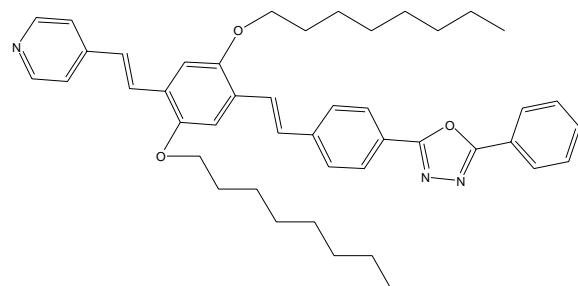
$$n = 304, \quad m = 61$$

$$n = 210, \quad m = 105$$

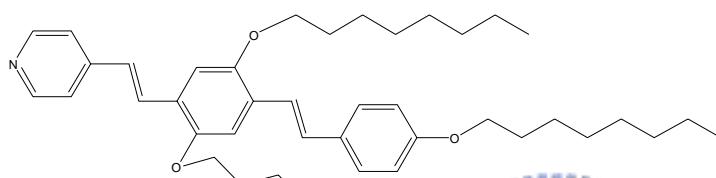
## Proton acceptor



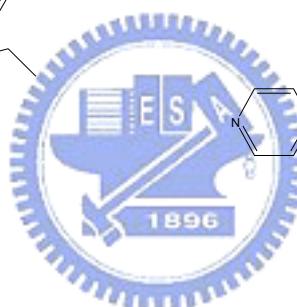
PBB-OC<sub>8</sub>



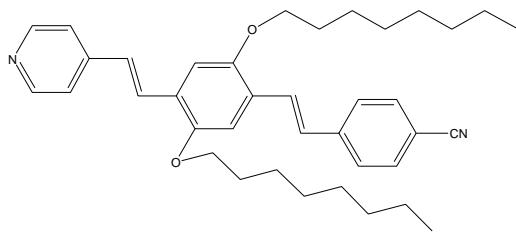
PBBOXD-OC<sub>8</sub>



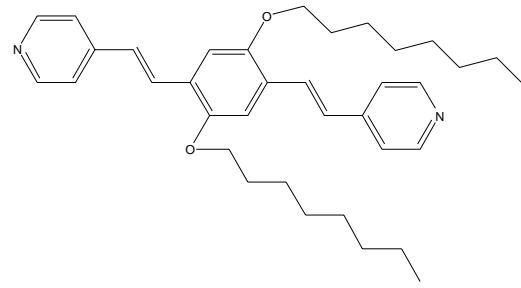
PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub>



PBT-OC<sub>8</sub>



PBBCN-OC<sub>8</sub>



PBP-OC<sub>8</sub>

## 第二章 實驗部分

### 2-1. 實驗藥品

表 2-1. 本實驗所用的化學藥品

藥品名稱	瓶裝	廠商
n-Butyllithium	2.5M	ACROS
Styrene	1L	ACROS
Tert-butyl acrylate	500ml	Lancaster
PTSA	500g	SHOWA
1-Bromoocetane	500ml	ACROS
Hydroquinone	500g	ACROS
Ethanol	4L	TEDIA
Bromine	100ml	ACROS
4-Vinylpyridine	250ml	ACROS
Palladium( II ) acetate	2g	ACROS
Tri-o-tolylphosphine	5g	TCI
Magnesium sulfate anhydrous	500g	SHOWA
Sodium hyiosulfate	500g	SHOWA

表 2-2. 所使用的溶劑種類

溶劑	包裝	廠商
Tetrahydrofuran	4L	PHARMCO
1,4-dioxane	4L	TEDIA
Methyl Alcohol	4L	TEDIA
Acetone	4L	ACROS
Triethylamine	500ml	ACROS
Toluene	4L	TEDIA
Ethyl Acetate	20L	GRAND
N-Hexane	20L	GRAND
Dichloromethane	20L	PHARMCO

無水的 THF 是以金屬鈉乾燥，煮沸蒸餾而得。

無水的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 是以 CaH<sub>2</sub> 乾燥，煮沸蒸餾而得。



## 2-2. 實驗儀器

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)。

2. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance)

型號：Varian 300 型

檢驗方法：將 Sample 溶於 d-chloform 中，利用所測得之 <sup>1</sup>H 與 <sup>13</sup>C

光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，偶合常數單

位為 Hz，並以 CDCl<sub>3</sub> 為內標(<sup>1</sup>H δ = 7.24 ppm, <sup>13</sup>C δ = 77 ppm)。s

代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, m 代表 multiplet。

3. 紫外光-可見光光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer)

型號：Perkin-Elmer Lambda 9 型。

#### 4. 融光儀 (fluorescence spectrometer)

型號：Hitachi F-4500。

#### 5. 热重量分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

型號：Du Pont TGA 2950 型。

#### 6. 示差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

型號：SEIKO SSC 5200 DSC。

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 1.5~5.0mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得之其熱焓值之大小，及相轉變時的溫度。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移（可能有結晶相-結晶相轉換），因此液晶相之確定須輔以其他儀器如偏光顯微鏡，X-射線繞射等。

#### 7. 偏光顯微鏡 (Polarized optical microscope)

型號：LEICA DMLP

偏光顯微鏡以兩片偏光片配合 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學條紋之變化。可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。兩片偏光片

(下稱為 polarizer，上稱為 analyzer)的偏光角度差通常調為  $90^\circ$ 。偏光顯微鏡之主要分析原理：在交叉偏光的兩片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗；反之，試樣若具有雙折光性，光則可通過，顯微鏡下可呈現條紋。液晶相較具有規則排列，為異向性，因此具有雙折光性。

#### 8.紅外線光譜儀(Infrared spectrrm，IR)

型號：Perkin Elmer 385 型

#### 9.凝膠滲透分析儀(Gel Permeation chromatography ，GPC)

型號：Waters

GPC 501 儀器以 THF 為沖堤劑，以 polystyrene 為標準物。

#### 10.旋轉塗佈儀(Spin coater)

型號：PSC-020624

#### 11.超音波震盪儀(Ultra sonic)

型號：Branson

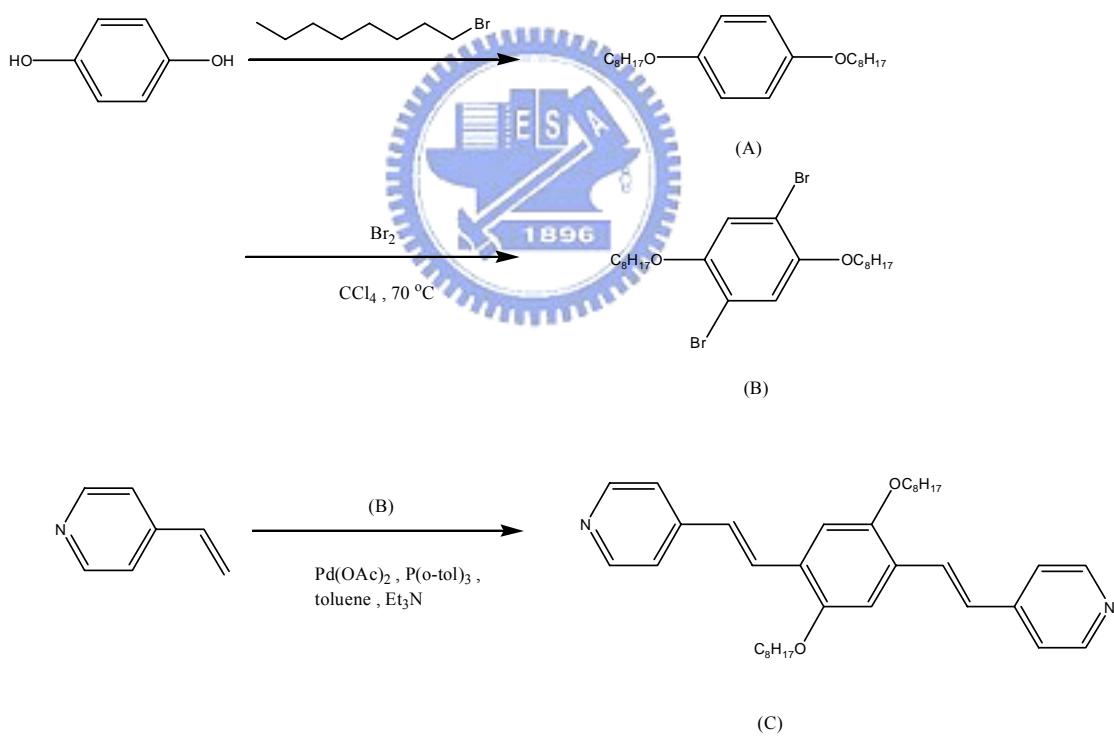
#### 12.原子力顯微鏡(AFM)

型號：SPM3100 AFM

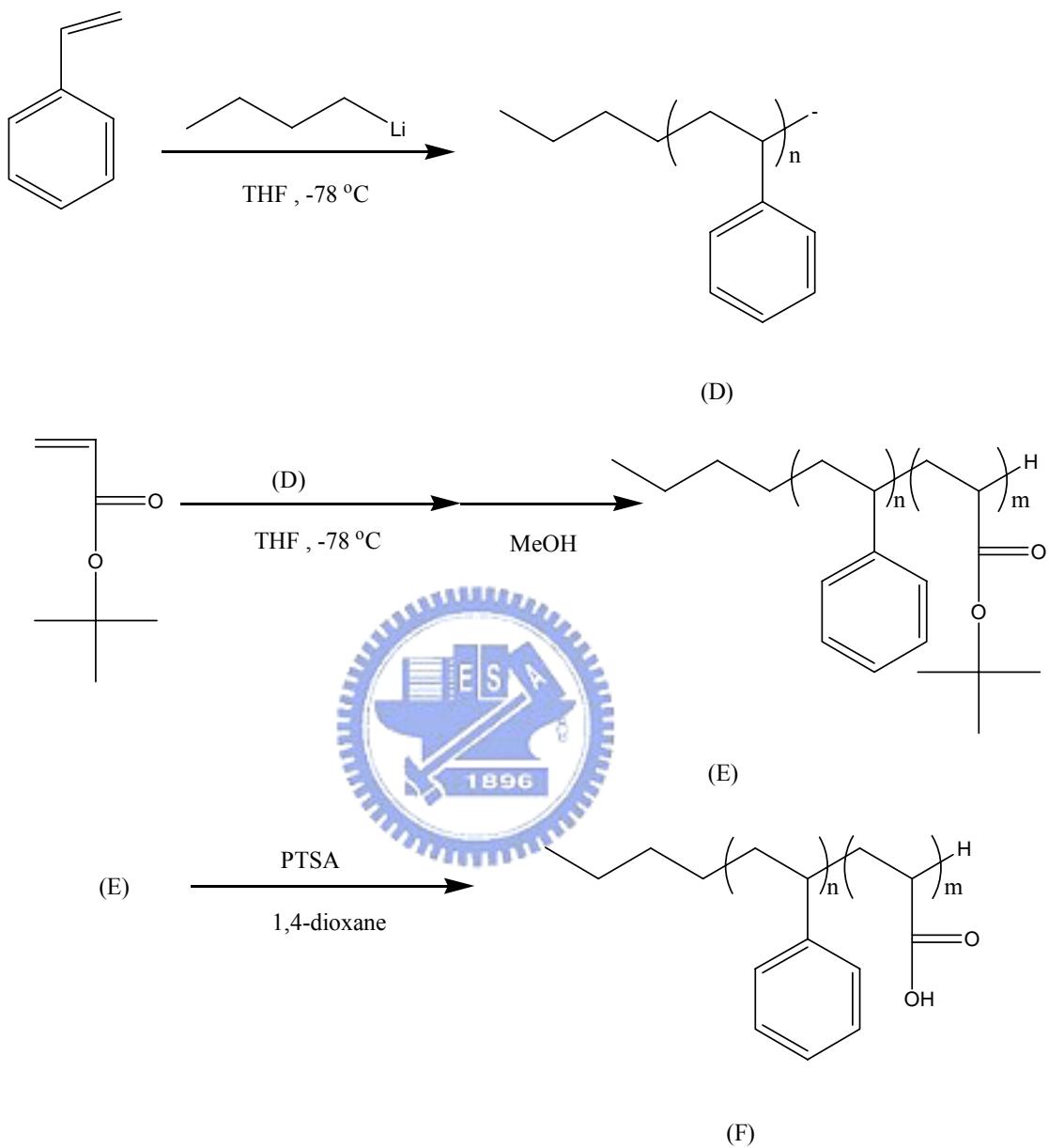
原子力顯微鏡(atomic force microscopy, AFM)又稱為掃描探針顯微鏡(scanning probe microscopy, SPM)，其乃利用探針與試片間相互作用力之變化來得知試片表面的起伏資料。當探針逐漸接近欲測試

片時，首先產生吸引力。當探針更接近試片時，吸引力將轉變為排斥力，此斥力乃由於探針針尖原子電子雲與試片表面原子電子雲相互排斥所致。目前市面上有三種基本形式之 AFM，分別為 Contact mode 、 Noncontact mode 及 Tapping mode 。

### 2-3. 合成流程



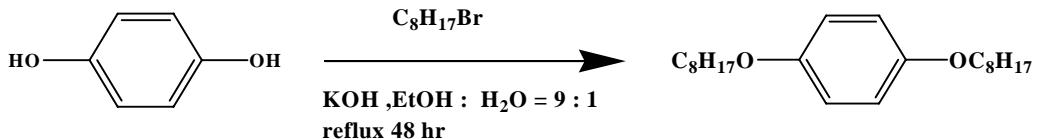
流程一



## 流程二

## 2-4.合成步驟

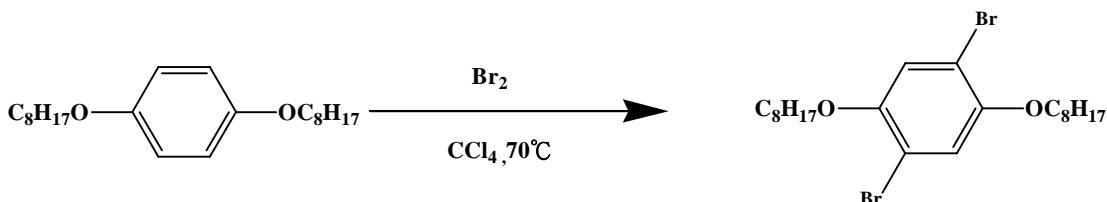
### 1,4-Bi-octyloxybenzene , ( A )



取 **Hydroquinoline**(22.80g , 0.207mole)和 **1-Bromoocane**(100.00g , 0.518mole)置於 1000ml 圓底瓶中並加入磁石攪拌子攪拌，並加入675ml 乙醇和 75ml 水，加熱到 80 °C 反應迴流 48 小時，用真空旋轉濃縮機抽去液體，用去離子水和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取，取有機層並加入硫酸鎂去水，抽氣過濾除掉硫酸鎂，濃縮後用 toluene 再結晶，抽氣過濾時，固體再用 Hexane 沖洗，洗到晶體變純白色為止，得白色晶體 24.25 g，產率 35%，光譜數據如下：

$^1\text{H-NMR}$ (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.88(t, 6H, - $\text{CH}_3$ ) , 1.28-1.43(m, 20H, -( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>-), 1.70-1.79(m, 4H, - $\text{CH}_2$ -) , 3.89(t, 4H, - $\text{OCH}_2$ - , J=6.6Hz) , 6.81(s , 4H , - $\text{C}_6\text{H}_4$ -)。

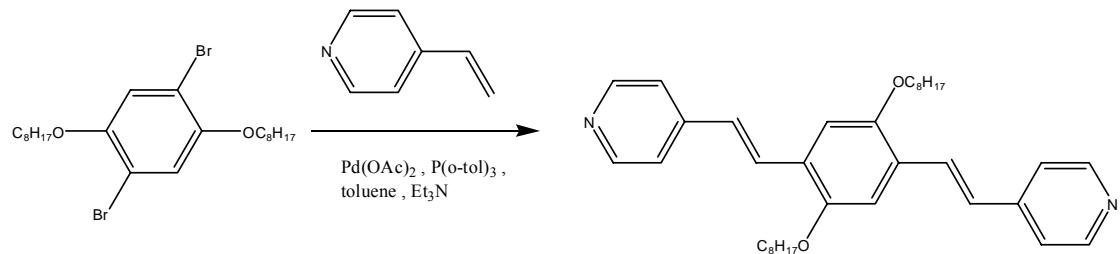
### 1,4-Dibromo-2,5-bi-octyloxybenzene , ( B )



將化合物 **1,4-Bi-octyloxybenzene** (30.78 g, 92.01 mmol)先溶於 50 ml 之  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中，等待其完全溶解後，用量筒秤取  $\text{Br}_2$  (9.68 ml, 193.21 mmol)，再用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  沖洗  $\text{Br}_2$ ，倒入分液漏斗中，慢慢滴入，在  $70^\circ\text{C}$  下攪拌 overnight，反應濃縮後，用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  及飽和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  萃取，取有機層並加入硫酸鎂，濃縮後以 hexane 再結晶，得白色固體 39.26 g，產率 86.01 %，光譜數據如下：

$^1\text{H-NMR}(\text{ppm}, \text{CDCl}_3)$ : 0.90(t, 6H, - $\text{CH}_3$ ) , 1.30-1.47(m, 20H, -( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>-), 1.77-1.82(m, 4H, - $\text{CH}_2$ -), 3.94(t, 4H, - $\text{OCH}_2$ -,  $J=6.6\text{Hz}$ ) , 7.08(s, 2H, - $\text{C}_6\text{H}_4$ -)。

**trans,trans-2,5-dioctyloxy-1,4-bis(2-[4]pyridyl-ethenyl) benzene** , (C)  
(PBP-OC<sub>8</sub>)



取(B)(5.0 克, 15 毫莫耳)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0.43 克, 1.9 毫莫耳)、 $\text{P}(o\text{-tol})_3$  (0.59 克, 1.9 毫莫耳) 共置於高壓管中，加入 Toluene (10 毫升) 和  $\text{Et}_3\text{N}$  (37 毫升)，通氮氣約 5 分鐘，再加入 4-Vinylpyridine (7.98 毫升, 75 毫莫耳)，迅速將蓋子旋緊，升溫至  $120^\circ\text{C}$  反應 48 小時，回到室溫後，

先將溶液抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以 1:1 的二氯甲烷和正己烷作管柱層析分離得黃色固體 (1.6 克，2.95 毫莫耳)，產率 20%。

$^1\text{H-NMR}$ (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 0.88(t, 6H, - $\text{CH}_3$ ) , 1.26-1.62(m, 20H, -( $\text{CH}_2$ )<sub>5</sub>-) , 1.80-1.92(m, 4H, - $\text{CH}_2$ -) , 4.07(t, 6H, - $\text{OCH}_2$ -,  $J=6.6\text{Hz}$ ) , 7.10(d, 2H,  $\text{CH}=$ ,  $J=16.0\text{Hz}$ ) , 7.13(s, 2H, - $\text{C}_6\text{H}_2$ -) , 7.43(d, 4H, pyridyl-H,  $J=5.7\text{Hz}$ ) , 7.79(d, 4H,  $\text{CH}=$ ,  $J=16.5\text{Hz}$ ) , 8.58(d, 4H, pyridyl-H,  $J=5.1\text{Hz}$ ) 。

$^1\text{C-NMR}$ (ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 14.08, 22.65, 26.27, 29.29, 29.38, 29.41, 31.80, 69.52, 110.99, 120.82, 126.65, 126.72, 127.86, 145.08, 150.17。

Element analysis : Calculated : C = 79.96 , H = 8.95 , N = 5.18 。

Found : C = 79.27 , H = 8.67 , N = 5.16 。

## Diblock copolymer( PS<sub>328</sub>-b-PtBuA<sub>33</sub>)合成(E)

單體以 n-BuLi 為起始劑進行陰離子聚合反應。先將 THF 50ml 加入在附有一個雙向閥的反應瓶中，將其降至低溫攪拌 30 分鐘之後，將 n-BuLi(0.256ml,0.64mmole)加入反應瓶中低溫攪拌 30 分鐘，然後把 styrene(12ml,102.4mmole)加入反應瓶中，反應完全後將 tert-butyl acrylate(1.5ml,10.24mmole)加入反應瓶中，反應完全後將 MeOH 加入反應瓶中終止反應，於強烈攪拌下將反應瓶中的溶液以滴管逐滴滴入適量的甲醇中再沉澱，以抽氣過濾取其固體，再以適量 THF 溶解再以相同方法做再沉澱二次，最後所得的沈澱物於 40°C 下在真空烘箱中抽乾 24 小時。得白色固體 PS<sub>328</sub>-b-PtBuA<sub>33</sub>，產率約為 87%。同理 PS<sub>304</sub>-b-PtBuA<sub>61</sub> 和 PS<sub>210</sub>-b-PtBuA<sub>105</sub> 也是用同樣的處理方法。

<sup>1</sup>H-NMR(ppm, d-pyridine) : 1.58(s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) , 6.78-6.88(broad, aromatic H)。

## Diblock copolymer(PS<sub>328</sub>-b-PtBuA<sub>33</sub>)的水解(F)

取 Diblock copolymer(PS<sub>328</sub>-b-PtBuA<sub>33</sub>) (1 克, 0.025 莫耳)和 PTSA (0.06 克, 0.25 毫莫耳)於雙頸瓶，打入溶劑 1,4-Dioxane(20ml)後，加熱至 105°C 回流反應 overnight，於強烈攪拌下將反應瓶中的溶液以滴管逐滴滴入適量的甲醇中再沉澱，以抽氣過濾取其固體，再以適量

THF 溶解再以相同方法做再沉澱二次，最後所得的沈澱物於 40°C 下在真空烘箱中抽乾 24 小時。得白色固體 PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>，產率約為 80%。同理 PS<sub>304</sub>-b-PAA<sub>61</sub> 和 PS<sub>210</sub>-b-PAA<sub>105</sub> 也是用同樣的處理方法。  
<sup>1</sup>H-NMR(ppm, d-pyridine) : 6.77-6.92(broad, aromatic H)。

#### 單體的純化：

##### 1. Styrene:

將 styrene 與 CaH<sub>2</sub> 在氮氣下攪拌 overnight 後，利用減壓蒸餾方式把純 styrene 蒸餾出來。

##### 2. tert-butyl acrylate:

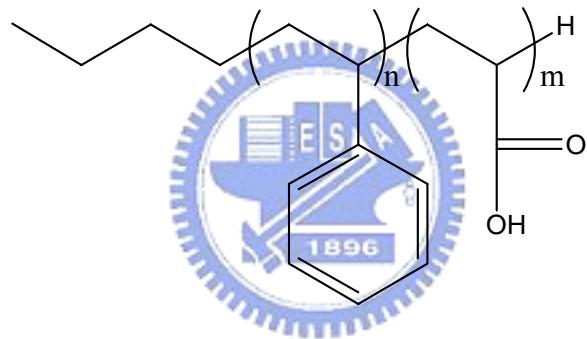
將 tert-butyl acrylate 與 CaH<sub>2</sub> 在氮氣下攪拌 overnight 後，利用減壓蒸餾方式把純 tert-butyl acrylate 蒸餾出來。

## 2-5. 氢鍵錯合物實驗

實驗主要以所合成出的雙軟段塊式高分子搭配以下 6 種質子受體，形成氫鍵錯合物。

### Proton Donor

雙軟段塊式高分子系列：

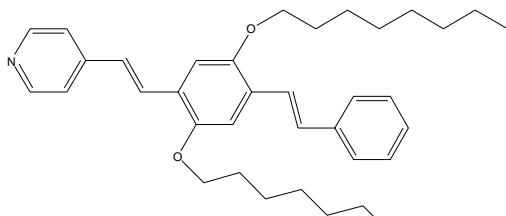


$$n : m = 10:1; \quad n=328, \quad m=33$$

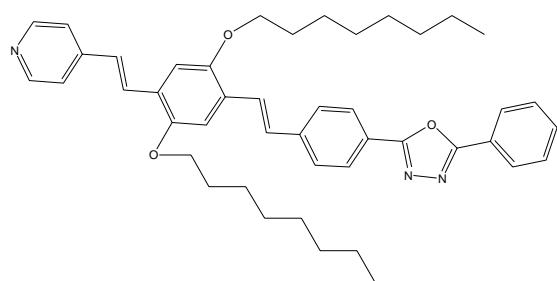
$$n : m = 5:1; \quad n=304, \quad m=61$$

$$n : m = 2:1; \quad n=210, \quad m=105$$

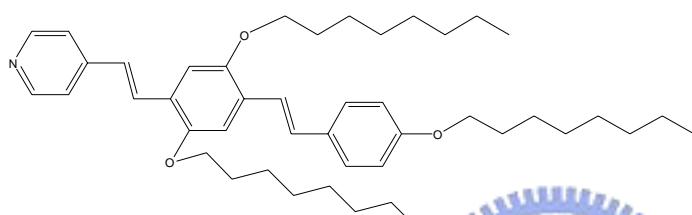
## Proton Acceptor



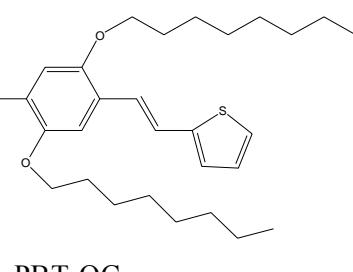
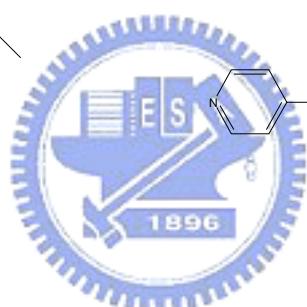
PBB-OC<sub>8</sub>



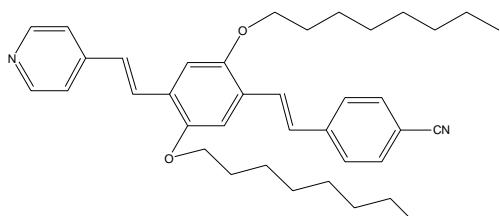
PBBOXD-OC<sub>8</sub>



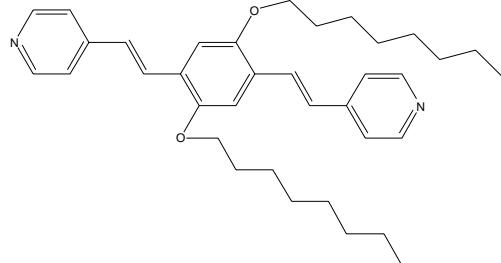
PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub>



PBT-OC<sub>8</sub>



PBBCN-OC<sub>8</sub>



PBP-OC<sub>8</sub>

# 1

取 Poly(styrene-b-acrylic acid) (**PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>**) (10 毫克，0.00026 毫莫耳)與 PBB-OC<sub>8</sub> (4.85 毫克，0.0089 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成側鏈型氫鍵錯合物。

# 2

取 Poly(styrene-b-acrylic acid) (**PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>**) (20 毫克，0.0005 毫莫耳)與 PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub> (12 毫克，0.018 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成側鏈型氫鍵錯合物。

# 3



取 Poly(styrene-b-acrylic acid) (**PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>**) (20 毫克，0.0005 毫莫耳)與 PBBCN-OC<sub>8</sub> (10.1 毫克，0.018 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成側鏈型氫鍵錯合物。

# 4

取 Poly(styrene-b-acrylic acid) (**PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>**) (20 毫克，0.0005 毫莫耳)與 PBT-OC<sub>8</sub> (9.8 毫克，0.018 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成側鏈型氫鍵錯合物。

# 5

取 Poly(styrene-b-acrylic acid) (**PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>**) (20 毫克，0.0005

毫莫耳)與 PBBOXD-OC<sub>8</sub> (12.3 毫克，0.018 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成側鏈型氫鍵錯合物。

## 6

取 Poly(styrene-b-acrylic acid) (**PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>**) (20 毫克，0.0005 毫莫耳)與 PBP-OC<sub>8</sub> (4.86 毫克，0.009 毫莫耳)以 2:1 當量共同溶在 Chlorobenzene 中，待溶液自然揮發乾後，即配成交聯型氫鍵錯合物。同理 PS<sub>5</sub>-b-PAA 和 PS<sub>2</sub>-b-PAA 也是用同樣的配製方法。

### 2-6. 螢光性質的量測



#### 2-6-1 UV-vis(abs) 和 Photoluminescence-solution 的量測

1. 用 THF 配置  $10^{-5}$ - $10^{-6}$ M 的溶液。
2. 裝到 UV cell 中放到儀器中量測 UV-vis 光譜。
3. 同濃度再放到螢光分光光譜儀中量測 Photoluminescence-solution 光譜。

#### 2-6-2 Photoluminescence-pure film 的製備與量測

1. 將樣品溶入少量的 THF 中。
2. 把清洗過的玻璃放在旋轉塗佈機上，先打開真空鈕讓玻璃吸附，按啟動鈕後開始旋轉，再調到我們想要轉速(1500rpm)。
3. 將配好的溶液滴在玻璃基板上，按啟動鈕旋轉 30 秒。

4. 將真空鈕關閉玻璃即可拿起製膜完畢。
5. 再放到螢光分光光譜儀中量測 Photoluminescence-pure film 光譜。



## 第三章 結果與討論

### 3-1 合成及結構鑑定

#### 3-1-1 合成路徑及方法

目標產物為含吡啶之不對稱三環共軛化合物(簡稱 PBB)、含雙吡啶之三環共軛化合物(簡稱 PBP)以及雙軟段塊式高分子(簡稱 PS-b-PtBuA)，合成路徑上主要可分成三大類：(1)Heck 型態偶合反應。(2)Wittig reaction。(3)Living anionic polymerization。

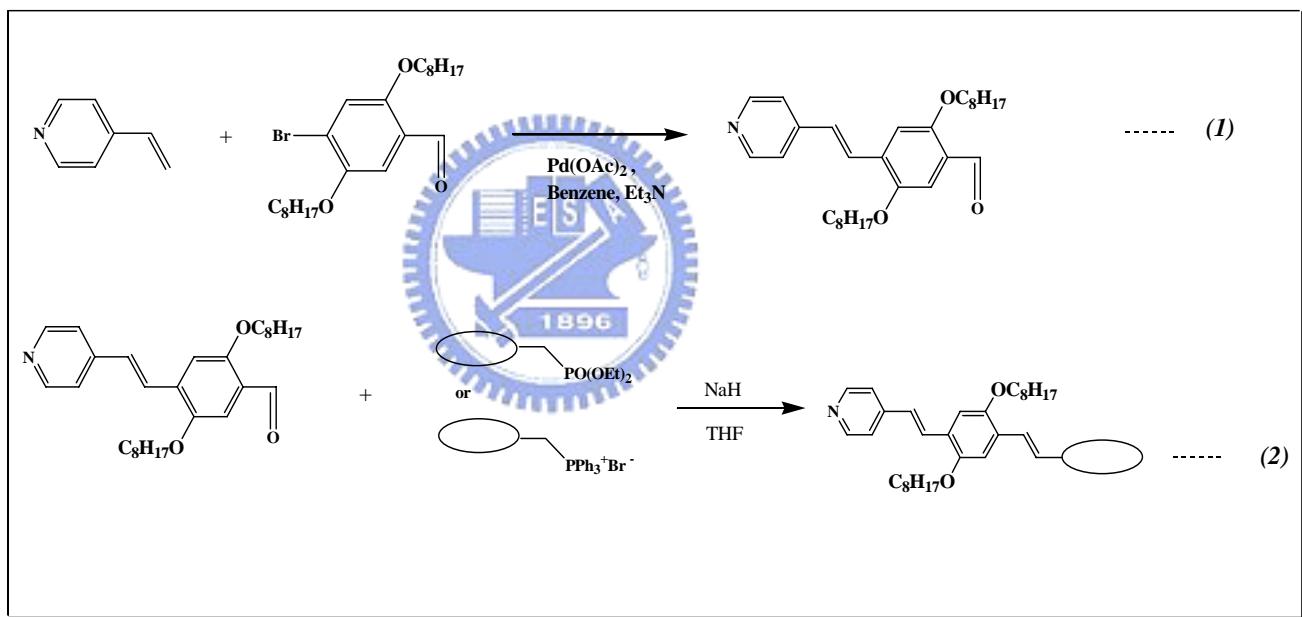


圖 3-1 含單吡啶之三共軛環的合成路徑

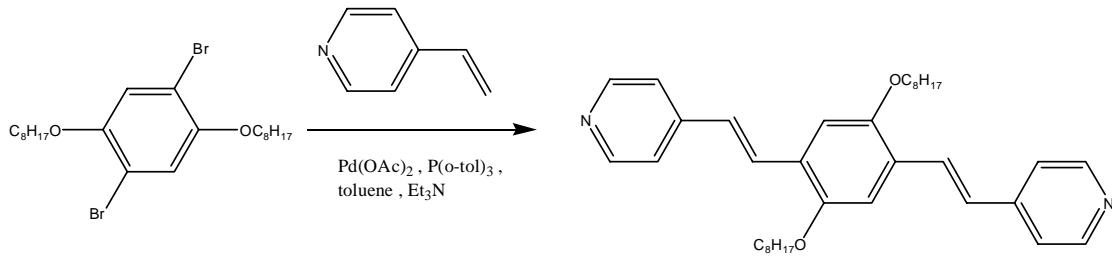


圖 3-2 含雙吡啶之三共軛環的合成路徑

(1) Heck 型態偶合反應：

Heck 偶合反應主要是將末端烯基或末端炔基與含鹵素的芳香環鍵結，生成新的碳-碳鍵【50】，如圖 3-3，主要是使用安定的 Pd(II) 化合物為催化劑前驅物，再於反應中還原成真正有催化效果的 Pd(0) 中間體 I。Heck 型態偶合反應條件較劇烈，通常都須要高溫、高壓下降低反應活化能，才可將活性較低的乙烯基插入金屬鉑(II) $\sigma$ -苯基中間體 II 中，得到含有 $\beta$ -氫原子的新的金屬鉑中間體 III，進而進行 $\beta$ -氫脫去反應；反應中所用的三乙胺除充當鹼，中和反應產生的酸(HBr)，還可能扮演 Pd(II) 還原成 Pd(0) 的角色。此偶合反應中，鹵化芳香環之鹵素種類亦關係偶合反應的快慢，即 I>Br>Cl，當欲與溴端進行偶合，則需要選用立體障礙大且配位能力大的，如 P(o-tol)3 或 PPh3，P(o-tol)3，或 PPh3 的作用在於穩定 Pd(0)，使其

轉換數(turn over number)提昇。

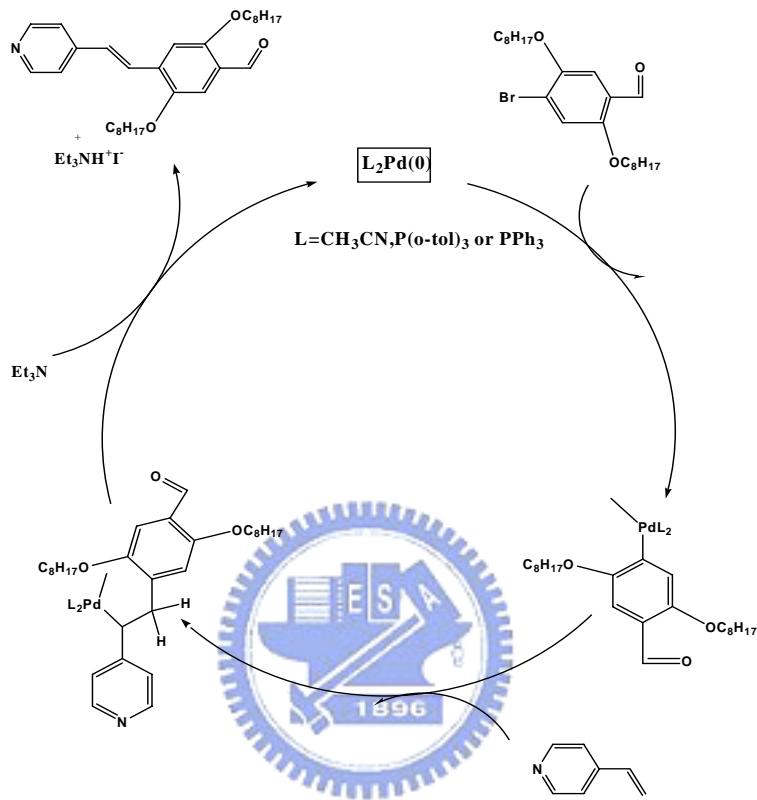


圖 3-3 生成化合物 2,5-Bi-octyloxy-4-(2-pyridin-4-yl-vinyl)benzaldehyde 之

### Heck 偶合反應

#### (2) Wittig reaction

一般實驗室中合成二芳香基乙烯衍生物單體的方法是 Wittig reaction，磷化物經鹼活化後與酮基進行親核縮合反應，其反應機構涉及一四中心(Four-centre)中間體反應，如圖 3-4 所示。所得產物包含順式與反式兩種異構物，其順式-反式比例依所使用的鹼和溶劑而不同【51】。另外 Horner 於 1959 年提出 Wittig reaction 的修正反應，後

來再由 Emmns 做更詳細的研究，稱為 Horner-Wadsworth-Emmons(HWE) reaction，其機構如圖 3-5 所示。與 Wittig 反應中帶正電的三苯基磷鹽相較之下，將 Ph 改為 OR 後，磷酸基使得陰離子中間體更不穩定，使其反應性更高，且副產物為磷酸鹽類可溶於水、純化容易。又由於反應過程中不具有四中心機構，所以產物之立體結構以反式為主。

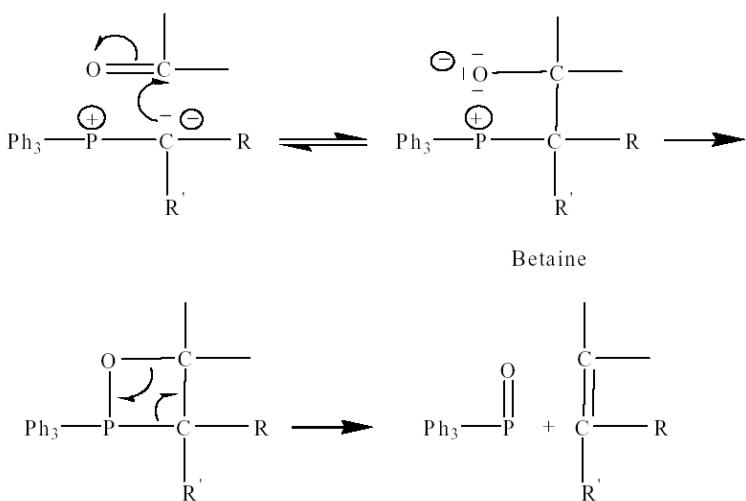


圖 3-4 Wittig 的反應機構

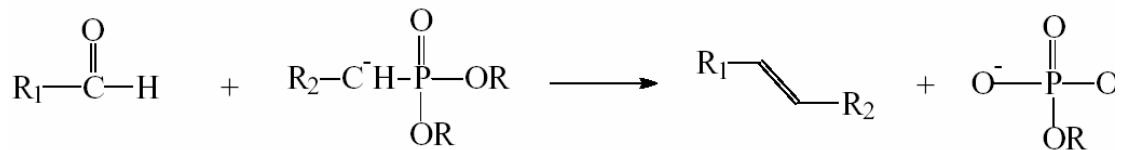


圖 3-5 HWE 反應式

### (3)Living anionic polymerization

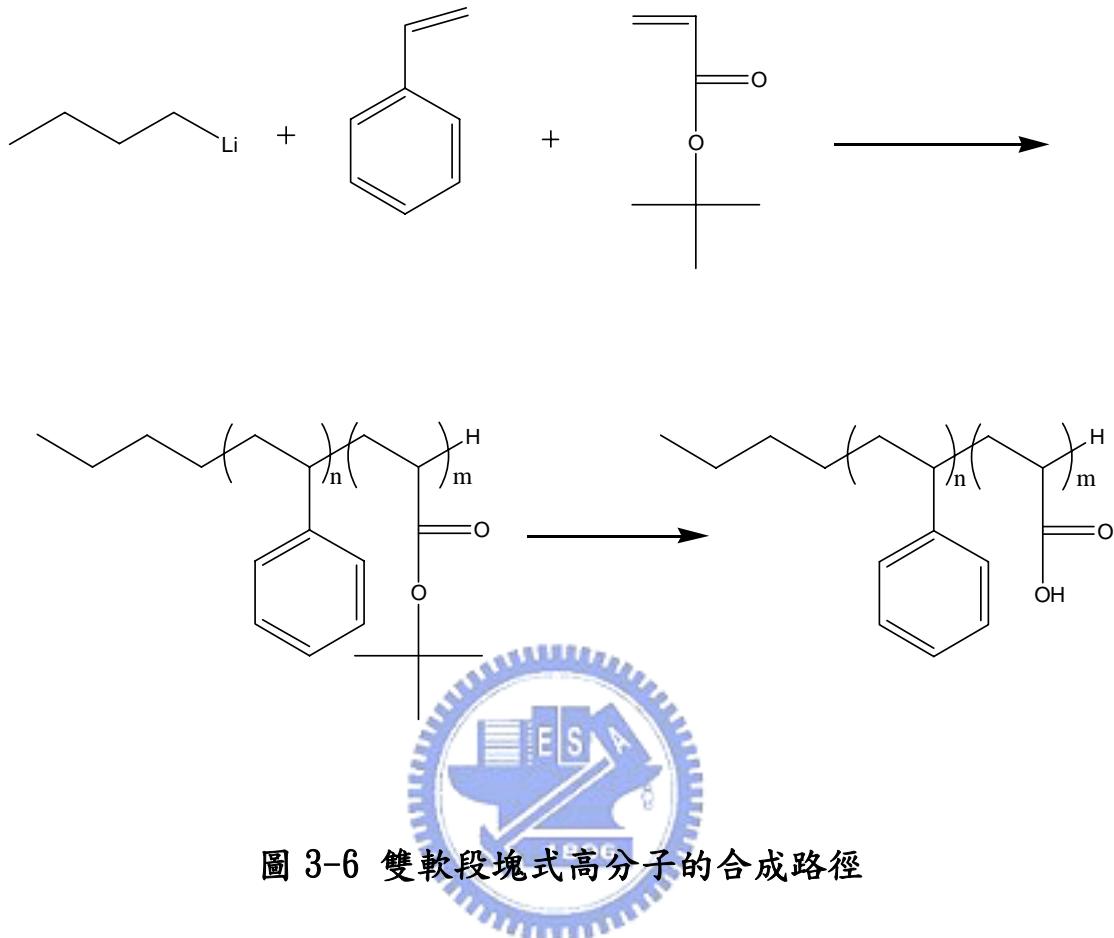


圖 3-6 雙軟段塊式高分子的合成路徑

陰離子聚合法對於高分子的分子量、分子量分布以及高分子結構可以有效的控制，但相對的其反應條件也比一般聚合反應更嚴苛，例如：要在高真真空度下反應和要極純的單體下反應。對於含有碳氫的單體例如：styrene、diene，其用陰離子聚合法所得的高分子已經能有效的控制分子量和分子量分布；但對於含有極性的單體，例如：methacrylate、acrylate，其用陰離子聚合法所得的高分子分子量和分子量分布較難控制，經由文獻報導【35】此類單體聚合需要在低溫、在極性溶劑和含有立體障礙的起始劑下反應，如圖 3-6。

本實驗以 n-BuLi 為起始劑進行陰離子聚合反應：先將 THF 加入在附有一個雙向閥的反應瓶中，將其降至低溫攪拌一段時間之後，將 n-BuLi 加入反應瓶中低溫攪拌一段時間，然後把 styrene 加入反應瓶中，反應完全後將 tert-butyl acrylate 加入反應瓶中，反應完全後將 MeOH 加入反應瓶中終止反應，將反應瓶中的溶液以滴管逐滴滴入適量的甲醇中再沉澱，以抽氣過濾取白色固體 PS-b-PtBuA，其分子量大小(Mn)和分子量分佈(PDI)由 GPC 量測，實驗結果如表 3-1。

表 3-1 一系列 PS-b-PtBuA 雙軟段塊式高分子的分子量大小和分



	Mn(g/mole)	PDI
PS <sub>328</sub> -b-PtBuA <sub>33</sub>	38464	1.28
PS <sub>304</sub> -b-PtBuA <sub>61</sub>	39468	1.33
PS <sub>210</sub> -b-PtBuA <sub>105</sub>	35465	1.38

### 3-1-2 結構鑑定

所合成之產物分別以紅外光譜(FT-IR) 以及核磁共振光譜(NMR)來鑑定其結構。

#### 核磁共振光譜(NMR)

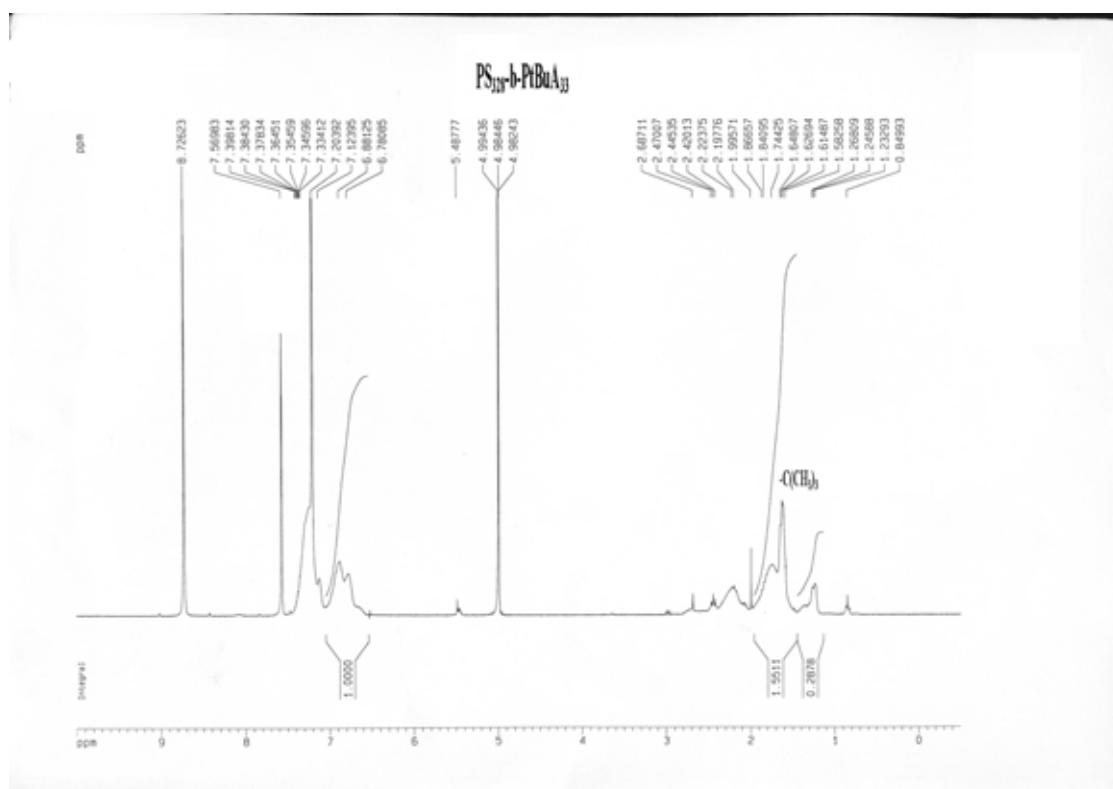


圖 3-7(a)PS<sub>328</sub>-b-PtBuA<sub>33</sub>的光譜結構

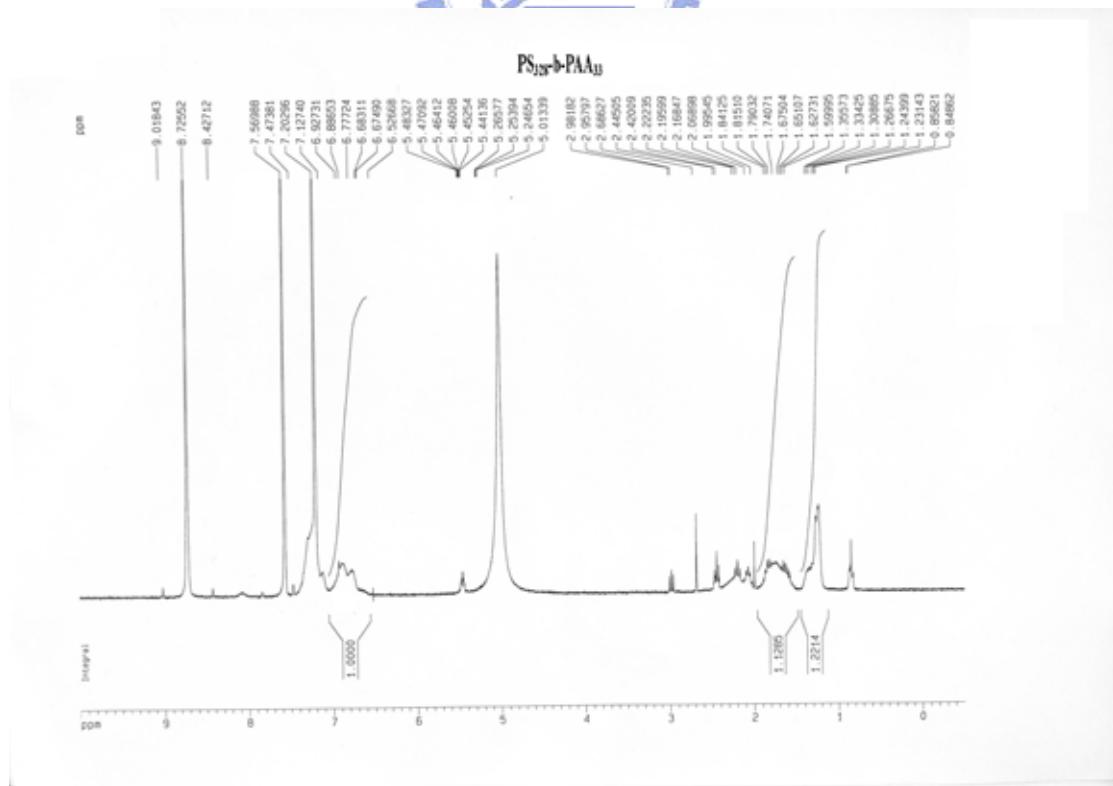


圖 3-7(b)PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>的光譜結構

以圖 3-7(a)為例，**PS<sub>328</sub>-b-PtBuA<sub>33</sub>** 的氫譜圖，在  $\delta = 1.58\text{ppm}$  為 tert-butyl group 的 proton，當經水解之後，由**PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>** 的氫譜圖得知此特性峰消失，可以用來確定反應進行完全。

### 紅外光譜(FT-IR)

\_\_\_\_\_ PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>/PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub>  
\_\_\_\_\_ PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>  
\_\_\_\_\_ PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub>

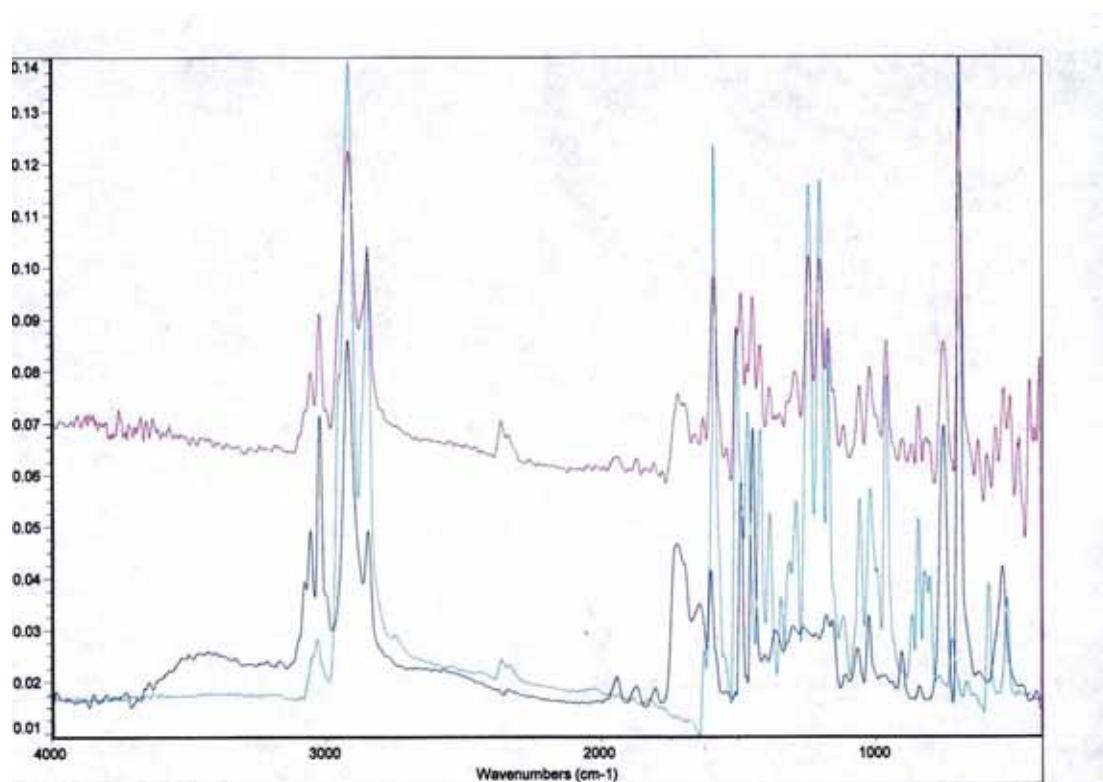


圖 3-8 PS<sub>328</sub>-b-PtBuA<sub>33</sub>、PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub> 和 PS<sub>328</sub>PAA<sub>33</sub>/PBBOC<sub>8</sub>OC<sub>8</sub> 的 FT-IR 圖譜

以圖 3-8 為例， $\text{PS}_{328}\text{-b-PtBuA}_{33}$  經水解之後，在波數為  $3400\text{cm}^{-1}$  附近為 OH 特性峰，而當  $\text{PS}_{328}\text{-b-PAA}_{33}$  和  $\text{PBBOC}_8\text{-OC}_8$  形成氫鍵錯合物之後，OH 特性峰消失，可以用來確定  $\text{PS}_{328}\text{-b-PAA}_{33}$  和  $\text{PBBOC}_8\text{-OC}_8$  有配成氫鍵錯合物，所得結果與文獻【52】相符。

### 3-2. 热性質分析

我們分別以熱重分析儀(Thermal Gravimetry Analysis，TGA)與 DSC(Differential Scanning Calorimetry)來測量雙軟段塊式高分子及其氫鍵錯合物熱裂解溫度( $T_d$ )與相轉移溫度。

#### 3-2-1. TGA 分析



**TGA** (Thermogravimetric Analyser) 可分析物質的裂解溫度。一般是以物質重量百分損失 5 % 時，視為其裂解溫度( $T_d$ )。實驗結果如圖 3-9 和表 3-2 所示：

	$\text{PS}_{328}\text{-b-PtBuA}_{33}$	$\text{PS}_{328}\text{-b-PAA}_{33}$	$\text{PS}_{304}\text{-b-PtBuA}_{61}$	$\text{PS}_{304}\text{-b-PAA}_{61}$	$\text{PS}_{210}\text{-b-PtBuA}_{105}$	$\text{PS}_{210}\text{-b-PAA}_{105}$
$T_d(\text{ }^\circ\text{C})$ (5%重量損失)	254	198	237	183	215	175

表 3-2 各材料之裂解溫度

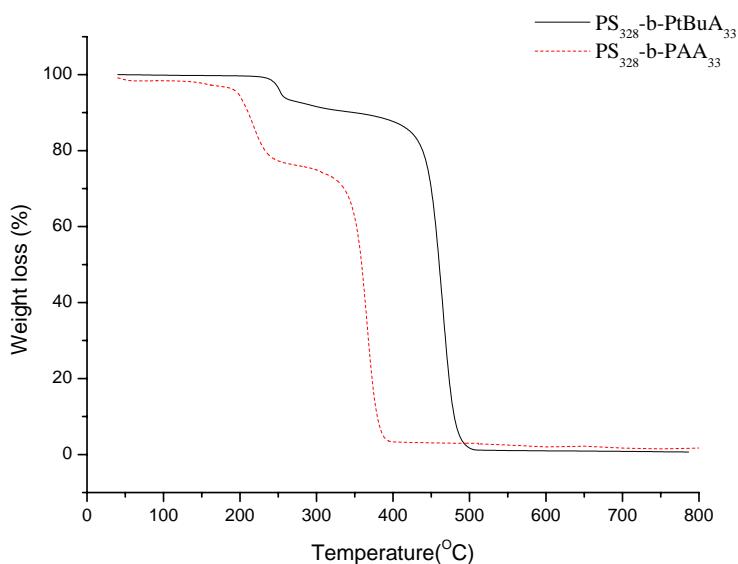


圖 3-9 PS<sub>328</sub>-b-PtBuA<sub>33</sub> 和 PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub> 的熱裂解圖

由表 3-2 得知 PS<sub>328</sub>-b-PtBuA<sub>33</sub> 、 PS<sub>304</sub>-b-PtBuA<sub>61</sub> 、 PS<sub>210</sub>-b-PtBuA<sub>105</sub> 的熱裂解溫度在 200-250°C ，而經過水解之後，其熱裂解溫度在 150-200°C ，因此得知水解之後，熱穩定性變差，所得結果與文獻【53】相符。

### 3-2-2 DSC 方析

在測量 DSC 方面，我們採用以 10 °C/min 的方式升溫及降溫以觀察雙軟段塊式高分子及其氫鍵錯合物相轉移變化，其操作目的在於紀錄樣品發生相變化時之溫度及所產生之吸熱或放熱之熱焓質變化，所得的實驗結果如圖 3-10 和表 3-3 所示：

	$\text{PS}_{328}\text{-b-PtBuA}_{33}$	$\text{PS}_{328}\text{-b-PAA}_{33}$	$\text{PS}_{304}\text{-b-PtBuA}_{61}$	$\text{PS}_{304}\text{-b-PAA}_{61}$	$\text{PS}_{210}\text{-b-PtBuA}_{105}$	$\text{PS}_{210}\text{-b-PAA}_{105}$
Tg(°C)	91.9	89.5	94.5	92.3	97.8	95.6

表 3-3 各材料之相轉移溫度

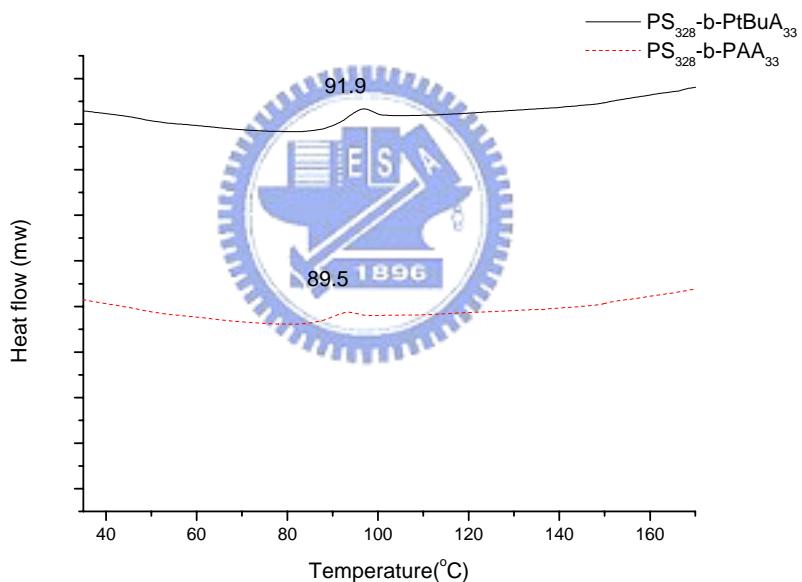


圖 3-10  $\text{PS}_{328}\text{-b-PtBuA}_{33}$  和  $\text{PS}_{328}\text{-b-PAA}_{33}$  的相轉移圖

### 3-2-3 氢鍵錯合物的相轉移

氫鍵錯合物的製備方法：

取欲搭配的質子予體(donor)和含 pyridine 的質子受體(acceptor)，

合計共約 30 毫克，放入 10ml 的樣品瓶中，加入適量的 THF 使其溶解，若不太溶可加稍微加熱，然後靜置室溫使 THF 自然揮發，最後在置於真空烘箱中抽去剩餘的液體。

配氫鍵所使用的酸(donor)：

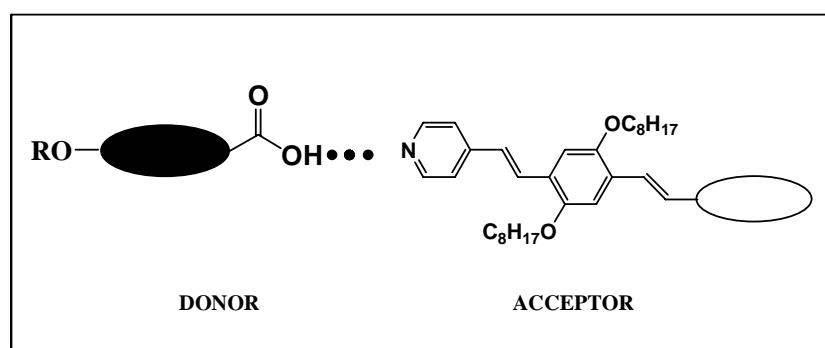
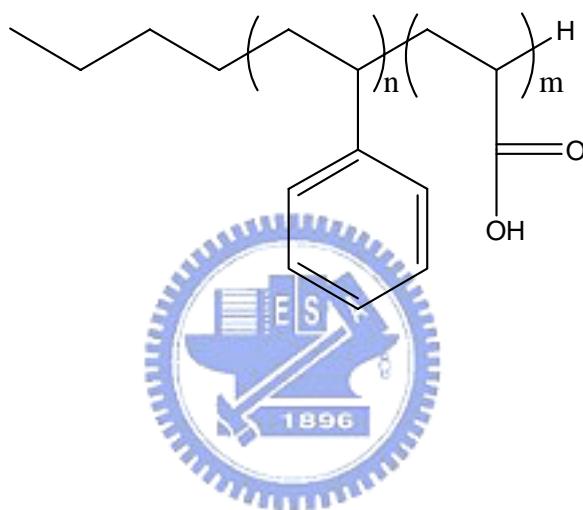


圖 3-11 氢鍵錯和物示意圖

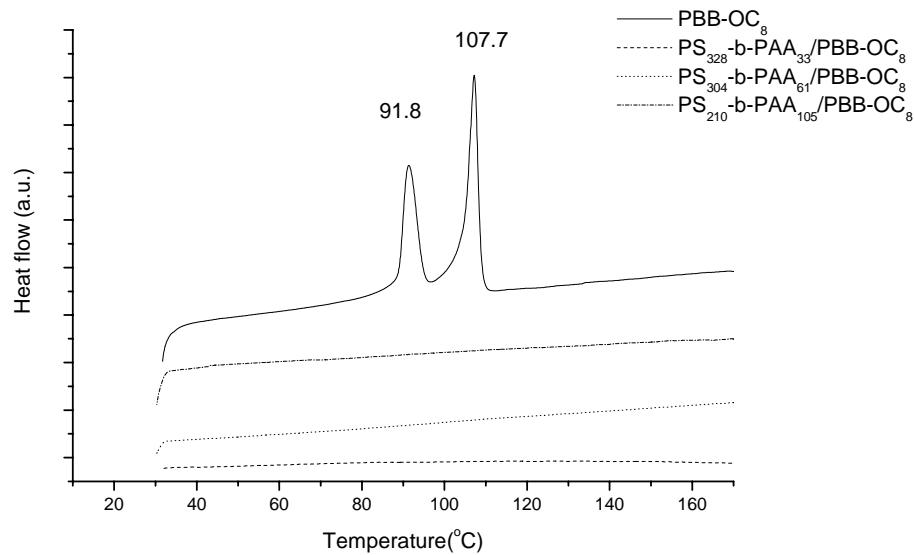


圖 3-12 PBB-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 DSC 圖

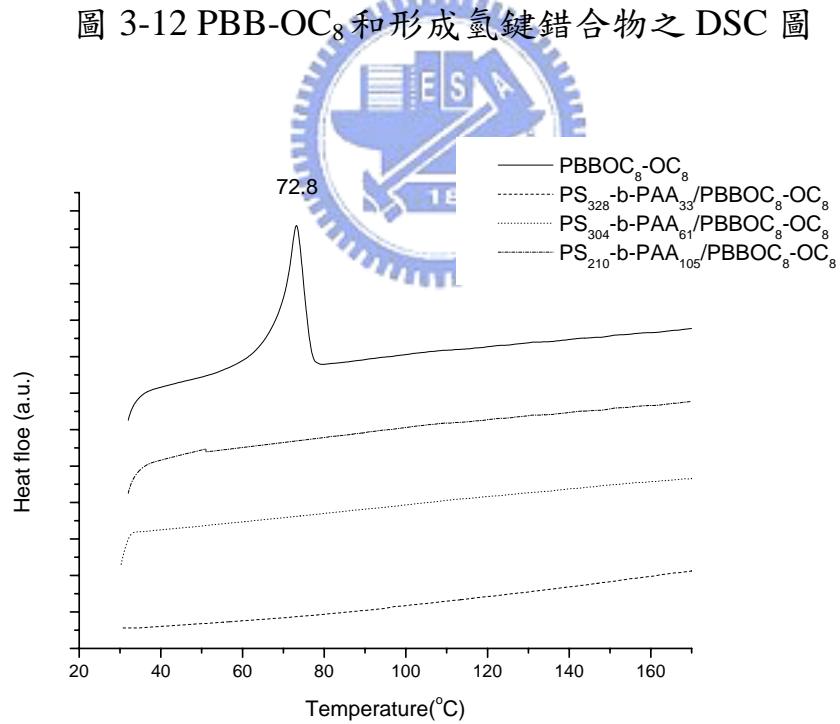


圖 3-13 PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 DSC 圖

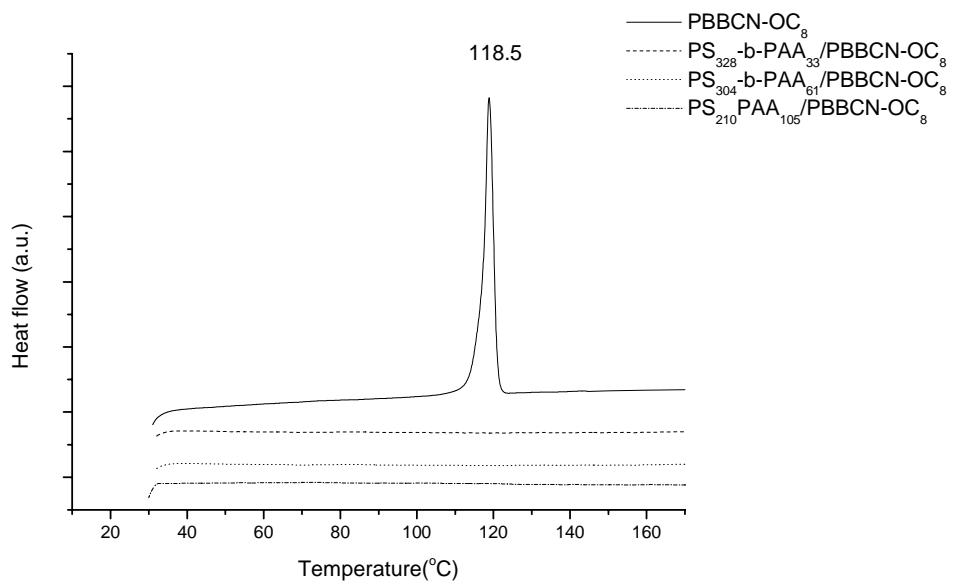


圖 3-14 PBBCN-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 DSC 圖

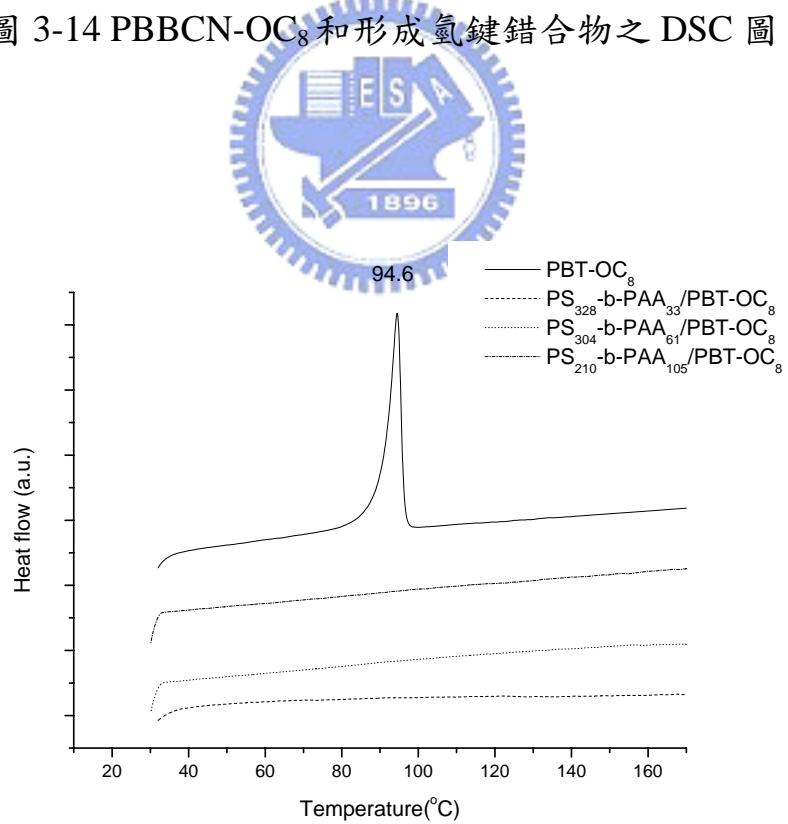


圖 3-15 PBT-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 DSC 圖

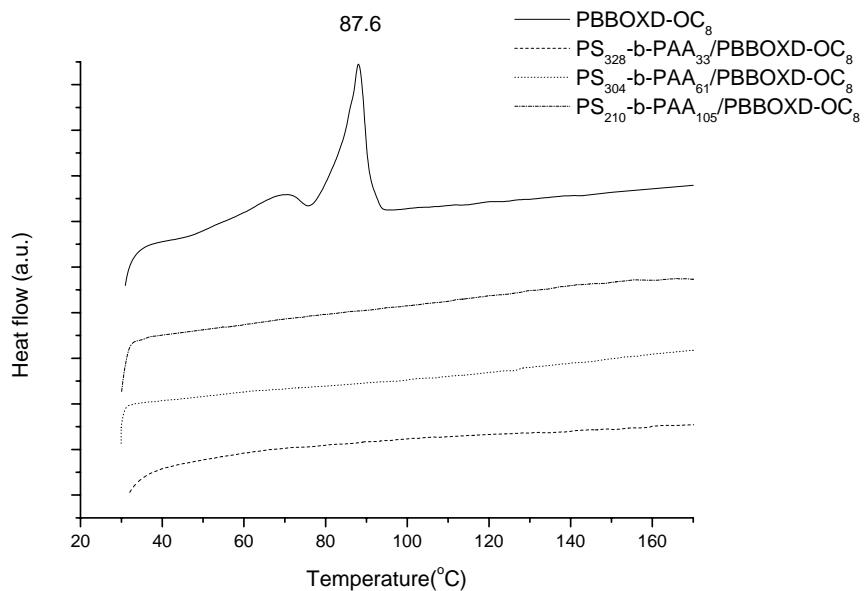


圖 3-16 PBBOXD-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 DSC 圖

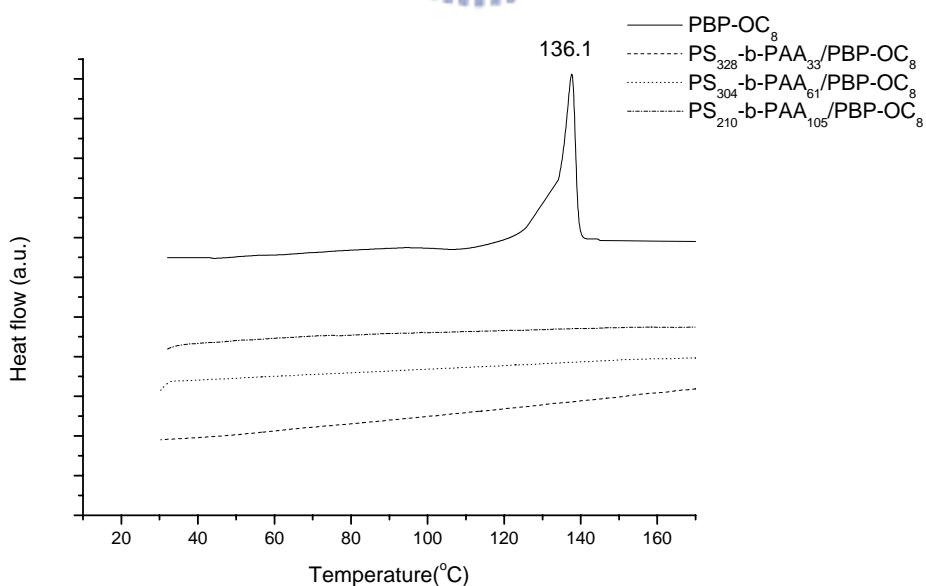


圖 3-17 PBP-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 DSC 圖

從圖 3-12 至圖 3-17 可觀察到，當形成氫鍵錯合物時，並沒有觀測到原本小分子的熔點，推測是因為雙軟段塊式高分子本身為 amorphous 態，當小分子接上高分子側鏈時，形成假性高分子仍呈 amorphous 態，由此可證明質子予體和質子受體確實形成氫鍵錯合物且沒有產生相分離，所得實驗結果與文獻【49】相符。

### 3-3 光學性質之研究

#### 3-3-1 配氫鍵錯合物的螢光性質

取少許以配好的氫鍵錯合物溶於 THF 中配成溶液後，滴在玻璃片上，使其自然揮發乾，形成薄膜，而測得 PL-film，我們可以利用公式  $\Phi_{EL}=\chi\Phi_F\eta_r\eta_e$  去量測量子產率，化合物之光致發光量子產率  $\Phi_F$  為影響其電致發光量產率  $\Phi_{EL}$  之重要因素之一，因此，我們在此量測化合物的光致發光量子產率。我們選擇了量子產率已知的 9,10-Diphenylanthracene 作為參考化合物。將待測物與 9,10-Diphenylanthracene 分別溶解於 THF 中，測量兩著之紫外線/可見光吸收光譜，並選擇兩吸收圖譜的交點，作為測量放射光譜的激發波長，收集其放射光譜，之後再分別計算 9,10-Diphenylanthracene(DPA) 以及待測物其螢光放射光譜所涵蓋的面積，並利用式二即可計算出之待測物光致發光量子產率( $\Phi_F$ )。

$$\Phi_F = \Phi_{DPA} * (I_F / I_{DPA}) * (OD_{DPA} / OD_F) \quad \text{式二}$$

$\Phi_F$  : 光致發光量子產率

I : 螢光光譜積分值

OD : 激發光之 Optical density

我們將所量測到的化合物之 PL 與  $\Phi_F$  的數據作成表 3-4(a)、(b)。

表 3-4(a)

sample	$\Phi_F^*$ (%) solution	$\Phi_F^*$ (%) film	PL&(nm) solution	PL&(nm) film
PBB-OC <sub>8</sub>	66.8	42.4	451	493
PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub>	77.9	24.2	456	498
PBBCN-OC <sub>8</sub>	72.3	32.8	464	502
PBT-OC <sub>8</sub>	64.7	15.9	460	512
PBBOXD-OC <sub>8</sub>	80.9	39.1	467	522
PBP-OC <sub>8</sub>	69.5	45.4	457	496

表 3-4(b)

sample	$\Phi_F^*$ (%) film	PL&(nm) film	$\Delta\lambda$ (nm) film
PS <sub>210</sub> -b-PAA <sub>105</sub> /PBB-OC <sub>8</sub>	4.1	591	98
PS <sub>304</sub> -b-PAA <sub>61</sub> /PBB-OC <sub>8</sub>	4.3	585	92
PS <sub>328</sub> -b-PAA <sub>33</sub> /PBB-OC <sub>8</sub>	30.4	496	3
PS <sub>210</sub> -b-PAA <sub>105</sub> /PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub>	4.3	607	109
PS <sub>304</sub> -b-PAA <sub>61</sub> /PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub>	5.0	594	96
PS <sub>328</sub> -b-PAA <sub>33</sub> /PBBOC <sub>8</sub> -OC <sub>8</sub>	15.0	503	5
PS <sub>210</sub> -b-PAA <sub>105</sub> /PBBCN-OC <sub>8</sub>	9.6	605	103

<b>PS<sub>304</sub>-b-PAA<sub>61</sub>/PBBCN-OC<sub>8</sub></b>	<b>10.6</b>	<b>595</b>	<b>93</b>
<b>PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>/PBBCN-OC<sub>8</sub></b>	<b>23.8</b>	<b>512</b>	<b>10</b>
<b>PS<sub>210</sub>-b-PAA<sub>105</sub>/PBT-OC<sub>8</sub></b>	<b>1.4</b>	<b>604</b>	<b>102</b>
<b>PS<sub>304</sub>-b-PAA<sub>61</sub>/PBT-OC<sub>8</sub></b>	<b>1.7</b>	<b>599</b>	<b>87</b>
<b>PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>/PBT-OC<sub>8</sub></b>	<b>8.8</b>	<b>566</b>	<b>54</b>
<b>PS<sub>210</sub>-b-PAA<sub>105</sub>/PBBOXD-OC<sub>8</sub></b>	<b>10.6</b>	<b>614</b>	<b>92</b>
<b>PS<sub>304</sub>-b-PAA<sub>61</sub>/PBBOXD-OC<sub>8</sub></b>	<b>12.0</b>	<b>600</b>	<b>78</b>
<b>PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>/PBBOXD-OC<sub>8</sub></b>	<b>23.6</b>	<b>578</b>	<b>56</b>
<b>PS<sub>210</sub>-b-PAA<sub>105</sub>/PBP-OC<sub>8</sub></b>	<b>11.9</b>	<b>603</b>	<b>107</b>
<b>PS<sub>304</sub>-b-PAA<sub>61</sub>/PBP-OC<sub>8</sub></b>	<b>25.9</b>	<b>590</b>	<b>94</b>
<b>PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>/PBP-OC<sub>8</sub></b>	<b>28.4</b>	<b>502</b>	<b>6</b>

\* 以 DPA (9, 10-Diphenylanthrancene) 為 reference

# 所用之溶劑為 THF

& 激發波長為 398 nm

質子受體與質子予體形成氫鍵錯合物後，會有兩種因素導致其螢光性質改變：



1. 氢鍵形成所引起的紅位移：pyridine 雜環上的氮原子有一孤對電子，在形成氫鍵錯合物後，孤對電子和質子予體上的酸形成氫鍵，氮原子上會形成一個正電荷，而正電荷對整個分子的影響有如一個拉電子基，因此當所用的酸越強越容易形成氫鍵錯合物，於質子受體分子上原有從烷氧基到 pyridine 之 charge transfer。在氮原子帶正電荷後，分子的 LUMO 軌域能量也隨之降低，charge transfer band 的 energy gap 縮小，所以有螢光紅位移的發生。

2. 立體障礙導致的藍位移：形成氫鍵錯合物後，質子予體的導入使整個分子的體積變的更為龐大，立體障礙的情形變的比較嚴重，使原本堆積緊密的質子受體在形成氫鍵錯合物之後變的不易堆疊，所以螢光體彼此之間的  $\pi-\pi$  interaction 效應降低，因此相較於 film 之 PL 光譜有藍位移的發生。

共有三種質子予體相比，當高分子酸與小分子形成氫鍵錯合物後，由於產生氫鍵 complex 而 aggregation，因此導致紅位移。圖 3-18、圖 3-19、圖 3-20、圖 3-21、圖 3-22 和圖 3-23 為其 PL-film 圖。

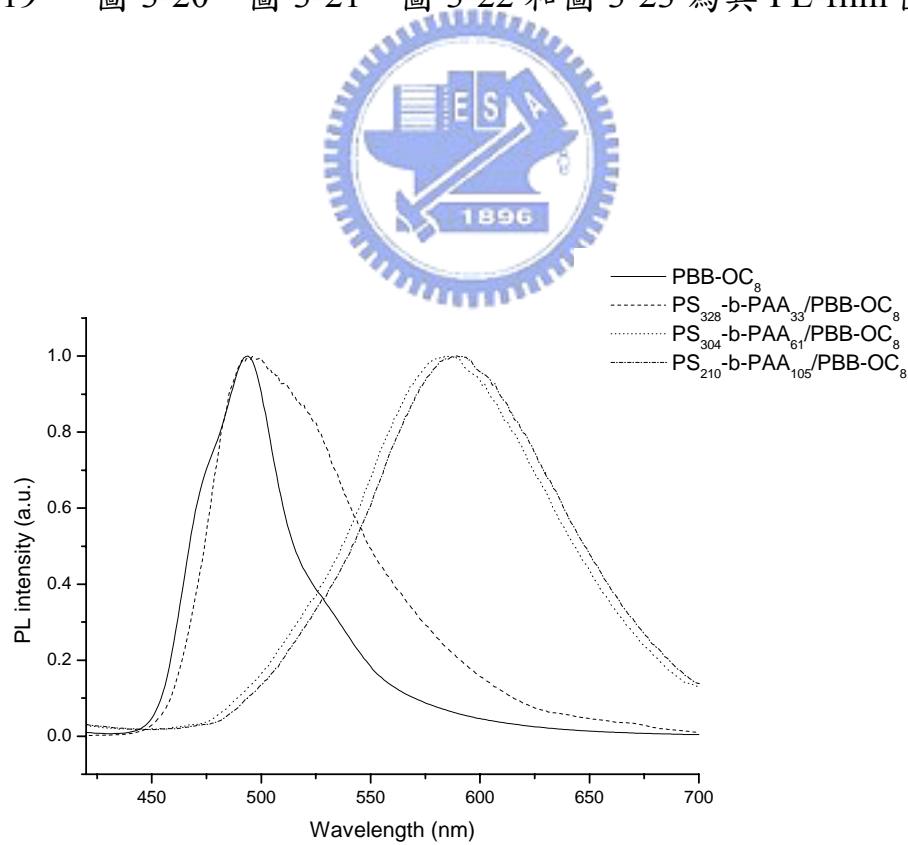


圖 3-18 PBB-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 PL-film 圖

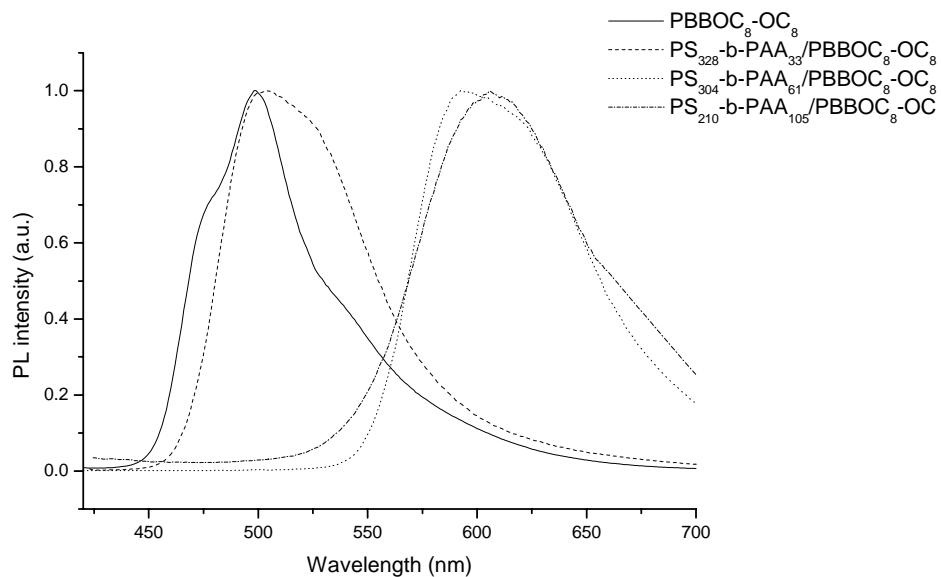


圖 3-19 PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 PL-film 圖

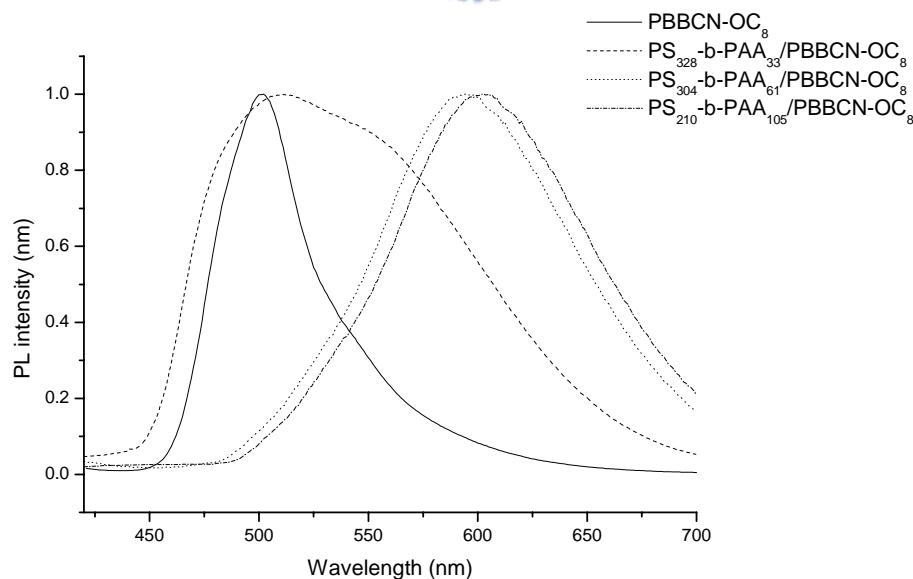


圖 3-20 PBBCN-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 PL-film 圖

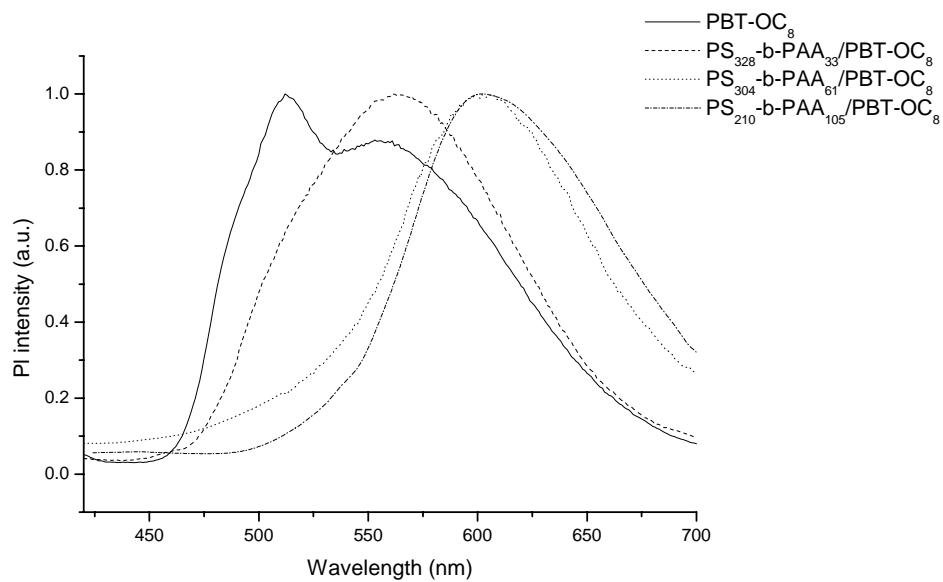


圖 3-21 PBT-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 PL-film 圖

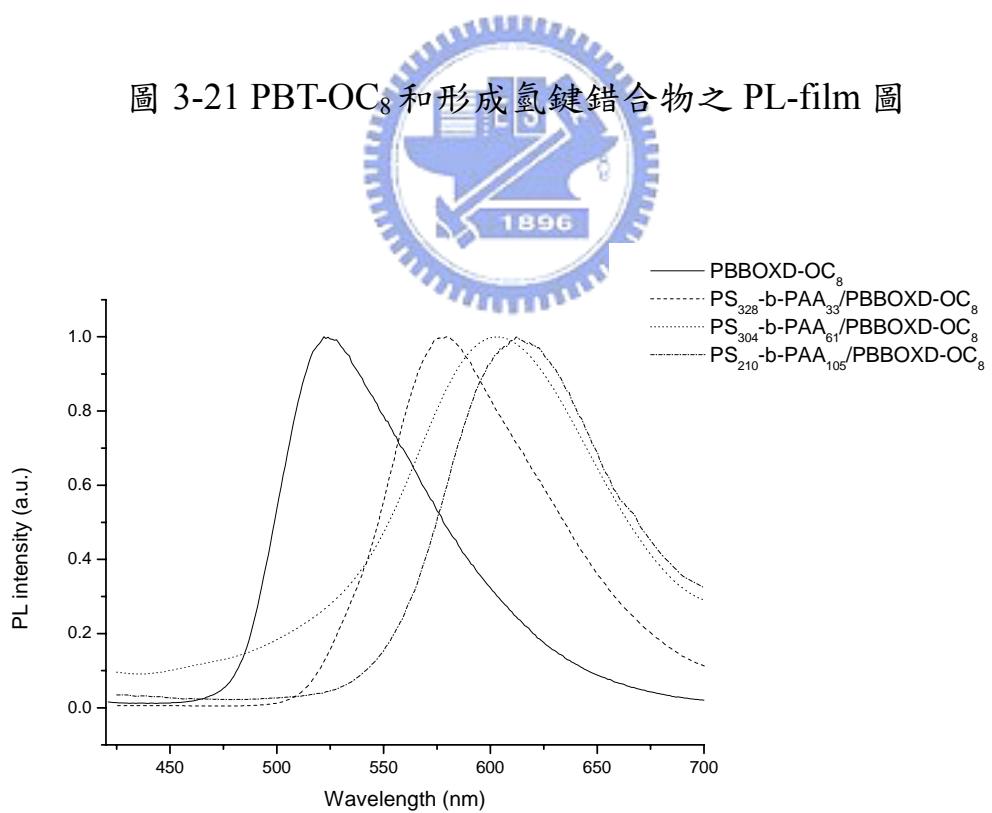


圖 3-22 PBBOXD-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 PL-film 圖

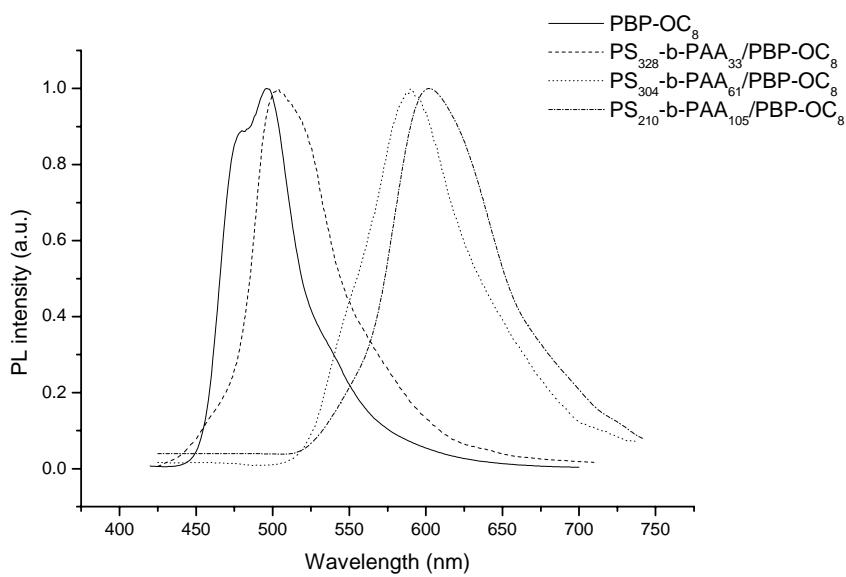


圖 3-23 PBP-OC<sub>8</sub> 和形成氫鍵錯合物之 PL-film 圖

### 3-4 微結構性質之研究

#### 3-4-1 原子力顯微鏡

最後，利用原子力顯微鏡來探討藉由發光體末端的單吡啶環或雙吡啶環與高分子酸形成氫鍵錯合物，探討分子間氫鍵引力對雙軟段塊式高分子酸之微結構性質。由圖 3-24、圖 3-25 、圖 3-26 得知當雙軟段塊式高分子酸與發光體形成氫鍵錯合物時，也證明由於氫鍵的產生導致錯合物螢光紅位移的發生。

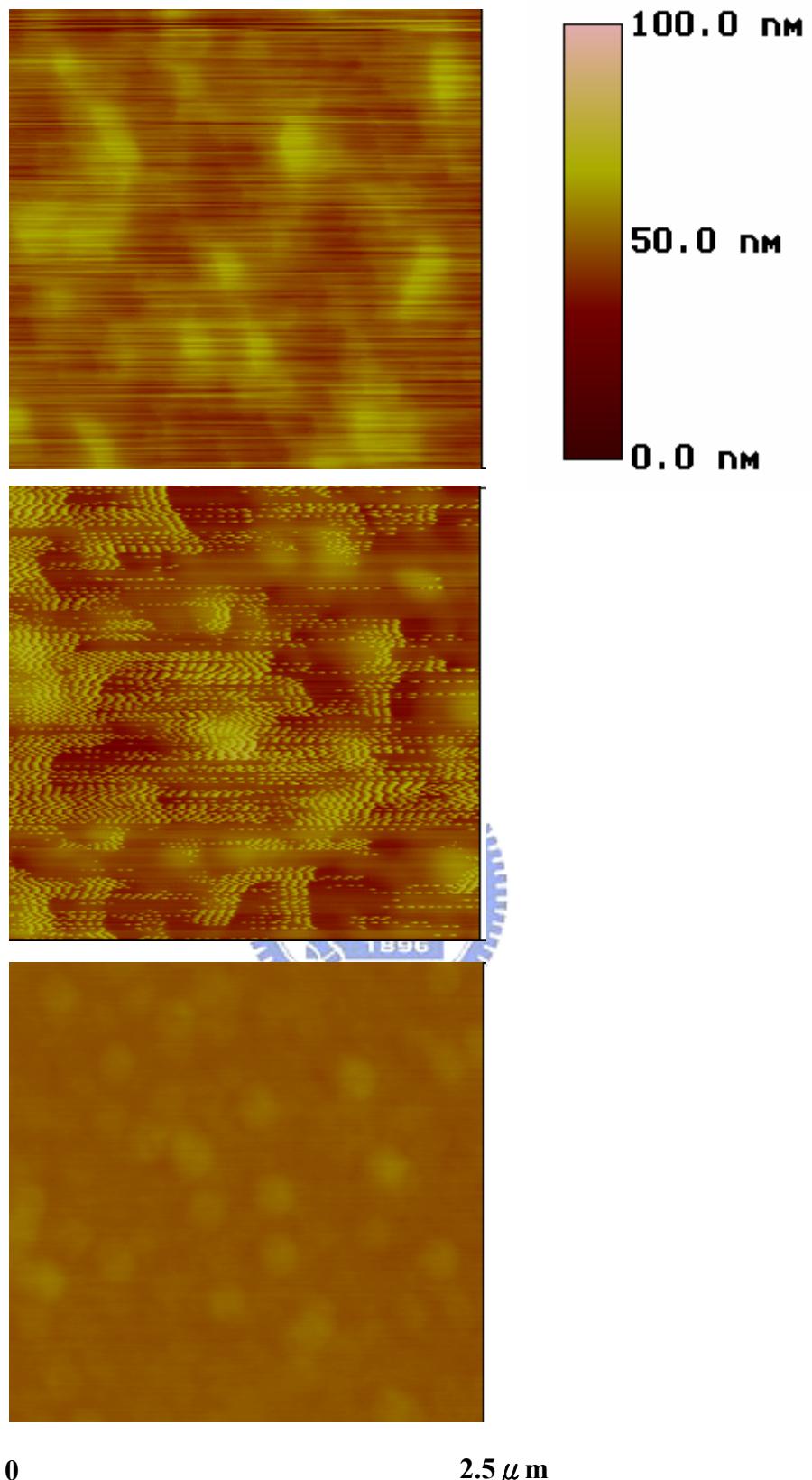


圖 3-24 PS<sub>328</sub>-b-PAA<sub>33</sub>(上)和 PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub>(中)、PBP-OC<sub>8</sub>(下)形成氫鍵錯合物之 Height image

74

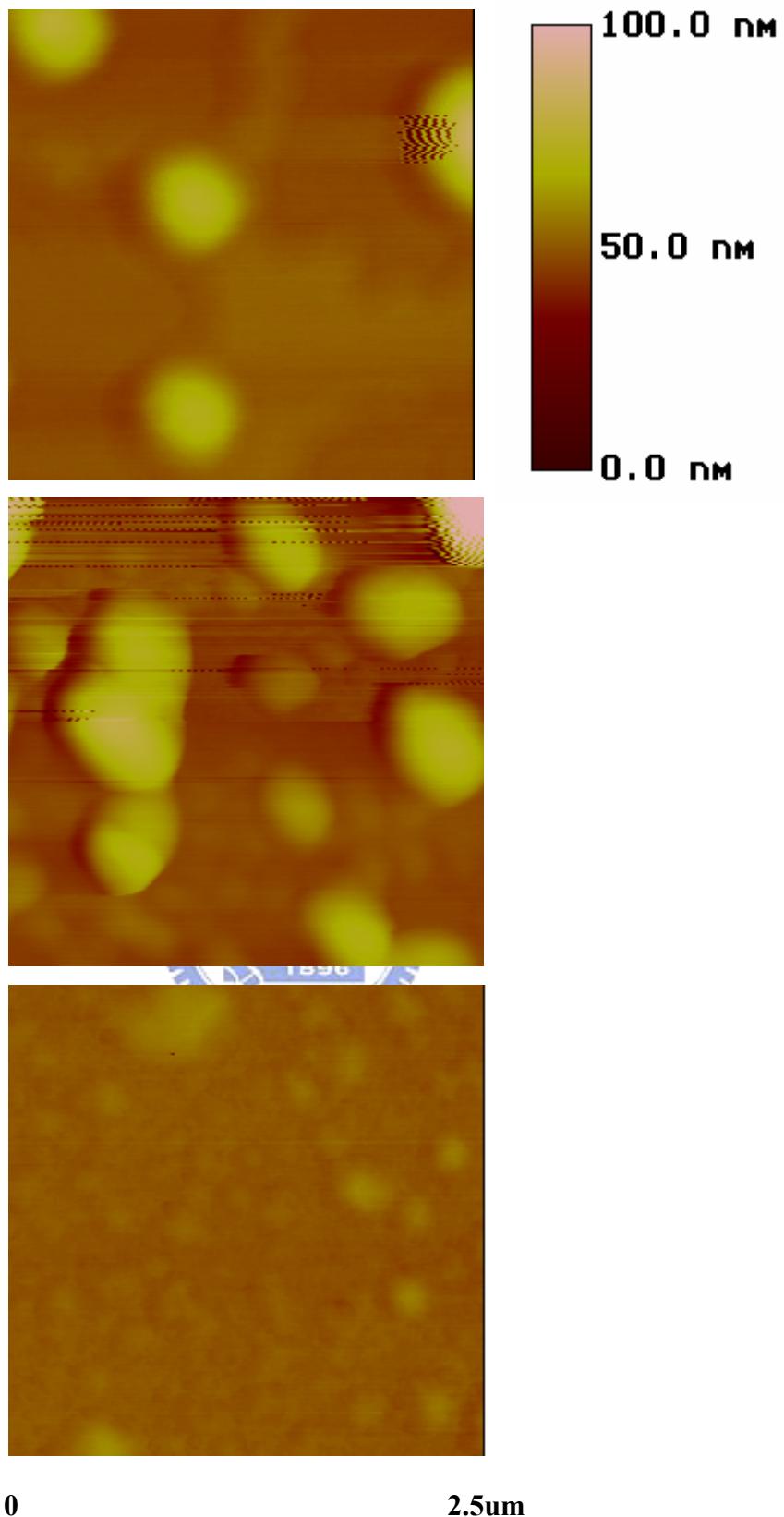


圖 3-25 PS<sub>304</sub>-b-PAA<sub>61</sub>(上)和 PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub>(中)、PBP-OC<sub>8</sub>(下)形成氫鍵錯合物之 Height image

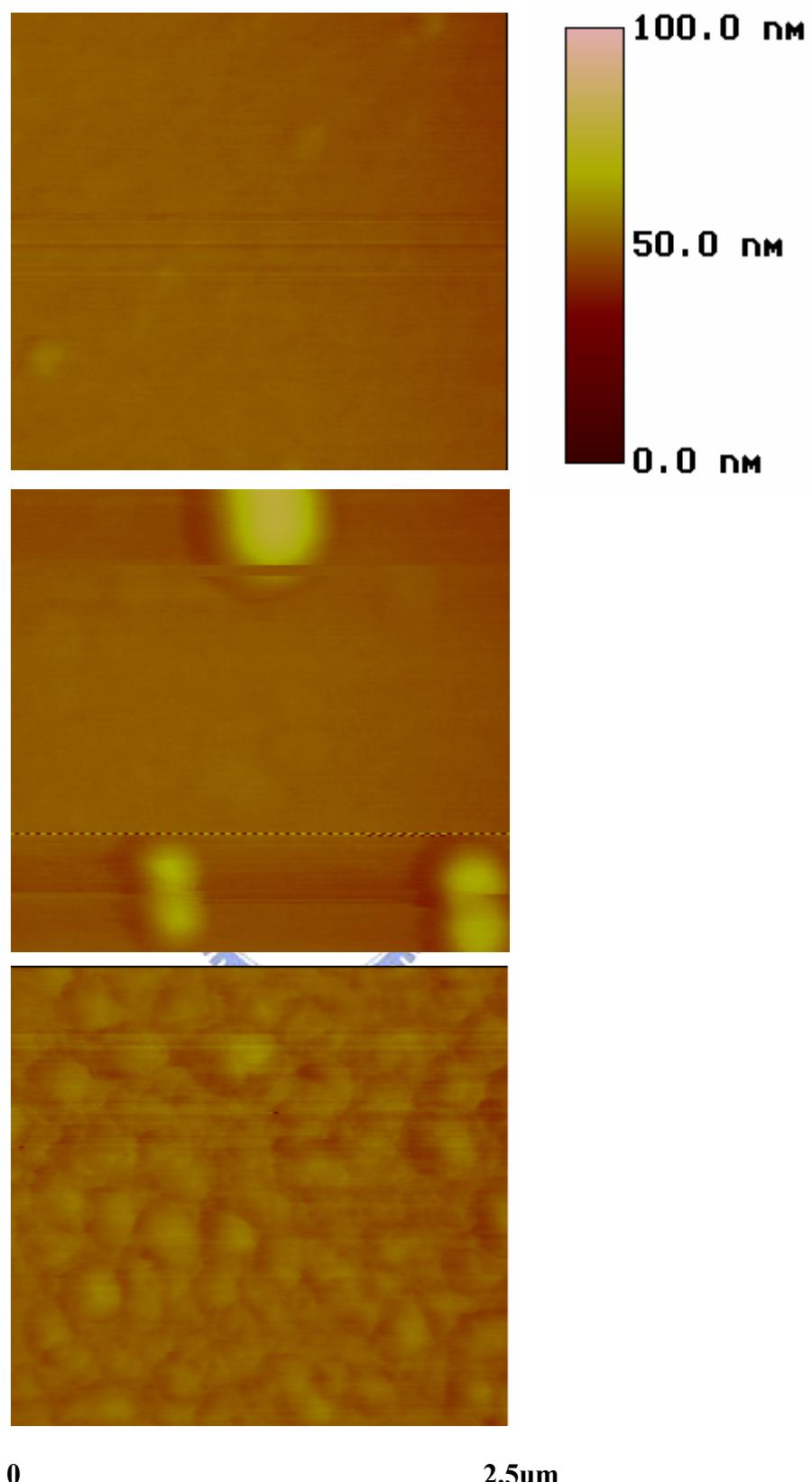


圖 3-26  $\text{PS}_{210}$ -b- $\text{PAA}_{105}$ (上)和  $\text{PBBOC}_8$ - $\text{OC}_8$ (中)、 $\text{PBP}$ - $\text{OC}_8$ (下)形成氫鍵錯合物之 Height image

## 第四章 結論

1. 本研究成功的以 living anionic polymerization 聚合出一系列雙軟段塊式高分子 PS -b- PtBuA，在前述雙軟段塊式高分子中含酯基段落之結構以去保護方式水解成羧酸基形成 **PS -b- PAA**，探討其和不同系列的單吡啶與雙吡啶質子受體發光分子分別製備成側鏈型與交聯型氫鍵高分子錯合物的各項性質。

2. 在熱性質方面， $\text{PS}_{328}\text{-b-PtBuA}_{33}$ 、 $\text{PS}_{304}\text{-b-PtBuA}_{61}$ 、 $\text{PS}_{210}\text{-b-PtBuA}_{105}$  的熱裂解溫度在  $200\text{-}250^\circ\text{C}$ ，而經過水解之後的羧酸塊式高分子  $\text{PS}_{328}\text{-b-PAA}_{33}$ 、 $\text{PS}_{304}\text{-b-PAA}_{61}$ 、 $\text{PS}_{210}\text{-b-PAA}_{105}$ ，其熱裂解溫度在  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ ，因此得知水解之後，熱穩定性變差。

3. 由 DSC 圖可知，當形成氫鍵錯合物時，並沒有看到原本發光小分子的熔點，由此可證明質子予體和質子受體確實形成氫鍵錯合物且沒有產生相分離。

4. 螢光性質方面，有以下幾點歸納：

(1) 當配製氫鍵錯合物時，由於氫鍵的產生，化合物的螢光主峰  $\lambda_{\max}$  的位置視其所搭配的酸濃度會有不同的紅位移量，進而做到調製各種光色的功能。

(2) 羧酸塊式高分子與  $\text{PBP-OC}_8$  所形成交聯型氫鍵錯合物由於氫鍵效應和溶劑稀釋效應相互抵消，所以羧酸塊式高分子與  $\text{PBP-OC}_8$  所形

成交聯型氫鍵錯合物的紅位移量( $\Delta\lambda$ )和羧酸塊式高分子與 PBB-OC<sub>8</sub>

所形成側鏈型氫鍵錯合物的紅位移量( $\Delta\lambda$ )差異不大。

5. AFM 方面，羧酸塊式高分子分別與 PBBOC<sub>8</sub>-OC<sub>8</sub>、PBP-OC<sub>8</sub>形

成側鏈型、交聯型氫鍵錯合物之後，使得自我組織現象更明顯。

