

甲基丙烯酸甲酯與乙烯酚之共聚物中序列分佈與分子量分佈對氫鍵強度的影響

學生：陳婉君

指導教授：張豐志 博士

國立交通大學應用化學研究所

中文摘要

本論文以第三丁基氧苯乙烯(4-*tert*-Butoxystyrene)、乙醯氧基苯乙烯(4-Acetoxystyrene)及甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate)作為單體，並以陰離子、自由基、原子轉移自由基三種聚合反應及一水解反應去除保護基，合成一系列的Poly(vinylphenol-*co*-methyl methacrylate)團聯式及雜亂式共聚物，並由紅外線光譜證明因兩者的序列分佈不同，團聯式共聚物內會有分子內屏蔽效應，以致於相同PVPh含量的PVPh-*b*-PMMA及PVPh-*r*-PMMA中，PVPh-*r*-PMMA內C=O基形成氫鍵的比例較高且其分間作用平衡常數也較大；此外，分子量分佈(PDI)狹小的PVPh-*b*-PMMA其玻璃轉移溫度(T_g)較相同PVPh含量的PVPh-*r*-PMMA高。

Effect of Sequence Distribution and Polydispersity Index on the Hydrogen Bonds Strength of Poly(vinylphenol-*co*-methyl methacrylate) Copolymers

Student : Wan-Chun Chen

Advisor : Dr. Feng-Chin Chang

Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

A series of poly(vinylphenol-*co*-methyl methacrylate) block and random copolymers were prepared by anionic, free radical and atom transfer radical polymerizations of 4-*tert*-butoxystyrene, 4-acetoxystyrene and methyl methacrylate, followed by selective removal of the 4-*tert*-butoxystyrene and the 4-acetoxystyrene protective group by hydrolysis reaction, respectively. Infrared spectra provide positive evidence that the random copolymer has higher fraction of hydrogen bonded carbonyl group and larger inter-association equilibrium constant with similar vinylphenol content than the block copolymer due to the different sequence distribution, which may come from the so called intramolecular screening effect. However, the block copolymer with the lower polydispersity index has the higher glass transition temperature than the random copolymer under the same composition.

誌謝

兩年的時間轉眼間就過去了，研究所生活中的點點滴滴讓人難忘，在這段時間裡，我們摸索與學習著如何做研究以及對未來人生的規劃，然而在這必經的過程中，有許多曾經幫助我的人值得我回憶與感謝。

首先最感謝的是我的指導教授-張豐志教授，謝謝老師於學生兩年的碩士生涯中提供良好的實驗環境與相當充裕的經費，使學生得以在設備非常完善的學習環境下順利完成碩士論文，也謝謝老師當初願意接納我這個完全不懂高分子的初學者，給學生機會從頭學起，並且慢慢地對這個領域產生興趣，才有今天的小小成果。感謝清華大學陳信龍教授、交通大學林木獅教授與吳建興副教授在百忙中抽空前來，給予本論文許多寶貴的建議與意見，讓本論文更臻完備。再者感謝逢甲大學張新福教授在大學時期對學生的指導與鼓勵並啟發學生的實驗精神，讓學生能順利通過推薦甄試而有機會來到交通大學就讀研究所。

然後最感謝的是最有耐心且願意從頭開始教我的蘇一哲博士、在實驗上指導良多的林振隆學長與於實驗及課業上給予許多教導的邱俊毅學長，其對於做研究的態度及解決問題的精神與能力等，都令我敬佩不已，更是我應學習、仿效的對象；由於學長們不厭其煩的教導

與照顧，幫助我度過了許多研究的難關，讓我獲益良多。

在此也感謝郭紹偉、黃智峰、葉定儒、王志逢、董寶翔、李欣芳、詹師吉等學長姐對學妹在實驗上的幫助。還有一起共同奮鬥的林漢清、杜成偉、賴芷伶、林芳如等同學，以及嚴英傑、王怡婷、辜佩儀、廖春雄、呂居樺、傅懷廣、呂建興等學弟妹，有了你們在生活與課業上的相互打氣與奮鬥，使我的碩士生活多了許多的回憶與色彩。

此外，在此特別感謝 muscle、林老隆、蘇董、寶寶學姐、英傑等的幫忙及相互討論，並在苦中作樂下讓我的碩士論文得以如期完成，也謝謝大家能在我準備口試時給我許多的建議，讓我能順利地通過碩士畢業口試。

最後，要感謝一直在背後支持我的爸比、媽咪、姐、米基哥、三姨姨、五姨姨、乾爹、乾媽咪，謝謝他們包容我的任性與壞脾氣，並給予我最大的自由與空間；也祝所有的家人及朋友都能永遠健康、快樂、心想事成。

婉君 2005年6月

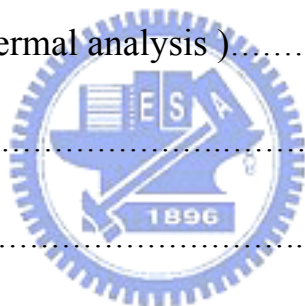
目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	V
合成結構圖目錄.....	VIII
表目錄.....	IX
圖目錄.....	X
第一章、緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 氫鍵簡介.....	3
1-2.1 氫鍵的基本性質.....	3
1-2.2 氫鍵的實驗分析.....	5
1-2.3 Flory-Huggins Theory 和 Painter-Coleman 作用模型.....	8
1-3 陰離子聚合.....	12
1-4 原子轉移自由基聚合反應(ATRP).....	14
1-4.1 ATRP 簡介.....	14
1-4.2 ATRP 原理.....	16



1-5	參考文獻.....	20
第二章、研究動機.....		32
2-1	實驗研究動機.....	32
2-2	參考文獻.....	35
第三章、實驗.....		37
3-1	藥品.....	37
3-2	實驗儀器.....	42
3-3	實驗儀器測試方法.....	43
3-3.1	凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC).....	43
3-3.2	高磁場核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR).....	43
3-3.3	紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared, FT-IR).....	45
3-3.4	微分掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC).....	45
3-4	合成步驟.....	47
3-4.1	以陰離子聚合合成 PVPh- <i>b</i> -PMMA、PMMA 及 PVPh.....	47
3-4.2	以原子轉移自由基聚合 (ATRP) 合成 PVPh- <i>b</i> -PMMA.....	48

3-4.3	以自由基聚合合成 PVPh- <i>r</i> -PMMA.....	50
3-4.4	聚摻(Blend).....	50
第四章、實驗.....		51
4-1	PVPh- <i>co</i> -PMMA 的鑑定.....	51
4-1.1	以陰離子聚合合成 PVPh- <i>b</i> -PMMA.....	51
4-1.2	以自由基聚合合成 PVPh- <i>r</i> -PMMA.....	53
4-1.3	以原子轉移自由基聚合合成 PVPh- <i>b</i> -PMMA.....	54
4-2	紅外線光譜儀分析(FT-IR analysis).....	56
4-3	熱性質分析(Thermal analysis).....	65
4-4	參考文獻.....	69
第五章、結論.....		95
作者簡歷.....		96



合成結構圖目錄

Scheme 1-1: ATRP 的反應機制.....	24
Scheme 4-1: 以陰離子聚合反應合成 PVPh- <i>b</i> -PMMA.....	78
Scheme 4-2: 以自由基聚合反應合成 PVPh- <i>r</i> -PMMA.....	79
Scheme 4-3: 以原子轉移自由基聚合反應合成 PVPh- <i>b</i> -PMMA.....	80



表目錄

Table 4-1 : 由陰離子聚合反應合成的 PVPh- <i>b</i> -PMMA、PMMA 以及 PVPh.....	71
Table 4-2 : 由自由基聚合反應合成的 PVPh- <i>r</i> -PMMA.....	72
Table 4-3 : 以原子轉移自由基聚合反應合成的 PAS- <i>b</i> -PMMA、PMMA.....	73
Table 4-4 : 以原子轉移自由基聚合反應合成的 PVPh- <i>b</i> -PMMA.....	74
Table 4-5 : PVPh- <i>co</i> -PMMA、PVPh/PMMA blends 室溫下之曲線擬合.....	75
Table 4-6 : PVPh- <i>co</i> -PMMA、PVPh/PMMA 聚摻系統自身作用參數及分子間作用參數.....	76
Table 4-7 : PVPh- <i>co</i> -PMMA、PVPh/PMMA 聚摻系統之 T_g 及 T_g 的寬度.....	77

圖目錄

Figure 1-1 :	三種會形成自身氫鍵鍵結的結構.....	25
Figure 1-2 :	兩單體自身氫鍵鍵結所成的環狀結構.....	26
Figure 1-3 :	A-H · · · B 形式的分子間氫鍵.....	27
Figure 1-4 :	Painter-Coleman對傳統的Flory-Huggins方程式加入一項 $\Delta G_H/RT$ 用來計算強交互作用力對自由能的改 變.....	28
Figure 1-5 :	Model depicting a typical section of the polymer chain of (A) PHMA and (B) an equivalent EMMA copolymer containing the same average number of methylene groups in the specific repeat.....	29
Figure 1-6 :	A plot of K_A^{Std} vs. the molar volume of R for DMBVPh blend with EVA and EMMA copolymers and the homologous series of PAMA from PMMA to PODMA.....	30
Figure 1-7 :	適合以 ATRP 聚合反應的單體種類.....	31
Figure 4-1 :	以陰離子聚合反應合成(a)PMMA、(b)PVPh- <i>b</i> -PMMA 之 GPC 圖譜.....	81
Figure 4-2 :	以陰離子聚合反應合成之(a)水解前PtBOS- <i>b</i> -PMMA、(b) 水解後PVPh- <i>b</i> -PMMA 之 1H NMR 圖譜.....	82

Figure 4-3: 以陰離子聚合反應合成之 (a) 水解前 PtBOS- <i>b</i> -PMMA、(b) 水解後 PVPh- <i>b</i> -PMMA 之 ¹³ C NMR 圖譜.....	83
Figure 4-4: 以陰離子聚合反應合成 (a) PVPh、(b) PtBOS- <i>b</i> -PMMA _{Anionic} 、(c) PVPh- <i>b</i> -PMMA _{Anionic} 、(d) PMMA 之 FT-IR 圖譜.....	84
Figure 4-5: Kelen-Tüdös plot for the PtBOS- <i>r</i> -PMMA copolymers.....	85
Figure 4-6: 以原子轉移自由基聚合反應合成 (a) PMMA-Br、(b) PAS- <i>b</i> -PMMA _{ATRP} 、(c) PVPh- <i>b</i> -PMMA _{ATRP} 之 ¹ H NMR 圖譜.....	86
Figure 4-7: 以原子轉移自由基聚合反應合成 (a) PMMA-Br、(b) PAS- <i>b</i> -PMMA _{ATRP} 、(c) PVPh- <i>b</i> -PMMA _{ATRP} 之 FT-IR 圖譜.....	87
Figure 4-8: (a) PVPh- <i>r</i> -PMMA、(b) PVPh- <i>b</i> -PMMA _{anionic} 、(c) PVPh/PMMA 聚摻系統之 FT-IR 圖譜 2700 — 3800cm ⁻¹	88
Figure 4-9: 相等 PVPh 含量的 PVPh/PMMA 聚摻系統、PVPh- <i>r</i> -PMMA、PVPh- <i>b</i> -PMMA _{anionic} 之 FT-IR 圖譜 2700 — 3800cm ⁻¹	89
Figure 4-10: PVPh- <i>r</i> -PMMA、PVPh- <i>b</i> -PMMA _{anionic} 、PVPh/PMMA 聚摻系統之 FT-IR 圖譜 1670 — 1760cm ⁻¹	90
Figure 4-11: PVPh- <i>r</i> -PMMA、PVPh- <i>b</i> -PMMA _{anionic} 、PVPh/PMMA 聚	

摻系統之C=O基形成氫鍵之比例及曲線擬合之結果.....	91
Figure 4-12 : PVPh- <i>r</i> -PMMA、PVPh- <i>b</i> -PMMA _{anionic} 、PVPh/PMMA聚摻系統之DSC圖譜.....	92
Figure 4-13 : PVPh- <i>b</i> -PMMA _{ATRP} 之DSC圖譜.....	93
Figure 4-14 : 以Kwei equation擬合不同比例之PVPh- <i>co</i> -PMMA、PVPh/PMMA聚摻系統之 T_g	94

