

# 第一章 緒論

## 1-1 前言

一直以來，許多科學家不斷地嘗試以合成的方式開發新的高分子材料，但其所需時間甚長且耗費人力物力，並不一定能應用於產業界，因此過去的二十幾年來，許多學者致力於研究高分子摻合，希望藉由現有的高分子材料揉合其本身性質的優點，創造出性質適用甚至是優於原有性質的新材料，而其僅需藉由物理性或化學性的混摻或簡單的官能基改質即可產生截然不同的新材料，因此提高其產業的利用性。然而大部分高分子摻合後，熱力學上的焓十分的小，導致不易相溶而形成分相的界面，使得整體性質下降，所以於高分子中導入特殊作用力可使原本不相溶的高分子變成互溶的<sup>1-3</sup>已成為一重要的課題，而常見的特殊作用力如：離子間作用力(ion-ion interaction)、離子-偶極作用力(ion-dipole interaction)、氫鍵作用力(hydrogen bonding)等都可被利用來對既有的高分子進行改質。由於氫鍵作用力的廣泛存在且較容易掌控，遂成為科學家經常探討的目標，並藉以改善材料之性質，目前已有數篇文獻均以氫鍵作用力來改善高分子間的相容性<sup>4-7</sup>，並同時指出氫鍵作用力之強度比會促使相容性下降的凡得瓦引力強，因此在原本不互溶的高分子摻合系統中導入些許的氫鍵作用力，即可使其變為互溶的單一相；然而氫鍵的強度乃取決於氫鍵官

能基之間的親合力<sup>8-10</sup>，這點為眾所皆知的。本論文探討的是不同序列分布的高分子共聚物，其氫鍵作用行為的不同並加以分析。

在進入本文之前，先將氫鍵的基本性質、常用的分析方法、文獻回顧和本研究使用的合成方法於第一章陸續作簡略的介紹。



## 1-2 氫鍵簡介

### 1-2.1 氫鍵的基本性質

大多數的化學家，甚至於一些物理學家，都對氫鍵的性質及其對材料與物理特性所產生的效應有過興趣<sup>11-16</sup>。最典型的例子莫過於廣泛存在於自然界的水，就目前對水分子的了解，我們知道他是一個存在於三度空間的動態網狀結構，而形成此結構的原因是因為每個分子均可與鄰近四個以上的分子形成氫鍵鍵結所致。另外一個例子乃是Pauling所提出在生物體中發現聚縮氨酸(polypeptide)的 $\alpha$ -螺旋和 $\beta$ -片狀的結構<sup>17-18</sup>，以及Waston和Crick提出因為嘧啶(pyrimidine)和嘌呤間形成氫鍵作用力而使得DNA呈現雙螺旋結構<sup>19</sup>。一般而言，氫鍵作用力對材料的影響包含了熔點、沸點、玻璃轉移溫度、介電常數、結晶型態的改變，以及對高分子摻合中相溶性的影響。

最廣為人知的氫鍵定義是由Pauling所提出的<sup>20</sup>，其描述如下：

*在特殊的環境下，一個氫原子會受到其他兩個原子的吸引，*

*可視為在兩個原子之間形成鍵結，這種作用立即稱為氫鍵。*

對於氫鍵的定義，許多作者有不同的看法，其中之一是由鍵結的能量來判斷，共價鍵的鍵能大約是 50 kcal/mole，凡得瓦引力大約是 0.2 kcal/mole，而氫鍵的鍵能通常是介於 1~10 kcal/mole。氫鍵鍵結可以在室溫的液體中在分子間或分子內形成，然而氫鍵在系統中並非是固

定不變動的，而是隨著熱變化而不斷的發生斷鍵與鍵結，形成所謂的動態平衡。舉例來說，水中的氫鍵鍵結，其生命週期約為  $10^{-11}$  秒<sup>21</sup>。

上述對氫鍵的兩種定義，不是過於簡單就是過於複雜，在實際情況下很難界定，相對而言，Pimentel 的定性描述顯得更為直接了當<sup>22</sup>，其敘述如下：

**氫鍵鍵結存在於同一分子或不同分子間，含有 A-H 的官能基以及另一個含有 B 原子的官能基之間，當：**

**A. 有證據顯示其間有鍵的生成(結合或螯合)**

**B. 有證據顯示新的鍵結將 A-H 與 B 連結，且確定氫原子鍵結在 A 原子上。**

氫原子通常位於 A、B 兩個原子上的連線上，也就是說氫鍵鍵結其實是線性的，A-H...B，且 A、B 原子核之間的距離小於 A、B 的凡得瓦半徑以及氫原子的直徑，也就是說氫鍵的形成拉近了 A-H...B 原本該有的距離。A 與 B 原子通常是電負度高的原子，例如：F、O、N，Cl 雖然具有與 N 相近的電負度，但由於其體積太大，僅能形成微弱的氫鍵鍵結。有時候氫鍵也會發生在含有 S...C-H 以及含有  $\pi$  電子的芳香環中。

## 1-2.2 氫鍵的實驗分析

在高結晶性的固體中，氫原子的位置或是電子密度的分布型態，理論上可藉由 X-ray 的散射光譜，但是因為氫原子的大小以及熱振動的振幅使其變成一件相當不容易的工作。在某些特定的材料中，氫原子的位置可藉由中子散射來定義。但即使上述的實驗可以輕易應用在含有氫鍵鍵結的結晶性的固體中，對於高分子也未必可行，因為幾乎所有的高分子都有或大或小的缺陷，長成單晶的機會更是微乎其微，所以氫鍵在結晶學上的資料一直未被建立。但是還有其他兩類的實驗可以為我們提供氫鍵的資訊，一是熱力學上的分析，另一個則是借助於光譜的分析。

熱力學的方法由於是測量系統的整體的改變，經常需要透過一些統計學上的方法，而其結果又非常敏感地一存於事先所必須作的一些假設，而且通常高分子並不適合直接作熱性質的量測，所以對氫鍵而言採用光譜分析似乎是一個較有效的方法。

常用的光譜分析有下列數種：

- A. 紅外線及拉曼光譜，可提供 A-H 鍵結以及受質的拉伸及振動資訊。
- B. 電子吸收及在可見光及紫外光區的螢光光譜，可提供氫鍵鍵結在參與鍵結分子上對電子能階所造成的影響。
- C. 固態或液態核磁共振光譜，可提供氫鍵鍵結對 A-H 化學位移造成

的影響。

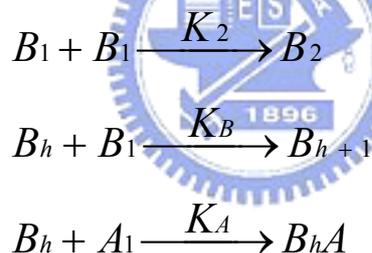
在這些方法中，最敏銳的是紅外線光譜。近年來，固態核磁共振光譜也可提供一些含有氫鍵的高分子摻合系統中的相行為及型態學上的資訊。在Cross polarization and magic angle spinning(CP/MAS)的圖譜中 $C^{13}$ 的化學位移及線性對局部的電子密度相當敏感，可以用其定義出在摻合系統中碳原子的化學環境。如果一個特定的作用力影響了局部的電子密度，我們馬上可以觀察到化學位移的改變。透過旋轉架構中的Proton spin-lattice relaxation times( $T_{1\rho}^H$ )，我們也可以觀察高分子摻合系統的相溶性程度。

然而，紅外線光譜不僅可以量測氫鍵作用力的強度，更重要的是可以定義出鍵結及未鍵結羥基的數目。

高分子中的氫鍵具有許多不同的形式，如 Figure 1-1 所示，高分子中若含有醯胺、胺基甲酸酯、烷基羥、芳香羥等官能基，會形成線性的鍵結。醇類則會形成環狀的二元結構，如 Figure 1-2 所示。氫鍵鍵結也會以另一種形式出現，如圖 Figure 1-3 所示，是由一個會自身結合的 B 與另一個 A-H，通常是醚類、酯類、或是吡啶，形成氫鍵鍵結。

在聚合物中，氫鍵的結合形式( associated form )可分為分子內的自身結合( self-association )及分子間結合( intermolecular association )

氫鍵。而高分子內含有 hydroxyl group、amide group 及 urethane group 時，均會形成分子內自身結合氫鍵；一般的情形下，稀薄高分子溶液中的氫鍵均以 dimer 形式存在；在高濃度的高分子溶液中，則大多數以 multimer 的氫鍵形式存在。在不同官能基之間所形成的氫鍵為分子間結合氫鍵( intermolecular hydrogen bonded )。在本研究所探討的氫鍵，一部分是上述所提的自身結合氫鍵，而另一部分則是不同官能基之間的氫鍵，即和 C=O 基間的作用。當含有自身結合氫鍵的高分子和含氫鍵官能基的高分子聚摻時，自身結合的氫鍵會被破壞而轉而形成分子間氫鍵。其氫鍵平衡方程式可以下列方程式表示：



$K_2$  : Self-association dimer formation of  $B$

$K_B$  : Self-association multimer formation of  $B$

$K_A$  : inter-association between  $A$  and  $B$

### 1-2.3 Flory-Huggins Theory 和 Painter-Coleman 作用模型

1941 年，Flory與Huggins首次提出雙成分( Binary )高分子聚摻合物的熱力學理論，如式( 1 )所示<sup>22</sup>

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = n_A \ln x_A + n_B \ln x_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (1)$$

$\Delta G_{mix}$ 為高分子摻合的自由能， $n_A$ 及 $n_B$ 分別為A及B組成的莫耳數， $x_A$ 及 $x_B$ 分別為A及B組成的莫耳分率，而 $\phi_A$ 及 $\phi_B$ 分別為組成A及B的體積分率， $\chi_{AB}$ 為A及B組成的溶解參數差。

$$\chi'_{AB} = \chi_{AB} / V_A = z \Delta W_{AB} \gamma_A / k_B T V_A \quad (2)$$

$$\Delta W_{AB} = W_{AB} - (W_{AA} + W_{BB}) / 2 \quad (3)$$

$z$ 是晶格方位數( lattice coordination number )， $\Delta W$ 是A及B組成之間形成接觸對( contact pair )構形時能量的改變， $V_A$ 是組成A的莫耳體積， $\gamma_A$ 是組成A的有效節段數( effective segmental number of component A )， $k_B$ 是波茲曼常數( Boltzman constant )。  $\chi'_{AB}$ 和濃度無關，但會隨著壓力增加而增加，隨溫度增加而減少；在此， $\chi'_{AB}$ 為焓的( purely enthalpic )函數，可以由溶解參數差得到：

$$\chi'_{AB} = \frac{(\delta_A - \delta_B)^2}{RT} \geq 0 \quad (4)$$

所以在式( 1 )中，只有熵項是負值，也就是說，在溶液中對溶解有利的因素只有結合熵( combinational entropy )，而不是焓的效應。在式( 1 )

中有兩個缺點，一是無法預測LCST ( $\frac{\partial \chi_{AB}}{\partial T} < 0$ ) 的相行為；另一則是無法預測高分子間摻合的相溶性。Flory在 1953 年提出已佔容積 (excluded volume) 效應的假設加入式(1)中<sup>23</sup>，如此  $\chi_{AB}$  即包含了焓及熵的因素。

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (5)$$

$$\chi_H = -T \left( \frac{\partial \chi}{\partial T} \right) \quad \chi_S = -T \left( \frac{\partial \chi T}{\partial T} \right)$$

雖然如此，上述的問題仍沒有被解決。直到 1959 年，Maron 導入混合體積改變的概念<sup>24</sup>，即剩餘體積 (excess volume) 的概念，LCST 相行為才能被預測。



而不同的交互作用力強度將影響高分子摻合的相溶範圍 (miscibility window)，所以在高分子聚摻合物中，若存在一個特別強的交互作用力(如氫鍵)，則混合自由能呈現大的負值，相較之下， $\chi'_{AB}$  所代表的倫敦分散力 (London dispersion force) 對混合自由能的影響變的很小，所以原本的理论無法完全描述這種含有強的作用力的高分子摻合系統。因此，Painter 和 Coleman 等人在傳統的 Flory-Huggins 方程式中加入可計算強交互作用力的  $\Delta G_H/RT$  項<sup>25</sup>，詳細公式如 Figure 1-4 所示，以彌補  $\chi'_{AB} \phi$  項只描述倫敦分散力的不足， $\Delta G_H/RT$  可以用來描述強交互作用力對自由能的改變。

在Flory-Huggins theory中，混合兩種非極性的高分子而產生相分離為必然的結果，這乃因為混合熵小至可以忽略，及不利於互溶的正混合焓。然而，如果在此二相摻合系統裡，有著利於互溶的特殊作用力，如dipole-dipole interaction、hydrogen bond...等，將可提高摻合系統為互溶的機率。過去幾年來，Painter和Coleman等人已提出一個作用模型(association model)<sup>26-28</sup>，用以描述二項氫鍵摻合系統自由能的變化，此模型已可成功的預測二相氫鍵摻合系統的主要趨勢，且實驗值與理論值之間有著很好的一致性<sup>29-33</sup>。

然而，Painter和Coleman原本認為單聚高分子及共聚高分子的聚摻系統兩者之 $K_A$ 是相等、可互相交換使用的，但實驗結果證明此觀念並非正確；因此，Painter和Coleman等人於1996年，利用poly(n-alkyl methacrylate) (PAMA)、ethylene-*stat*-vinyl acetate (EVA)及2,3-dimethylbutadiene-*stat*-4-vinylphenol (DMBVPh)證明高分子共聚物聚摻系統中，官能基親合效應(Functional Group Accessibility)會造成氫鍵官能基部分的損失，實驗結果如Figure 1-5、Figure 1-6所示，Figure 1-5為上述實驗稀釋主鏈及稀釋側鏈之示意圖，可清楚看到稀釋側鏈對氫鍵官能基形成氫鍵不但沒有幫助，反而造成阻礙，所以會導致 $K_A$ 下降；而稀釋主鏈的效果則會幫助氫鍵官能基分布較分散，以致於可幫助氫鍵官能基產生氫鍵，而使 $K_A$ 增大。Figure 1-6為詳細的

數據圖，Painter和Coleman等人由此圖得知，稀釋側鏈對 $K_A$ 沒有幫助，反而使其下降；而主鏈稀釋到一定程度時，即氫鍵官能基分散到一定的程度， $K_A$ 就會持平，因此就可解決了官能基親合穩定效應。Painter和Coleman等人並於1997年<sup>35</sup>，成功地推導出一公式，可求出不同稀釋程度的DMBVPh和EVA共聚物其聚摻後之 $K_A$ 值。公式如下：

$$K_A^{Std} = 112.4 - \left\{ \frac{1630}{70 + R_A} + \frac{4100}{100 + R_B} \right\} \quad (6)$$

其中 $R_A$ 、 $R_B$ 分別為兩相鄰C=O基的距離及兩相鄰OH基的距離。

之後，Painter和Coleman等人於1997-1998年陸續發現單聚高分子的聚摻系統中<sup>36-37</sup>，由於單聚高分子中相同官能基相鄰在一起，而高分子會自身彎曲摺疊，造成某些氫鍵官能基被包覆在裡頭而損失，所以導致 $K_A$ 值下降，也就是所謂的分子內屏蔽效應( intramolecular screening )，因此Painter和Coleman再次對Painter-Coleman association model作修正，導入一 $\gamma$ 常數來扣除此效應所造成的影響，以求出真正的 $K_A$ 值。Painter和Coleman利用實驗求出一最佳 $\gamma$ 為0.3，並推導出一公式說明 $K_A$ 值及有效的 $\tilde{K}_A$ 值之間的關係，公式如下：

$$\tilde{K}_A = K_A \left[ \frac{1 - (\gamma + (1 - \gamma)\Phi_B)}{\Phi_A} \right] = K_A(1 - \gamma) \quad (7)$$

### 1-3 陰離子聚合反應<sup>38-39</sup>

一般而言，聚合反應的方式可分為兩大類，一為官能基聚合反應 ( Functional group polymerization )，如縮合聚合反應及加成聚合反應；另一則為鏈鎖聚合反應( Chain addition polymerization )，而鏈鎖聚合反應又可分為下列三種：

(1) 自由基聚合反應( Free radical polymerization )

(2) 陽離子聚合反應( Cationic polymerization )

(3) 陰離子聚合反應( Anionic polymerization )

其中，陰離子聚合反應通常在室溫下即可反應，且易於控制聚合物之分子量，而分子量分布也最為狹窄；一般可行陰離子聚合的單體為具碳-碳雙鍵且末端帶有拉電子基的單體。

而對於具碳-碳雙鍵單體的聚合反應，陰離子聚合反應的起始劑大約分為下列三種：

(1) 鹼金屬( alkali metals )，如鋰、鈉、鉀...等。

(2) 鹼金屬之芳香族錯合物( aromatic complexes of alkali metals )，如 Naphthylsodium(  $\text{NaC}_{10}\text{H}_7$  )。

(3) 有機鹼金屬化合物( organoalkali compounds )，如最常被使用的正丁基鋰(  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  )。

陰離子聚合反應的起始方式乃是由陰離子直接攻擊單體上的雙鍵，此種起始反應的難易取決於鹼金屬的強度與單體的反應性；而陰

離子聚合反應大約可分為兩種做法，一是使用高真空系統，另一則是使用惰性氣體；由於陰離子聚合反應的特性在於其無終止反應，使得聚合程序中的聚合物仍保有活性，故有活性聚合物( living polymeric chain end )之稱，且具有以下特色：

- (1) 聚合物的平均分子量可由起始劑定量得知。
- (2) 分子量分布近似於 Poisson distribution， $X_w/X_n \sim 1 + 1/X_n$ ，且成長鏈越長，分子量分布越狹窄，一般而言， $M_w/M_n < 1.1$ 。
- (3) 陰離子聚合反應為合成團聯式共聚高分子之最佳選擇。
- (4) 藉由終止劑的選擇，可以將成長鏈末端 capping 上所欲之官能基。



## 1-4 原子轉移自由基聚合反應(ATRP)

### 1-4.1 ATRP 簡介

在過去幾年來，利用活性聚合反應(living polymerization)合成具官能性與特殊結構高分子的研究頗受重視；在活性聚合反應中因其缺乏鏈轉移(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，其中可控/活性自由基聚合反應(controlled/living radical polymerization, CPR)近幾年來發展快速，由於自由基聚合反應適合的單體範圍較廣，因此在工業中大量採用自由基聚合反應來製備高分子，所以不論業界或學術界都積極發長新的 CPR 方法並試圖了解其中的機制，如 reversible addition-fragmentation transfer (RAFT)、nitroxide mediated polymerization (NMP)或是 stable free radical polymerization (SFRP)皆屬常用的 CPR 種類，但由於實際的自由基加成聚合反應常有鏈轉移反應的發生，而使自由基鏈失去活性而停止生長，同時會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法的缺點，1995 年 Matyjaszewski 和 Sawamoto 等人分別發表了以過渡金屬作為催化劑的原子轉移自由基聚合反應(Atom transfer radical polymerization, ATRP)，其可有效的改善反應過程中自由基数目過多的缺點。

此利用過渡金屬催化的原子轉移自由基聚合反應也屬於CPR的

一種，其反應機制如Scheme 1-1 所示，起始劑R-X上的鹵素原子轉移至過渡金屬錯合物 $M_t^n-Y/Ligand$ ，( Y代表另一個配位基或離子對 )，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，可有效抑制不可逆的鏈轉移與鏈終止反應，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布小的高分子(  $1.0 < M_w/M_n < 1.5$  )。

此外，以原子轉移自由基聚合反應合成的高分子鏈末端會接有鹵素官能基，而此鹵素官能基可作為下一繼續起始反應的活性官能基，故可利用此優點，將末端具有鹵素X的高分子作為巨起始劑 ( macroinitiator ) 和其他的單體進行聚合反應，運用這個方法可以發展出一些新的高分子材料。ATRP與其他CPR方法相比，所適用的單體範圍非常廣泛，其主要包含四大類，如Figure 1-7 所示：苯乙烯 ( styrene )、丙烯 ( acrylonitrile )、丙烯酸酯 ( acrylate )、甲基丙烯酸甲酯 ( methacrylate ) 及其具有不同官能基的衍生物<sup>40</sup>。

## 1-4.2 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，而自由基又易再與  $M_t^{n+1}$ -Y 結合作一可逆的去活化反應，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及狹窄的分子量分布(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，需有兩個必要的條件：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小分子量分布的高分子，而在活性自由基聚合中還有兩點須注意的：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。如此一來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<sup>40-41</sup>：

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鏈結。R-X 之反應性隨鹵素原子的大小而增加，但若反應性太好，則不易控制分子量，所以多為 Br 或 Cl，另外反應性  $3^\circ\text{R-X} > 2^\circ\text{R-X} > 1^\circ\text{R-X}$ ，考慮控制分子量的機能多用  $2^\circ\text{R-X}$ ，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為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，金屬需為弱的路易士酸(Lewis acid)，如此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成長。(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，才能得到分子量分布狹窄的高分子。(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，來控制溶液中的自由基的濃度，其中由於亞銅錯合物催化效果最佳且符合經濟效應，所以被廣泛使用於聚合反應中。

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，則可以得到相當不錯的活性。
4. 單體：多數之烯類都可適用於 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會受到些微的限制。
5. 溶劑與添加劑：ATRP 是可以以總體聚合法操作的，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，但溶劑與添加劑方面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物，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，所以考量到轉化率及分子量分布，我們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，分子量分布就會變寬。

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、分子量分布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。



## 1-5 參考文獻

1. Utracki, L. A. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Carl Hanser Verlag: Munich, **1989**.
2. Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. “*Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends. Technomic Publishing*”, Lancaster, PA, **1991**.
3. Coleman, M. M.; Painter, P. C. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 1.
4. Coleman, M. M.; Lee, J. Y.; Serman, C. J.; Wang, Z.; Painter, P. C. *Polymer* **1989**, 30, 1298.
5. Serman, C. J.; Xu, Y.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Polymer* **1991**, 32, 516.
6. Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Macromolecules*, **2001**, 34, 4089.
7. Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Macromolecules*, **2001**, 34, 5224.
8. He, Y.; Zhu, B.; Inoue, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1021.
9. Kuo, S. W.; Huang, C. F.; Chang, F. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **2001**, 39, 1348.
10. Kuo, S. W.; Lin, C. L.; Chang, F. C. *Polymer* **2002**, 43, 3943.
11. Errera, J.; Mollet, P. *Nature* **1936**, 138, 882.
12. Schwager, F.; Marand, E.; Davis, R. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100,

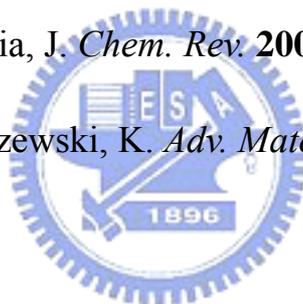
19268.

13. Van Ness, H. C.; Winkle, J. V.; Richtol, H. H.; Hollinger, H. B. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 1483.
14. Johari, G. P.; Dannhauser, W. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3273.
15. Dannhauser, W. *J. Phys. Chem.* **1968**, *48*, 1991.
16. Musa, R. S.; Eisner, M. *J. Phys. Chem.* **1959**, *30*, 227.
17. Pauling, L.; Corey, R. B.; Branson, H. R. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1951**, *37*, 205.
18. Pauling, L.; Corey, R. B. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **1951**, *37*, 729.
19. Watson, J. P.; Crick, F. H. *Nature* **1953**, *171*, 737; 964.
20. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, Third Edition, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**.
21. Londe, O.; Teixeira, J. *J. Phys.* **1983**, *44*, 525.
22. Flory, P. J. *Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51.
23. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press Ithaca, N.Y. **1953**.
24. Maron, S. H. *J. Polym. Sci.* **1959**, *38*, 329.
25. Coleman, M. M.; Painter P. C. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 1.
26. Pimentel, G. C.; McClellan, A. L. *The Hydrogen Bond* W. H.

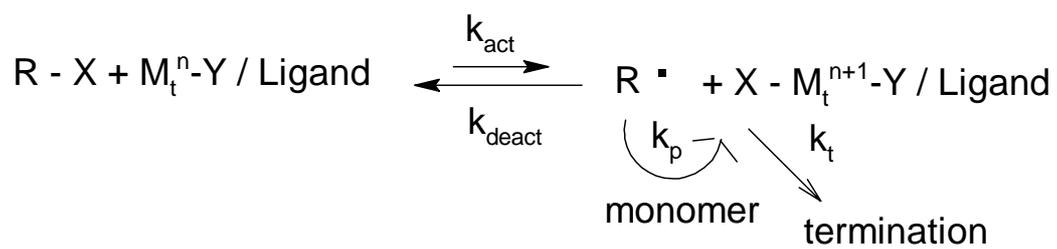
Freeman and Co., San Francisco and London, **1960**.

27. Painter, P. C.; Graf, J. F.; Coleman, M. M. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 6166.
28. Graf, J. F.; Coleman, M. M.; Painter, P. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6710.
29. Yang, X.; Painter, P. C.; Coleman, M. M.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2156.
30. Coleman, M. M.; Yang, X.; Painter, P. C.; Graf, J. F. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4414.
31. Coleman, M. M.; Yang, X.; Zhang, H.; Painter, P. C.; Scherer Jr, K. V. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn* **1993**, *31*, 2039.
32. Coleman, M. M.; Yang, X.; Zhang, H.; Painter, P. C. *J. Macromol. Sci. Phys.* **1993**, *B32*, 295.
33. Coleman, M. M.; Yang, X.; Painter, P. C.; Kim, Y. H. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn* **1994**, *32*, 1817.
34. Coleman, M. M.; Pehlert, G. J.; Painter, P. C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6820.
35. Pehlert, G. J.; Painter, P. C.; Veytsman, B.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3671.

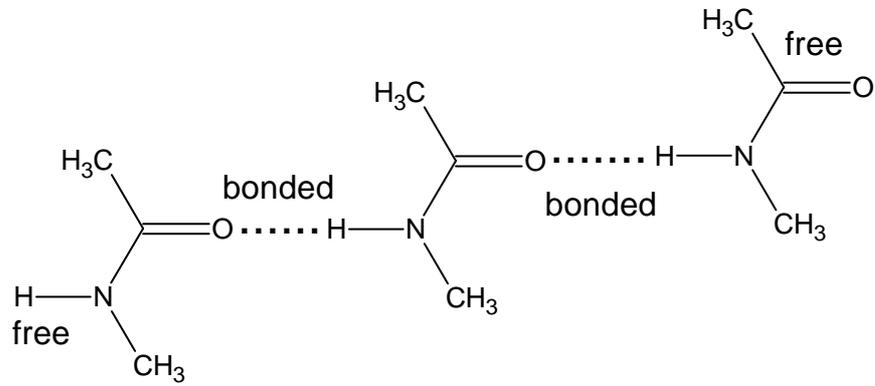
36. Painter, P. C.; Veytsman, B.; Shenoy, S.; Graf, J. F.; Xu, Y.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 932.
37. Coleman, M. M.; Painter, P. C. *Macromol. Chem. Phys* **1998**, *199*, 1307.
38. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3211.
39. Ndoni, S.; Papadakis, C. M.; Bates, F. S.; Almdal, K. *Rev. Sci. Instrum.* **1995**, *66*(2), 1090.
40. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
41. Patten, T. E.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901.



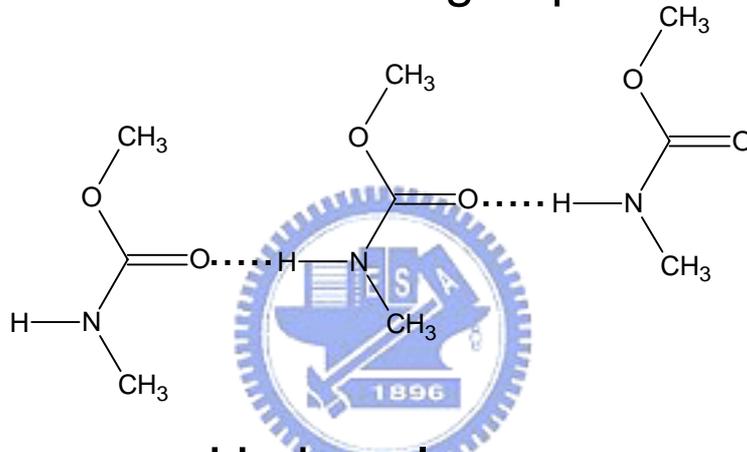
Scheme 1-1 ATRP 的反應機制



## Amide Groups



## Urethane groups



## Hydroxyl groups

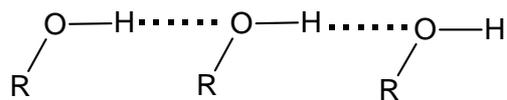
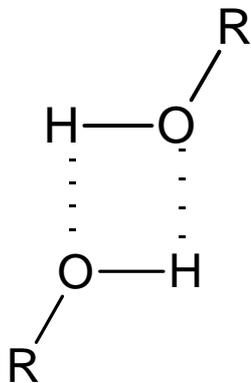


Figure 1-1 三種會形成自身氫鍵鍵結的結構

### Alcohol Cyclic Dimers



### Hydrogen Bonds in Polyureas

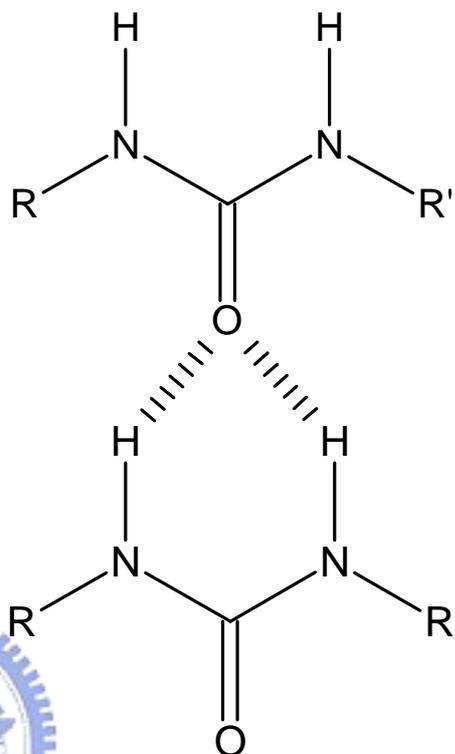
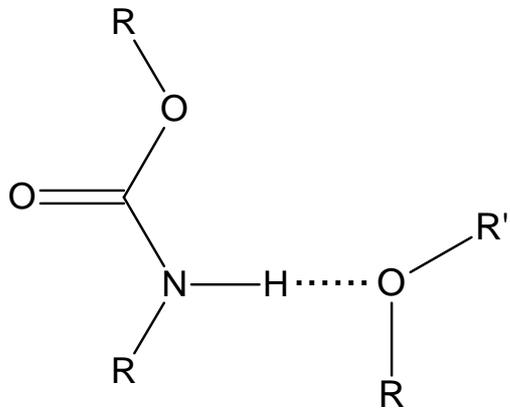
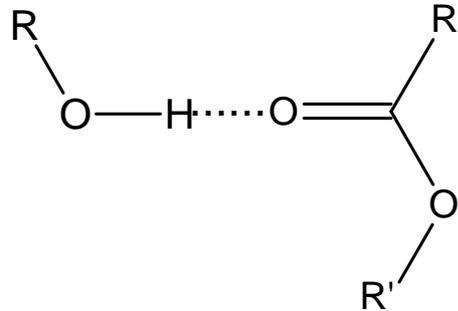


Figure 1-2 兩單體自身氫鍵鍵結所成的環狀結構

### Urethane-Ether Hydrogen Bond



### Hydroxyl-Ester Hydrogen Bond



### Carboxylic Acid-Pyridine Hydrogen Bond

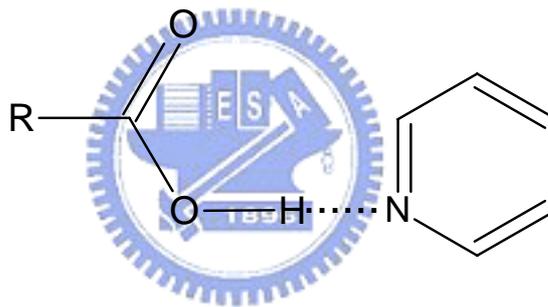


Figure 1-3 A-H · · · B 形式的分子間氫鍵

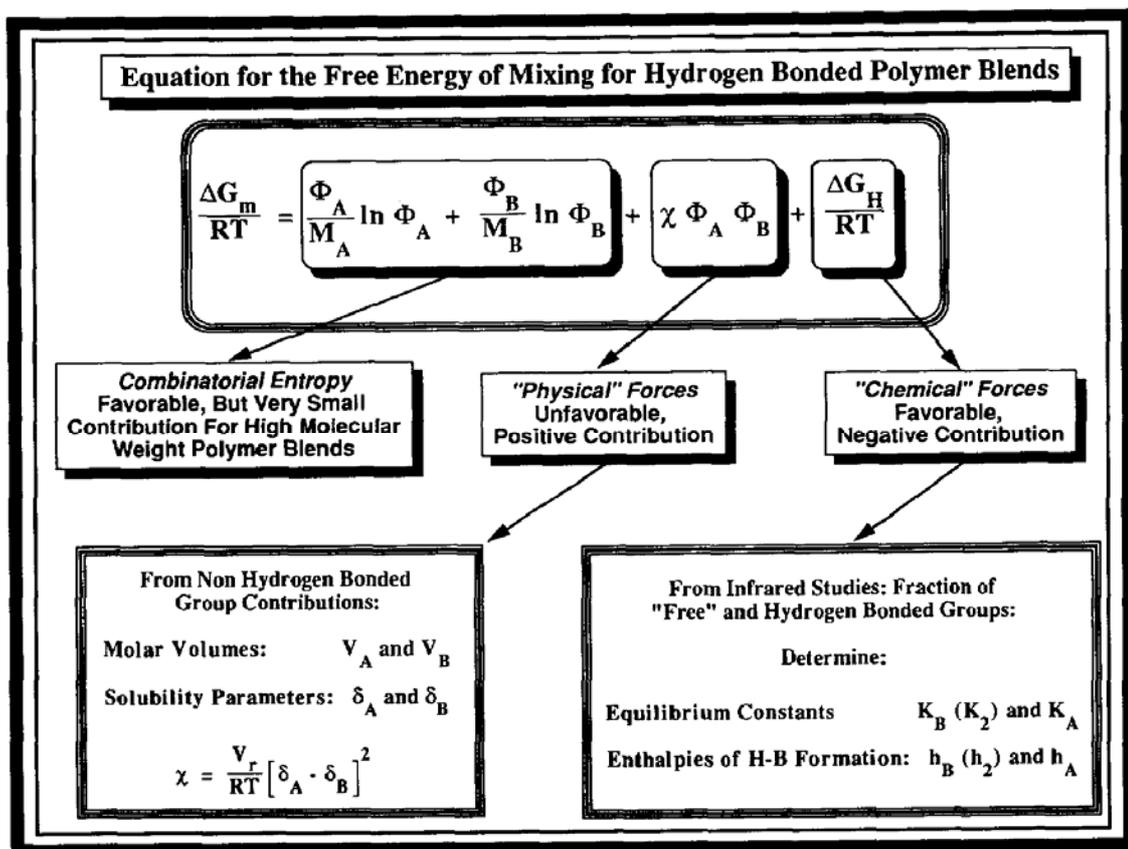


Figure 1- 4 Painter-Coleman對傳統的Flory-Huggins方程式加入一項

$\Delta G_H/RT$ 用來計算強交互作用力對自由能的改變<sup>25</sup>

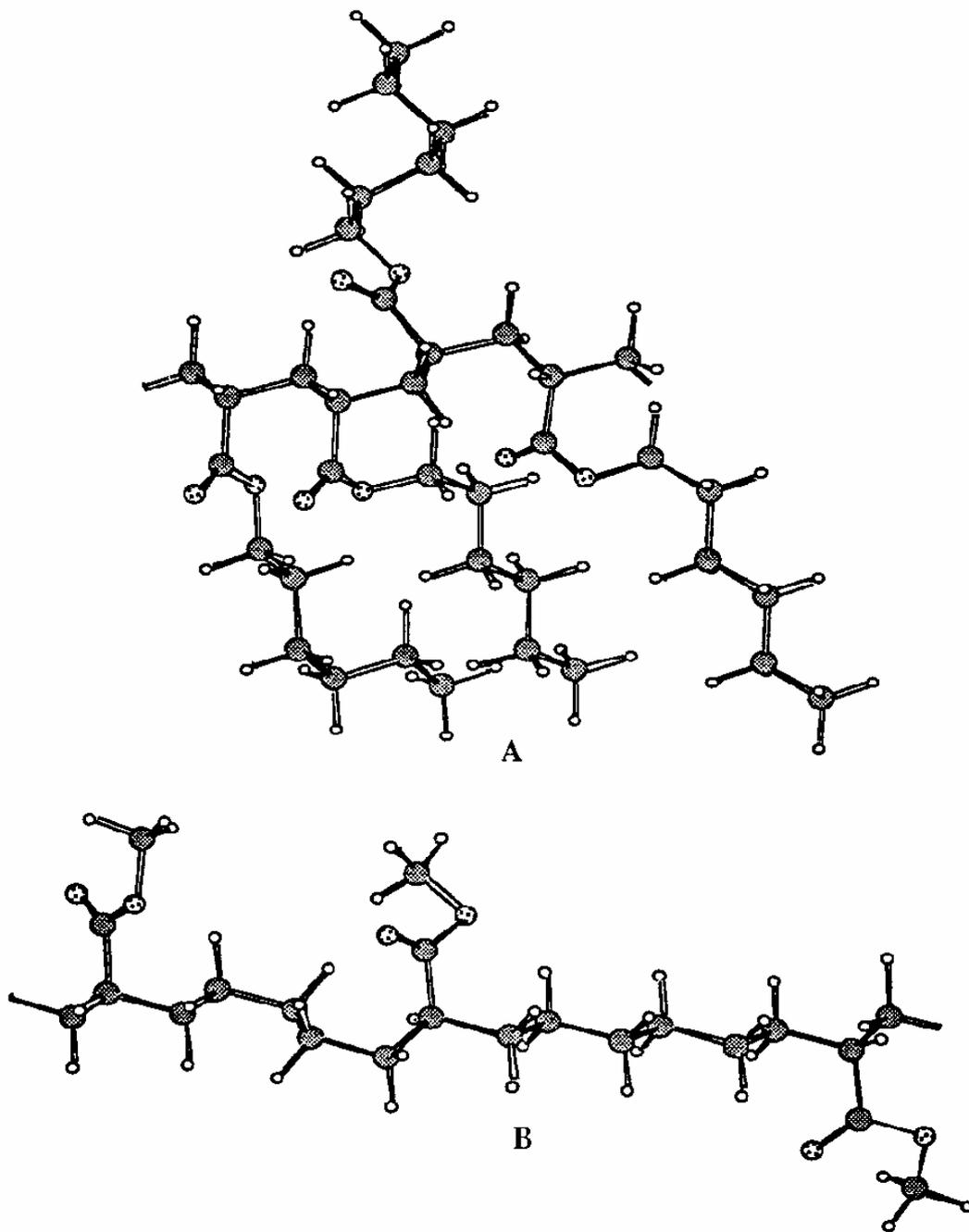


Figure 1- 5 Model depicting a typical section of the polymer chain of ( A ) PHMA and ( B ) an equivalent EMMA copolymer containing the same average number of methylene groups in the specific repeat.<sup>34</sup>

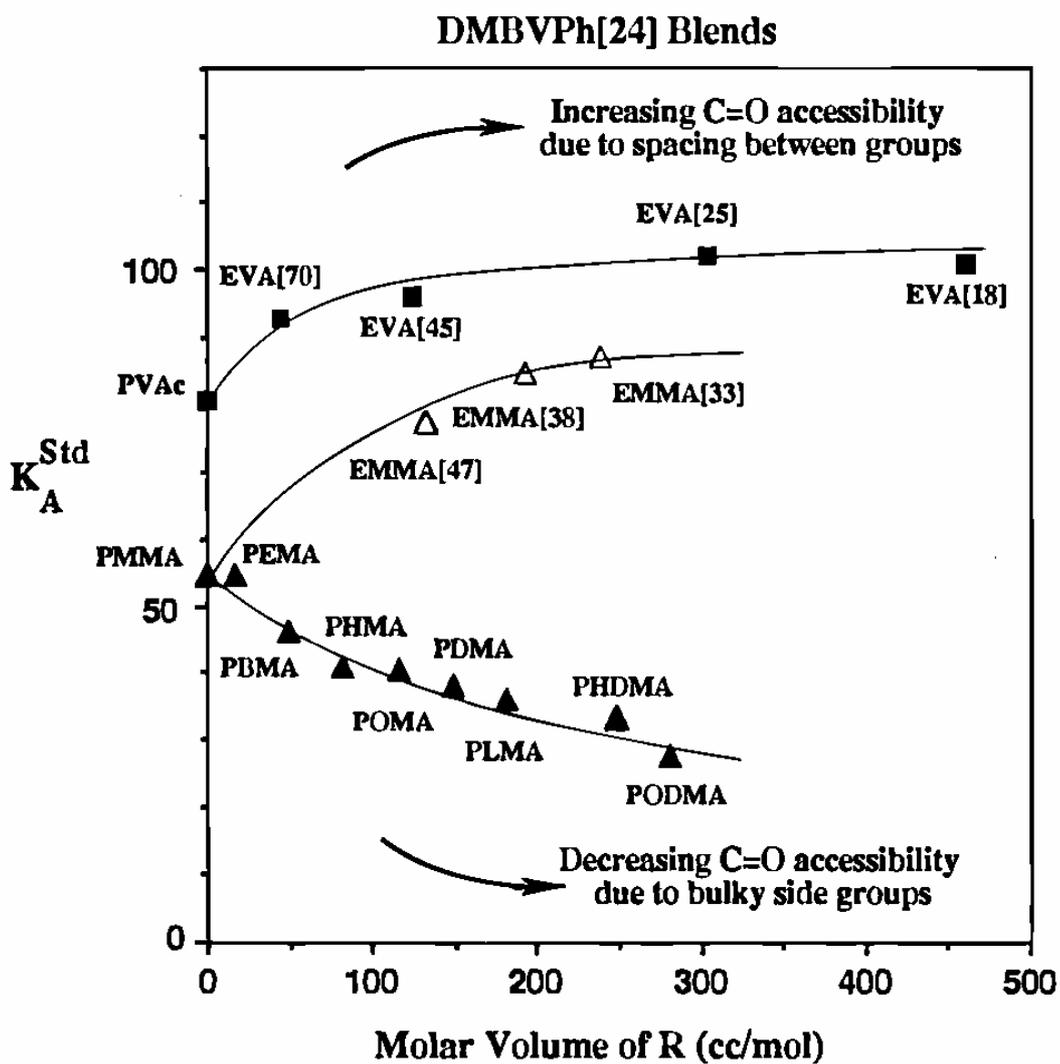


Figure 1- 6 A plot of  $K_A^{Std}$  vs. the molar volume of R for DMVBPh[24] blend with EVA and EMMA copolymers and the homologous series of PAMA from PMMA to PODMA.<sup>34</sup>

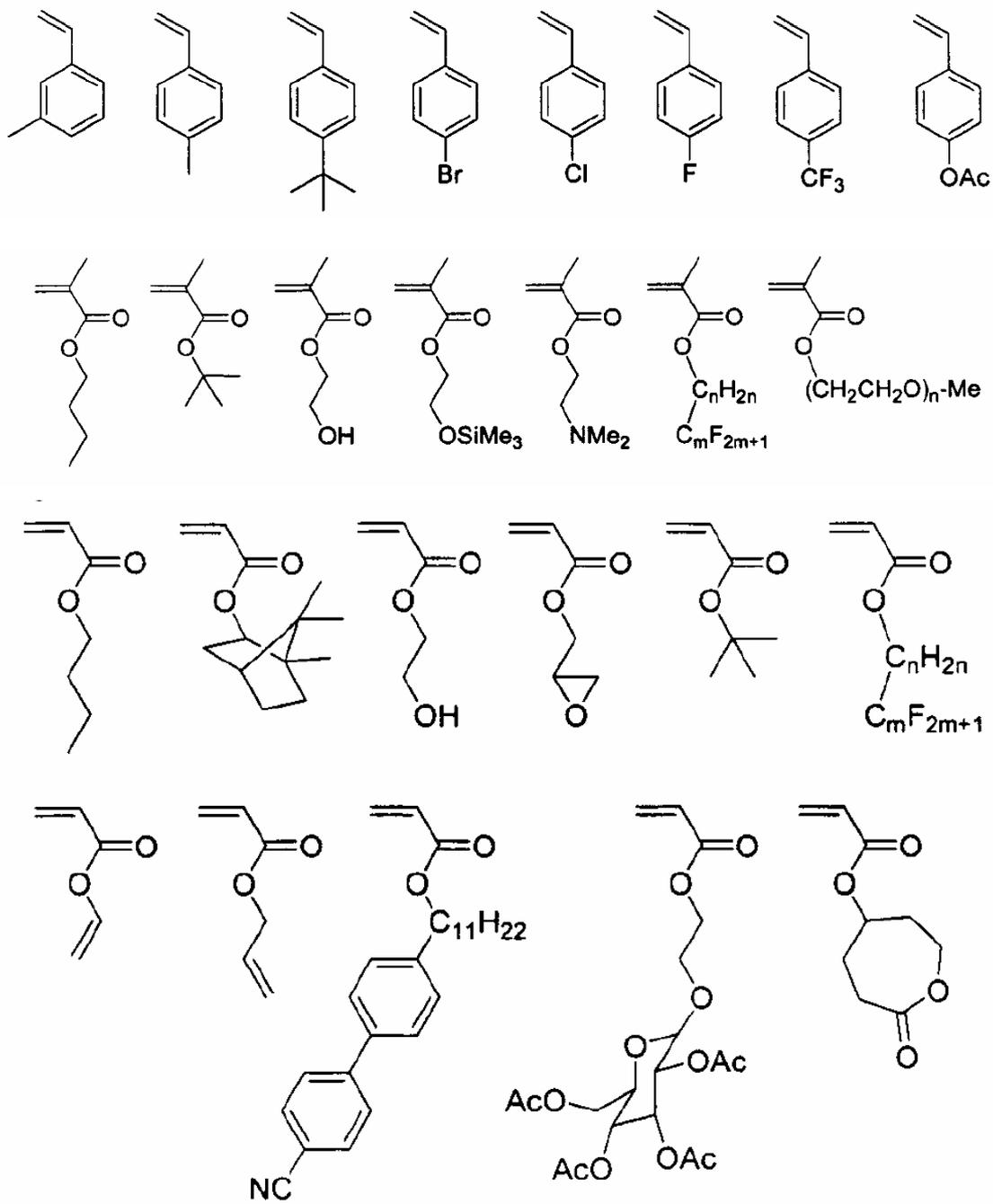


Figure 1- 7 適合以ATRP聚合反應的單體種類<sup>40</sup>

## 第二章 研究動機

### 2-1 實驗研究動機

近幾年來，最被廣為研究的含氫鍵作用力之高分子聚摻系統就屬 poly( vinylphenol )/poly( methyl methacrylate ) 聚摻系統，即 PVPh/PMMA 聚摻系統<sup>1-11</sup>。如 Sermal<sup>1</sup> 等人研究 PVPh/PMMA 聚摻系統的相行為，基於 DSC 的分析結果，他們發現 PVPh 和 PMMA 是互溶的，且 PVPh 上的 OH 基與 PMMA 上的 C=O 基其分子間作用平衡常數 ( inter-association equilibrium constant )  $K_A$  為 37.4。同時，Zhang<sup>2</sup> 等人利用 <sup>13</sup>C 的交錯極化/魔術角旋轉 ( CP/MAS ) 的固態核磁共振光譜儀 ( Solid-state NMR ) 來分析 PVPh/PMMA 聚摻系統的相容性，判斷 PVPh/PMMA 聚摻系統是不互溶的，而此矛盾的結果乃歸因於聚摻時使用的溶劑不同所致。這指出若 PVPh/PMMA 聚摻時所使用的溶劑為 丁酮 ( methyl ethyl ketone , MEK )，此時 PVPh/PMMA 聚摻系統為互溶的；若使用的溶劑為 四氫呋喃 ( tetrahydrofuran , THF )，則 PVPh/PMMA 聚摻系統為不互溶的，此現象乃是因為溶劑分子也參與氫鍵作用的關係，因此導致此系統變為不互溶<sup>4, 12</sup>。

此外，Painter 和 Coleman 也提出氫鍵官能基形成氫鍵的數目會受到分子內屏蔽及官能基親合穩定效應所影響<sup>13</sup>，他們以紅外線光譜儀來測定 PVPh 與 poly( ethyl methacrylate ) ( PEMA ) 聚摻系統中不同溫度

及組成下 C=O 基產生氫鍵的比例，並與相近的系統 ethyl methacrylate-*random*-vinylphenol ( EMAVPh )、PVPh/ethyl isobutyrate ( EIB )之溶液和小分子量的 4-ethylphenol ( EPh )/EIB之混合溶液來比較<sup>14</sup>，而發現在相同溫度及相等的當量濃度下，這些系統的分 子間產生氫鍵之作用平衡常數是不相同的。此外，根據Painter-Coleman作用模型( PCAM )<sup>15</sup>，可得知EMAVPh之雜亂式共聚高分子其分子間作用平衡常數 $K_A$ 為 67.4，高於PVPh/PEMA聚摻系統之 $K_A$ ( 37.4 )，這乃是因為分子內屏蔽效應、空間上的擁擠及立體障礙使得氫鍵官能基旋轉的自由度下降，所以PVPh/PEMA系統的 $K_A$ 會較小<sup>13</sup>。於本研究中，我們將探討序列分布對PVPh-*co*-PMMA系統氫鍵強度的影響，然而，我們可以發現過去只有少數幾篇文獻探討過序列分布對共聚物系統中氫鍵強度的影響<sup>16-17</sup>。

Katime等人研究poly( vinyl acetate-*co*-vinyl alcohol )系統中的氫鍵強度<sup>16</sup>，並且發現由酸水解反應所得到的共聚物較偏向雜亂式共聚物，且C=O基和OH基產生氫鍵作用會與OH基自身產生氫鍵作用競爭，而也證明了其與共聚物上的序列分布有著很大的關係。此外，由本實驗室發表的一篇文獻指出由酸和鹼作部份水解的poly( vinylphenol-*co*-acetoxystyrene )<sup>17</sup>，其得到的產物序列分布是不同的，且因為由酸水解得到的共聚物序列分布較趨向雜亂式共聚物，因

此其C=O基產生氫鍵的比例、玻璃轉移溫度及分子間作用平衡常數都較由鹼水解得到的共聚物高。

然而，這幾篇文獻都是探討由不同的水解方式得到不同序列分布的共聚物，並沒有人針對團聯式共聚高分子來做研究，因此，我們以陰離子聚合反應合成 poly( vinylphenol-*b*-methyl methacrylate )、以自由基聚合反應合成 poly( vinylphenol-*r*-methyl methacrylate )及以原子轉移自由基聚合反應合成 poly( vinylphenol-*b*-methyl methacrylate )，在加上 PVPh/PMMA 聚摻系統，探討共聚物系統中序列分布對氫鍵作用力強度的影響，以微分掃描熱卡計( DSC )及紅外線光譜儀( FT-IR )測其玻璃轉移溫度、C=O 基產生氫鍵的比例，探討序列分布的影響，並以 Painter-Coleman 作用模型( PCAM )為基準計算其分子間作用平衡常數。

## 2-2 參考文獻

1. Serman, C. J.; Painter, P. C.; Coleman, M. M., *Polymer* **1991**, *32*, 1049.
2. Zhang, X.; Takegoshi, K.; Hikichi, K., *Macromolecules* **1991**, *24*, 5756.
3. Li, D.; Brisson, J., *Macromolecules* **1996**, *29*, 868.
4. Dong, J.; Ozaki, Y., *Macromolecules* **1997**, *30*, 286.
5. Serman, C. J.; Xu, Y.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2015.
6. Li, D.; Brisson, J. *Polymer* **1998**, *39*, 793.
7. Li, D.; Brisson, J. *Polymer* **1998**, *39*, 801.
8. Hsu, W. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 1425.
9. Jong, L.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K. *Polymer* **1993**, *34*, 48.
10. Hsu, W. P.; Yeh, C. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 431.
11. Xu, Y.; Graf, J.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Polymer* **1991**, *32*, 3103.
12. Wang, L. F.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1991**, *29*, 619.
13. Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Polymer Blends*; Paul, D. R., Ed.; John Wiley & Sons: New York, **2000**; Vol. 1.

14. Coleman, M. M.; Xu, Y.; Painter, P. C. *Macromolecules* **1994**, *27*, 127.
15. Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. “*Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends. Technomic Publishing*”, Lancaster, PA, **1991**.
16. Isasi, J. R.; Cesteros, L. C.; Katime, I. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2200.
17. Kuo, S. W.; Liu, W. P.; Chang, F. C. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5165.



## 第三章 實驗

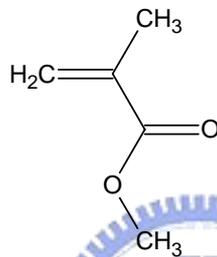
### 3-1 藥品

1. 甲基丙烯酸甲酯 Methyl methacrylate ( MMA )

來源：SHOWA，99%

規格：MW=100.12，d=0.93，m.p.=-48°C，b.p.=100°C

化學結構：

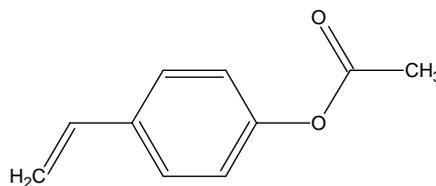


2. 乙醯氧基苯乙烯 4-Acetoxy styrene ( AS )

來源：Lancaster，95%

規格：MW=162.19，d=1.060，m.p.=7-8°C，b.p.=259-260°C

化學結構：

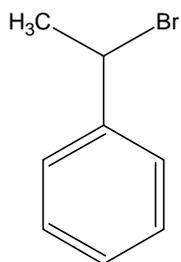


3. 1-Bromoethyl benzene

來源：TCI

規格：MW=185.06，d=1.35，b.p.=94°C

化學結構：

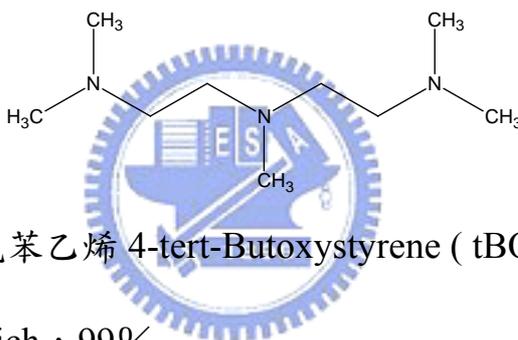


4. 螯合基 *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylenetriamine  
( PMDETA )

來源：TCI，98%

規格：MW=173.30，d=0.830，b.p.=198°C

化學結構：

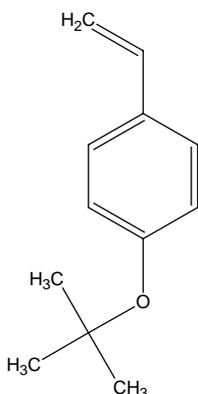


5. 第三丁基氧苯乙烯 4-*tert*-Butoxystyrene ( tBOS )

來源：Aldrich，99%

規格：MW=176.26，d=0.936，m.p.=-38°C，b.p.=72-73°C

化學結構：

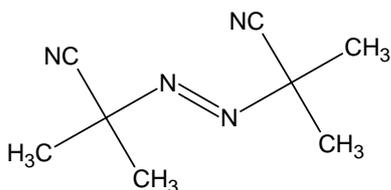


6. 2,2'-Azobis-isobutyronitrile ( AIBN )

來源：SHOWA，99%

規格：MW=164.21，m.p.=100-103°C

化學結構：



#### 7. 二甲苯 Xylene

來源：TEDIA，98.5%

規格：FW=106.7，d=0.86，b.p.=137-140°C

#### 8. 溴化銅 Copper(I) bromide ( CuBr )

規格：MW=141.86，m.p.=498°C，b.p.=137-140°C

#### 9. 苯 Benzene

來源：TEDIA，99%

規格：FW=78.11，d=0.786，b.p.=81.6°C

#### 10. 四氫呋喃 Tetrahydrofuran ( THF )

來源：TEDIA，99.8%

規格：FW=72.11，d=0.886，b.p.=65-67°C

#### 11. 2-丁基鋰 sec-Butyl lithium

來源：CHEMETALL，1.3 M in cyclohexane

規格：FW=64.06，d=0.75

12. 氫化鈣  $\text{CaH}_2$

來源：ACROS，93%

規格：FW=42.09，d=1.9

13. 正-丁基鋰 n-Butyl lithium

來源：CHEMETALL，2.5M in hexane

規格：FW=64.06，d=0.684

14. 1,1-Diphenylethylene

來源：ACROS，99%

規格：FW=180.25，d=0.991

15. 甲醇 Methanol

來源：TEDIA，99.9%

規格：FW=32.04，d=0.791，b.p.=64.7°C



16. 鹽酸 HCl

來源：SHOWA，35%

規格：FW=36.46

17. 氫氧化鈉 NaOH

來源：SHOWA，96.0%

規格：FW=40.00

18. 1,4-二氧陸園 1,4-dioxane

來源：TEDIA，99.9%

規格：FW=88.11，d=1.034，b.p.=100-102°C

19. 乙醚 Ethyl Ether

來源：TEDIA，99.9%

規格：FW=74.12，d=0.715，b.p.=34.6°C

20. 丁酮 Methyl Ethyl Ketone

來源：TEDIA，99.6%

規格：FW=72.11，d=0.805，b.p.=80°C



### 3-2 實驗儀器

1. 凝膠滲透層析儀 ( Gel Permeation Chromatography, GPC ) : Hitachi L7100
2. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 ( Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR ) : Nicolet Avatar 320 FT-IR Spectrometer
3. 高磁場核磁共振光譜儀 ( Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR ) : Varian Unitynova 500 NMR Spectrometer, 國科會新竹貴重儀器中心
4. 微分掃描熱卡計 ( Differential Scanning Calorimeter, DSC ) : Du Pont TA Instrument DSC-2010

### 3-3 實驗儀器測試方法

#### 3-3.1 凝膠滲透層析儀( 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的時間取決於分子量之大小，當分子量越大，則穿過之孔隙大，越快出來；反之，分子量越小，停留再管柱內的時間越久。因此我們可以利用凝膠滲透層析儀( GPC )來測量高分子之分子量與高分子之數目、重量平均分子量(  $M_n$ 、 $M_w$  )及分子量分布( Polydispersity, PDI )。

本研究使用Hitachi L7100 幫浦，L-7420 紫外光偵測器( UV detector )及Refractive Index detector折射偵測器( RI detector )，兩管PS400、PS40 管柱串聯。樣品取 2 毫克，溶於 1mL之THF或DMF，流速為  $0.6 \text{ cm}^3/\text{min}$ ，注入的量為  $25\mu\text{L}$ ，且紫外光偵測波長為  $254\text{nm}$ ，沖提液為THF時，溫度  $35^\circ\text{C}$ ；沖提液為DMF時，溫度則為  $55^\circ\text{C}$ 。標準品均為聚苯乙烯。

#### 3-3.2 高磁場核磁共振光譜儀( Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, NMR )

核磁共振是研究自旋角動量不為零的原子核所具有的核矩與外加電磁波脈衝( Pulse )產生磁作用力，進而對分子作結構上之分析鑑

定。由於原子核本身具有磁矩，當其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 光譜所測量的是原子核本身，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，又稱為化學位移( Chemical Shift )，我們可透過不同之化學位移來鑑定分子之結構。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 )會使原先之原子核的頻率分裂。此外，我們還可利用積分面積比來求得原子核個數。針對共聚物，我們也可求得其共聚組成與反應競爭比。

本實驗是採以 Varian Unityinova 500 MHz NMR Spectrometer 氫核磁共振光譜(  $^1\text{H-NMR}$  )來測定樣品，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 )。

本實驗亦以 Varian Unitynova 500 MHz NMR Spectrometer 碳核磁共振光譜( $^{13}\text{C}$ -NMR)來測定樣品。

### 3-3.3 紅外線光譜儀( Fourier Transform Infrared, FT-IR )

紅外線光譜儀乃是利用分子伸縮( Stretching )或彎曲( Bending )振動時所需要的能量和紅外線之能量相近的原理，所以當使用紅外線照射樣品時，會有不同之吸收峰。而紅外線光譜儀除了可用來鑑定分子主要官能基外，也可用來判別分子間有無交互作用力，以作定性之探討。



本研究採用 Nicolet Avatar 320 之機型。樣品製備分成固體法與液體法。液體法是取 10 毫克之樣品溶於 1mL 溶劑中，把溶液滴至溴化鉀( KBr )塩片上，再將溶劑烘乾，即可掃描光譜。而固體法乃將固體樣品與 KBr 以 1：9 混合研磨均勻，並用壓片之 cell 製成塩片即可掃描光譜。掃描次數為 32 次，解析度為 1 波數(  $\text{cm}^{-1}$  )，掃描範圍為 400-4000 波數(  $\text{cm}^{-1}$  )，並且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。

### 3-3.4 微分掃描熱卡計( Differential Scanning Calorimeter, DSC )

微分掃描熱卡計是測量樣品與標準品之熱流差異，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( $\Delta H$ )與轉折變化，此熱焓變化為尖峰，通常尖峰表示結晶( $T_c$ )與( $T_m$ )，而轉折吸熱現象則代表玻璃轉移溫度( $T_g$ )。

本實驗乃使用Du-Pont DSC-2010 機型。首先取 4-6 毫克之樣品放入鋁盤中，再利用壓盤機密封。在氮氣流量為 25 mL/min下，以 20 °C/min的升溫速率，從室溫升至 200°C，再降回 30°C，然後進行第二次掃描，以相同之升溫速率從 30°C 升溫至 250°C，並且紀錄熱焓變化與溫度之關係，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 合成步驟

本研究係以原子轉移自由基聚合反應 ( ATRP ) 合成 PAS-*b*-PMMA、以自由基聚合反應合成 PtBOS-*r*-PMMA 及以陰離子聚合反應合成 PtBOS-*b*-PMMA，然後再分別進行水解，得到不同序列分佈之 PVPh-*co*-PMMA。詳細的合成步驟分別於下面各小節詳述之。

#### 3-4.1 以陰離子聚合合成 PVPh-*b*-PMMA、PMMA 及 PVPh

首先將已除氣過的溶劑四氫呋喃及第三丁基氧苯乙烯單體注入反應瓶中，接著加入起始劑 2-丁基鋰，整個反應在-78°C 進行 2 小時，2 小時後加入甲基丙烯酸甲酯單體，再繼續反應 2 小時，最後以甲醇來終止反應。

將反應液緩慢滴入甲醇進行再沉澱，過濾後得白色粉末，放入真空烘箱以室溫烘一個晚上，即為 PtBOS-*b*-PMMA。

取部分的PtBOS-*b*-PMMA於 500mL 雙頸瓶中，於瓶中加入大量的 1,4-二氧六環及適量的 37% 鹽酸，然後在氫氣下以 80°C 反應 24 小時。反應結束後，待反應液冷卻至室溫，慢慢滴入甲醇與水體積比為 3: 7 的共溶劑中，再用 10% 的氫氧化鈉水溶液中和上述溶劑，將pH 值控制在 6-7 之間，使用抽氣過濾將沉澱物濾出後，用四氫呋喃溶解

之，然後以水和甲醇之共溶劑進行第二次再沉澱，以確保去除掉殘留的酸或鹽類，將最後收集的沉澱物放入 80°C 真空烘箱抽真空烘 24 小時以上，待其完全乾燥後，即為 PVPh-*b*-PMMA<sub>(Anionic)</sub>。

並以陰離子聚合合成 PMMA 與 PVPh 之單聚高分子，用來與 PVPh-*co*-PMMA 比較。

### 3-4.2 以原子轉移自由基聚合(ATRP)合成 PVPh-*b*-PMMA

首先秤取 0.0793g 的溴化銅於 100mL 之雙頸瓶中，抽真空 10 分鐘，然後再以氬氣回壓，重複此步驟三次，確保瓶中以無殘留之氧氣，接著加入 24.97mL 已除去氧氣的二甲苯及 10g( 10.62mL)的甲基丙烯酸甲酯單體，並取 0.092g( 68.46  $\mu$ L)之 1-Bromoethyl benzene 與 0.0883g( 106.4 $\mu$ L)的螯合基緩緩注入雙頸瓶中，攪拌一小時使銅離子錯合完全後，於氬氣下，90°C 油浴中反應 8 小時。

8 小時之後，以四氫呋喃稀釋反應液，再加入離子交換樹脂 ( Amberlite, IR-120, H-form )攪拌約 30 分鐘至一個小時，直至離子交換樹脂變綠為止，再將反應液通過內鋪有一層 0.1cm之中性的三氧化二鋁( Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )的陶瓷漏斗，去除反應液中的銅離子。最後將反應液慢慢滴入甲醇中進行再沉澱，過濾後得白色粉末狀產物，將其放入 60 °C烘箱抽真空 24 小時除去殘餘溶劑後，即為末端帶有溴基的聚甲基

丙烯酸甲酯(PMMA-Br)。

量秤 0.072g 的溴化銅和 0.7g 的巨起始劑 PMMA-Br 一起加入 100mL 之雙頸瓶中，抽真空 10 分鐘，然後再以氫氣回壓，重複此步驟三次，確保瓶中以無殘留之氧氣，接著加入 7.35mL 已除去氧氣的溶劑二甲苯及 1.707g( 1.611mL )的乙醯氧基苯乙烯單體，再取 0.0884g( 106.53  $\mu$ L )的螯合基，緩緩注入雙頸瓶中，攪拌一小時使銅離子錯合完全後，於氫氣下，110°C 油浴中反應 96 小時，待瓶中反應溶液變得較黏稠且呈深綠色，即可停止反應。

以四氫呋喃稀釋反應液，再加入離子交換樹脂攪拌約 30 分鐘至一個小時，直至離子交換樹脂變綠為止，再將反應液通過內鋪有一層 0.1cm 之中性的三氧化二鋁的陶瓷漏斗，去除反應液中的銅離子。最後將反應液慢慢滴入甲醇中進行再沉澱，過濾後得白色粉末狀產物，將其放入 60°C 烘箱抽真空 24 小時除去殘餘溶劑後，即為 PAS-*b*-PMMA。

取部分的 PAS-*b*-PMMA 於 250mL 之雙頸瓶中，以 1,4-二氧六環溶解，並緩慢滴入 0.3N 的氫氧化鈉水溶液，於氫氣下，以油浴 90°C 反應 5 小時。5 小時後，待反應液冷卻至室溫，將其慢慢滴入乙醚進行再沉澱，然後過濾收集沉澱物，再以 Soxhelt Extraction 純化，以水當洗劑，約 72 小時，以確保移除殘留的氫氧化鈉，最後以真空烘箱 80°C 烘至隔天，即為最終產物 PVPh-*b*-PMMA<sub>(ATRP)</sub>。

### 3-4.3 以自由基聚合合成 PVPh-*r*-PMMA

將甲基丙烯酸甲酯單體與第三丁基氧苯乙烯單體注入反應瓶內，加入適量的溶劑苯，待其攪拌混合均勻後，再加入起始劑 AIBN，在氬氣下以 70°C 反應 12 小時，並在反應轉化率約 4-9% 時，抽出少量反應液用來分析、決定兩種單體之反應活性比( reactivity ratio )。

反應結束後，用水與甲醇作為共溶劑進行數次再沉澱，以確保將為反應之單體去除，過濾、乾燥後，即得 PtBOS-*r*-PMMA。後續的水解步驟，已於前面詳述過，在此便不再重複，水解後，即為我們所要的 PVPh-*r*-PMMA。



### 3-4.4 聚摻( Blend )

聚摻部分是用單聚的 PMMA 與 PVPh 以丁酮作為溶劑，攪拌 6-8 小時均勻混合之，然後成膜於鐵氟龍盤上，然後靜置在室溫下約一天，待大部分之溶劑自然揮發後，再將鐵氟龍盤放入真空烘箱內，以 50°C 抽真空 2 天，除去殘留之丁酮，將樣品從鐵氟龍盤上取下，即完成聚摻所需之樣品 PVPh/PMMA。

## 第四章 結果與討論

### 4-1 PVPh-co-PMMA 的鑑定

#### 4-1.1 以陰離子聚合合成 PVPh-*b*-PMMA

此團聯式共聚高分子PVPh-*b*-PMMA乃是由連續的陰離子聚合反應以及一水解反應去除保護基所得，其實驗合成反應步驟為Scheme 4-1 所示；Figure 4-1 為單聚的PtBOS與PVPh-*b*-PMMA之凝膠滲透層析儀分析，由Figure 4-1 可明顯看出從PtBOS聚合成PVPh-*b*-PMMA後分子量的變化，以及狹小的分子量分布。雖然PVPh-*b*-PMMA在先前並沒有被研究探討過，但是以陰離子聚合反應聚合MMA<sup>1-2</sup>單體和帶有保護基的Hydroxystyrene<sup>3-5</sup>單體在文獻中是很常見的。為了合成單一分子量分布的PVPh鏈段，聚合之前必須有一保護基於OH基上，否則將會導致反應鏈的末端終止反應，許多不同的保護基可以用來保護OH基並可成功地應用於陰離子聚合反應上，例如：*tert*-butyl ether<sup>5</sup>和 *tert*-butyldimethylsilyl<sup>4</sup>官能基。本研究乃採用具*tert*-butyl ether保護基的單體，因為此單體易取得及聚合，且以簡單的水解反應就可去除保護基得到我們所需的PVPh。

為了確認保護基完全去除且轉變成為OH基，可用高磁場核磁共振光譜儀( NMR )測其氫譜( <sup>1</sup>H )與碳譜( <sup>13</sup>C )來驗證，Figure 4-2 為PtBOS-*b*-PMMA水解前後之<sup>1</sup>H NMR光譜圖，從水解前的氫譜中可看

到 *PtBOS-b-PMMA* 的第三丁基上的九個氫其化學位移位於 1.29 ppm(以 *acetone-d<sub>6</sub>* 當溶劑)；而水解去除保護基後，也就是將 *PtBOS* 鏈段上的第三丁基去除，於 1.29 ppm 的訊號完全消失，此外，團聯式共聚高分子主鏈上所有的氫其化學位移約在 1-2 ppm 處，化學位移在 8.0 ppm 處為水解後 *PVPh-b-PMMA* 之 OH 基。<sup>13</sup>C NMR 也可用來判斷 *PtBOS-b-PMMA* 是否完全水解，Figure 4-3 為團聯式共聚高分子 *PtBOS-b-PMMA* 水解前後之 <sup>13</sup>C NMR 光譜圖，水解前 *PtBOS* 鏈段中第三丁基上的四級碳其化學位移在 78.0 ppm 處，完全水解後，所有的第三丁基被打斷而形成 OH 基，所以化學位移 78.0 ppm 的訊號會完全消失。有關 *PtBOS-b-PMMA* 和 *PVPh-b-PMMA* 其他官能基之化學位移的標定均示於 Scheme 4-1。如同先前提過的，第三丁基在本研究中被選作為保護基的理由乃是因為其容易以水解去除，並且不會促使 *PtBOS-b-PMMA* 之 MMA 鏈段上的酯基也被水解，這點可由傅立葉轉換紅外線光譜儀來驗證之，如 Figure 4-4 (c) 所示，水解後的 *PVPh-b-PMMA* 中 PMMA 鏈段的 C=O 伸縮振動的特徵吸收峰仍然存在於 1690-1750 cm<sup>-1</sup>，另外，由 Figure 4-1 也可看出其水解後仍然維持單一波峰現象，且分子量大大於單聚的 *PtBOS*，證明 PMMA 沒有被水解掉。

此外，*PVPh-b-PMMA* 兩個鏈段的分子量比乃由 <sup>1</sup>H NMR 來決定，分析並計算兩個鏈段 PMMA 與 *PVPh* 上的氫，找出兩個可用來比較的

訊號，以其相對強度便可推算出兩鏈段的分子量比，詳細的計算如下，PVPh鏈段其苯環上的四個氫化學位移為 6.4-6.8 ppm，而PMMA鏈段上酯基後方所接的甲基上的三個氫化學位移則在 3.6 ppm，比較這兩處訊號的強度即可得知PVPh與PMMA的相對分子量比，PVPh-*b*-PMMA兩鏈段的總分子量合是用凝膠滲透層析儀測量所得，實驗數據如Table 4-1 所示，而Table 4-1 中“PVPh-*b*-PMMA”後面的數字*n*代表PVPh與PMMA其分子量的比。

#### 4-1.2 以自由基聚合合成 PVPh-*r*-PMMA

此雜亂式共聚高分子PVPh-*r*-PMMA是以AIBN作為反應起始劑、苯為溶劑、反應溫度為 70°C在氫氣的環境下反應，詳細的反應合成步驟如Scheme 4-2 所示，本研究係以改變MMA和*t*BOS兩種單體的濃度合成一系列不同組成的*Pt*BOS-*r*-PMMA，然後再進行水解得到PVPh-*r*-PMMA，測其<sup>1</sup>H NMR及<sup>13</sup>C NMR確保*Pt*BOS已完全水解為PVPh，接下來如同前一小節所述，整個PVPh-*r*-PMMA兩鏈段的總分子量由凝膠滲透層析儀測量所得，而兩個鏈段的分子量比乃由<sup>1</sup>H NMR來決定，實驗數據如Table 4-2 所示。

為了判斷PVPh-*r*-PMMA的組成，本研究參照Kelen-Tüdös法則<sup>6-7</sup>分別計算出MMA和*t*BOS的反應活性比 $r_1$ 與 $r_2$ ，而 $r_1=k_{11}/k_{12}$ 、 $r_2=k_{22}/k_{21}$ 代

表上述兩種單體在聚合時跟自身反應和跟另一種單體反應的速率比 (ratio of homopropagation/crosspropagation)，且所有以自由基聚合的 PtBOS-*r*-PMMA 均於相同的條件及狀態下反應聚合(如實驗部分所述)，此外，為了降低單體進料比的差異造成的誤差，於反應轉化率低於10%時即終止反應。Kelen-Tüdös法則是依據包含  $\eta$ 、 $\zeta$  兩個參數的 “copolymerization equation”<sup>8-9</sup> 進而推導出反應活性比。Figure 4-5 為依本研究之實驗成果做圖以計算求得 PtBOS-co-PMMA 之  $r_{\text{PMMA}}=0.8$ ， $r_{\text{PtBOS}}=0.28$ ，且從圖中可清楚看出數據成一線性關係，表示本研究中的 PMMA 與 PtBOS 兩者的共聚關係遵循 two-parameter (terminal) model，而當  $r_1$  與  $r_2$  的乘積介於 0.18-0.25 之間，此共聚物的序列分佈 (sequence distribution) 會區向於隨機 (random) 分佈。

#### 4-1.3 以原子轉移自由基聚合合成 PVPh-*b*-PMMA

此團聯式共聚高分子 PVPh-*b*-PMMA 乃由兩段的 ATRP 聚合而成及一簡易的水解步驟所得，詳細的反應合成步驟如 Scheme 4-3 所示，Figure 4-6 (a) 為第一段 ATRP 聚合合成的 PMMA-Br 巨起始劑之 <sup>1</sup>H NMR 氫譜，而起始劑末端的苯環上的五個氫化學位移約在 7.0-7.3 ppm 處，放大即可觀察到，在圖中標示為 a，其可用來與 PMMA 鏈段上酯基後方所接的甲基上的三個氫標示為 b 化學位移於 3.6 ppm 處來

做比較，即可得知巨起始劑PMMA-Br之分子量。之後接著進行第二段的ATRP聚合合成PAS-*b*-PMMA，Figure 4-6 ( b )為PAS-*b*-PMMA之<sup>1</sup>H NMR 氫譜，其結構上訊號化學位移的標示也示於圖中，利用PMMA鏈段上酯基後方所接的甲基上的三個氫a與PAS鏈段上的乙醯基上的三個氫c兩訊號強度的比較，即可得知兩鏈段分子量的比，且PMMA鏈段的分子量已由Figure 4-6 ( a )求得，所以在此也可求得PAS鏈段的分子量。PAS-*b*-PMMA經水解之後即得最終產物PVPh-*b*-PMMA，其<sup>1</sup>H NMR 氫譜為Figure 4-6 ( c )。而所有PMMA、PAS-*b*-PMMA及PVPh-*b*-PMMA之實驗數據如Table 4-3、4-4 所示。此外，Figure 4-7為( a )PMMA、( b )PAS-*b*-PMMA、( c )PVPh-*b*-PMMA之紅外線光譜圖，此三者最明顯不同處為OH基及C=O基之特徵吸收峰，單聚的PMMA其C=O基吸收峰位於 1730cm<sup>-1</sup>，而PAS-*b*-PMMA之C=O基吸收峰位於 1765cm<sup>-1</sup>與 1730cm<sup>-1</sup>，且 3445cm<sup>-1</sup>為PMMA的C=O基之overtone；PAS-*b*-PMMA水解後成為PVPh-*b*-PMMA，Figure 4-7( c )即為PVPh-*b*-PMMA之紅外線光譜圖，可清楚看到OH基特徵吸收峰位於3000—3600 cm<sup>-1</sup>。

## 4-2 紅外線光譜儀分析( FT-IR analysis )

PVPh-*co*-PMMA於紅外線光譜中，有數個特徵吸收峰會受到氫鍵作用 ( Hydrogen-bonding interaction ) 影響，Figure 4-8 為PVPh-*co*-PMMA 與 PVPh/PMMA 聚摻系統之紅外線光譜圖於2700-3800  $\text{cm}^{-1}$ 的OH特徵吸收峰，( a )為自由基聚合反應合成之PVPh-*r*-PMMA，( b )為陰離子聚合反應合成之PVPh-*b*-PMMA，( c )為PVPh與PMMA聚摻系統。從圖中可以清楚看到，不論是(a)、(b)或(c)位於3100-3600 $\text{cm}^{-1}$ 的OH伸縮振動特徵吸收峰之強度隨著PVPh鏈段比例的增加而增加，且有往低波數移動之現象，同時，OH特徵吸收峰也隨著PVPh比例的增加而變寬，代表著不論是此兩種PVPh-*co*-PMMA或PVPh/PMMA聚摻系統內的OH基處於許多不同的環境中，促使OH特徵吸收峰包含了較多種不同的作用型態，而導致此特徵吸收峰變寬。Figure 4-8 中也包含單聚PVPh的紅外線光譜圖，由圖中可觀察到純的PVPh其OH特徵吸收峰非常的寬，這乃是因為純的PVPh中的OH基與其他二聚物( dimer )或多聚物( chain-like multimer )上的OH基產生氫鍵，而此寬特徵吸收峰有一中心點約於3350  $\text{cm}^{-1}$ ；在往高波數的方向約於3525  $\text{cm}^{-1}$ 處，於原寬特徵吸收峰旁出現一側峰( shoulder )，為未與其他OH基作用產生氫鍵的OH基也就是自由的OH基；而PVPh-*co*-PMMA中產生分子間氫鍵

( inter-association hydrogen-bonding )，也就是PVPh鏈段上的OH基與PMMA鏈段上的C=O基產生的氫鍵，其特徵吸收峰準確的位置取決於共聚物的序列分佈與聚摻時的PVPh/PMMA的比例。

把PMMA與PVPh兩者在共聚物裡的比例與在聚摻時的比例列入考量，可以發現PVPh比例較少時，PMMA鏈段上的C=O基與PVPh鏈段上的OH基產生氫鍵，會與PVPh的OH基與OH基自身產生氫鍵 ( self-associated hydrogen-bonding ) 競爭，因此，OH特徵吸收峰會往高波數方向移動，也就是說，此時大部分的OH基都與C=O基作用產生氫鍵，而自由的OH基之特徵吸收峰(  $3525\text{cm}^{-1}$  )與OH-OH產生氫鍵之特徵吸收峰(  $3350\text{cm}^{-1}$  )就相對的減小，幾乎所有的OH基都與C=O基形成氫鍵，所以於紅外線光譜圖上OH特徵吸收峰就會變的很窄 ( narrow )，這種現象在 ( a ) PVPh-*r*-PMMA 中較明顯，而在 ( b ) PVPh-*b*-PMMA 及 ( c ) PVPh/PMMA 聚摻系統中均較不明顯；相反地，在PVPh比例較多時，OH基與其他VPh的二聚物或多聚物上的OH基產生氫鍵，同時，未與其他官能基作用的free OH基也增多，所以導致OH特徵吸收峰變寬。因此，從這些數據我們可得知，PVPh比例多時OH基的自身產生氫鍵作用為主導。

Figure 4-9 為PVPh-*b*-PMMA、PVPh-*r*-PMMA和PVPh/PMMA聚摻系統三者比例相同時(但序列分佈不同)之紅外線光譜圖中OH特徵吸

收峰，由此圖可清楚看到於相同比例的PVPh含量時，兩種PVPh-*co*-PMMA與PVPh/PMMA聚摻系統之OH特徵吸收峰顯著的不同，由自由基聚合而成的PVPh-*r*-PMMA其OH特徵吸收峰位於較高波數的位置；相對地，由陰離子反應聚合而成的PVPh-*b*-PMMA與PVPh/PMMA聚摻兩者其OH特徵吸收峰的位置及形狀較偏向於純的PVPh，也就是說PVPh-*b*-PMMA與PVPh/PMMA聚摻系統裡OH基之週遭環境和在純PVPh裡的情形類似，大部分的OH基都和周遭的OH基作用，傾向於複合的自身產生氫鍵作用，而OH基與OH基作用產生氫鍵於紅外線光譜圖上OH特徵吸收峰會往低波數方向移動，這點乃眾所皆知的。此外，PVPh-*r*-PMMA於MMA比例多時其紅外線光譜圖上之OH特徵吸收峰會往高波數移動，參考Figure 4-8( a )，此時佔少數的OH基完全與MMA鏈段上的C=O基作用產生氫鍵，於紅外線光譜圖上特徵吸收峰的位置為  $3440\text{cm}^{-1}$ ，且正因為PVPh-*r*-PMMA內OH基幾乎只以一種型態存在(與C=O基產生氫鍵)，情況單純許多，所以於紅外線光譜圖上其OH特徵吸收峰比PVPh-*b*-PMMA與PVPh/PMMA聚摻系統之特徵吸收峰窄很多。

PMMA的C=O特徵吸收峰在  $1730\text{cm}^{-1}$ 處，對於PVPh-*co*-PMMA而言，此特徵吸收峰會因鏈段組成的比例及序列分佈的不同而大大的改變，Figure 4-10 為PVPh-*r*-PMMA、PVPh-*b*-PMMA以及PVPh/PMMA

的聚摻於室溫時之紅外線光譜圖  $1670-1760\text{ cm}^{-1}$ ，自由的C=O基特徵吸收峰位於  $1730\text{ cm}^{-1}$ ，而產生氫鍵的C=O基特徵吸收峰位於  $1705\text{ cm}^{-1}$ ，兩吸收峰皆可定量地用高斯函數( Gaussian function )曲線擬合( curve fitting )得到。可想而知，隨著VPh含量的增加，C=O基與OH基形成氫鍵的數量也會增多，若想得知產生氫鍵的C=O吸收峰和自由的C=O基吸收峰的比例，必須考慮其吸收係數( $\alpha$ )之比，因為文獻中Moskala<sup>10</sup>等人之研究指出  $\alpha_{\text{HB}}/\alpha_{\text{F}}=1.5$ ，也就是說產生氫鍵的C=O基吸收峰強度為自由的C=O基吸收峰之 1.5 倍，所以我們必須把產生氫鍵的C=O基吸收峰除以 1.5 倍後，才可用來與自由的C=O基吸收峰作比較。



Table 4-5 乃列出以曲線擬合法分析 PVPh-*b*-PMMA、PVPh-*r*-PMMA及PVPh/PMMA 聚摻系統三者之產生氫鍵的C=O基與自由的C=O基兩吸收峰的數據，由Table 4-5 我們可清楚觀察到，不論是PVPh-*b*-PMMA、PVPh-*r*-PMMA或是PVPh/PMMA聚摻系統，C=O基與OH基產生氫鍵的比例隨著VPh比例的增加而增大，此外，於相同比例的VPh含量下，PVPh-*b*-PMMA與PVPh-*r*-PMMA內產生氫鍵之C=O基的比例均大於PVPh/PMMA聚摻系統內之產生氫鍵之C=O的比例，這是由於單聚高分子與共聚高分子其高分子鏈內連接的情形( chain connectivity )與結構不同導致分子內屏幕( intramolecular

screening )和官能基親合穩定效應( functional group accessibility effect )<sup>11-15</sup>，導致欲產生氫鍵作用的官能基在PVPh-co-PMMA與在PVPh/PMMA聚摻系統裡可旋轉之自由度( degrees of rotational freedom )不等，在PVPh/PMMA聚摻系統內的PVPh因共價鍵的連結導致同一條鏈上的OH基接觸的機會變多，所以與PVPh-b-PMMA與PVPh-r-PMMA相較之下，其OH基與OH基產生氫鍵作用機會較小，也就是說，鏈連接效應與分子內屏蔽效應在PVPh/PMMA聚摻系統內造成的影響較嚴重。分子內屏蔽效應為當高分子鏈上許多相同的分子連結在一起，而鏈彎曲摺疊時會使一些相同的分子被包在裡面，以致於損失了一些可產生氫鍵作用的官能基；因此在高分子聚摻系統內，分子內屏蔽效應會降低分子間氫鍵形成的數目，所以PVPh/PMMA聚摻系統內分子間氫鍵形成之密度相對地小於PVPh-co-PMMA。除了分子內屏蔽效應外，於單聚高分子鏈上官能基間的距離過近以及立體障礙也會使分子間氫鍵形成之密度下降，也就是所謂的官能基穩定效應，此效應主要歸因於立體空間上造成的擁擠與遮蔽<sup>14</sup>。綜合上述之因素，可說明於相同比例之組成下，PVPh/PMMA聚摻系統內C=O基產生氫鍵之比例必小於PVPh-co-PMMA內C=O基產生氫鍵之比例。

此時我們把注意力放在 PVPh-co-PMMA序列分佈之差異上，可清楚觀察到於任何比例上，PVPh-r-PMMA系統中C=O基產生氫鍵之

比例均高於PVPh-*b*-PMMA系統之比例，這乃是因為於PVPh-*r*-PMMA系統中C=O基有較大的機率與OH基形成氫鍵；在此我們以Painter-Coleman作用模型(association model)為準則來決定由陰離子聚合反應合成的PVPh-*b*-PMMA與由自由基聚合反應合成的PVPh-*r*-PMMA個別的分離間作用平衡常數(inter-association equilibrium constant)，而文獻中提出PVPh-*r*-PMMA與PVPh/PMMA聚摻系統兩者的分子間作用平衡常數 $K_A$ 分別為67.4與37.4<sup>16</sup>；另一篇文獻則提出一最小平方法論求出PVPh-*b*-PMMA之分子間作用平衡常數<sup>17</sup>。Table 4-6列出了有關PVPh-*co*-PMMA與PVPh/PMMA聚摻系統的熱力學參數，其中 $K_2$ 、 $K_B$ 分別代表PVPh二聚物與多聚物的自身作用平衡常數，而 $K_A$ 為PMMA與PVPh分子間作用的平衡常數；於是我們從實驗所得之C=O基產生氫鍵比例之數據，利用最小平方法擬合出PVPh-*b*-PMMA之分子間作用平衡常數為47.1。

利用這些 $K_A$ 值並結合PVPh的自身作用平衡常數 $K_2$ 與 $K_B$ ，我們可以擬合出一曲線與實驗數據相當接近，結果示於Figure 4-11，為25°C時於不同的PVPh比例下PMMA鏈段上C=O基產生氫鍵的比例，我們可以清楚看到擬合出來的曲線與實驗值非常的接近，然而，我們發現在PVPh重量比過低或過高時(如PVPh重量比低於0.4時)，此曲線和實驗值會出現較大的偏差，也就是說擬合出來的曲線於PVPh之重量

比介於中間值時較為準確可參考，此現象在文獻中已有人作出合理之解釋<sup>12</sup>，擬合之曲線與紅外線光譜圖之實驗值最為接近的範圍乃於PVPh重量比介於 0.4~0.7 時，這乃是因為於此範圍內PMMA上的自由的C=O基與產生氫鍵的C=O基在紅外線光譜圖上較能清楚的區分開來且能以高斯函數清楚地擬合出兩吸收峰正確之位置；而於 0.4~0.7 之外時，其中一個特徵吸收峰容易變的非常不明顯，看起來像個側峰；此外，從Figure 4-11 中可看到，當PVPh重量比大於 40%時，C=O基產生氫鍵的比例對 $K_A$ 的變化變得較敏感( sensitive )，而PVPh重量比小於 40%時， $K_A$ 的變化對於C=O基產生氫鍵的比例則影響不大。



從Table 4-6 中可觀察到，PVPh-*r*-PMMA的分子間作用平衡常數與PVPh的自身作用平衡常數非常接近，表示此時OH基-OH基產生氫鍵作用與C=O基-OH基產生氫鍵作用兩者的競爭能力很接近，所以很難定義出PVPh-*r*-PMMA系統中何種作用為主導，而此種情況下濃度往往會決定了何種作用為主導。另外，PVPh-*b*-PMMA的分子間作用平衡常數小於PVPh的自身作用平衡常數( 分別為 47.1 與 66.8 )，意味著在PVPh-*b*-PMMA中OH基-OH基形成氫鍵為主要趨勢而不是OH基-C=O基產生氫鍵，更重要的是，PVPh-*r*-PMMA的 $K_A$ 值大於PVPh-*b*-PMMA之 $K_A$ 值，這表示OH基在PVPh-*r*-PMMA內比在

PVPh-*b*-PMMA內有較大的機率跟C=O基產生氫鍵。

先前文獻提出由於高分子為一條長鏈的關係而產生了分子內屏幕的效應<sup>11,18</sup>，因此，Painter和Coleman將此因素列入考量，修正了原本的Painter—Coleman作用模型( PCAM )，藉由導入一參數 $\gamma$ ，作為高分子鏈自身彎曲摺疊時相同之官能基被包覆在裡面形成群集( cluster )的比例，簡略的說，Painter和Coleman修正了原本的 $K_B$ 、 $K_A$ ，而以 $\tilde{K}_B$ 、 $\tilde{K}_A$ 取代之，且其定義如下：

$$\tilde{K}_B = K_B \left[ \frac{\gamma + (1-\gamma)\Phi_B}{\Phi_B} \right] \quad (1)$$

$$\tilde{K}_A = K_A \left[ \frac{1 - (\gamma + (1-\gamma)\Phi_B)}{\Phi_A} \right] = K_A(1-\gamma) \quad (2)$$

其中 $\Phi_B$ 和 $\Phi_A$ 分別為會自身作用的物質B( PVPh )和不會自身作用的物質A( PMMA )兩者的體積分率，而 $\gamma$ 的定義於前面已說明過， $\tilde{K}_A$ 則為“有效的”作用平衡常數( effective equilibrium constant )，為了解決分子內屏幕的問題，Painter和Coleman利用( 1 )和( 2 )式並令 $\gamma=0.30$ 代入式中，因 $\gamma=0.30$ 時最適合於高分子熔融時的狀態<sup>11</sup>；若我們將PVPh-*b*-PMMA的 $\tilde{K}_A$ 值 47.1 代入( 2 )式中，且 $\gamma=0.30$ ，所以我們可以求出PVPh-*b*-PMMA的 $K_A$ 值等於 67.3，而此 $K_A$ 值即為未受分子內屏幕效應所影響的分子間作用平衡常數，無疑的，此 $K_A$ 值與本研究中PVPh-*r*-PMMA之 $K_A$ 實驗值相當接近( 分別為 67.3 和 67.4 )，因此，

這意味著內含氫鍵作用( hydrogen bonded donor and acceptor )的團聯式共聚高分子其 $\tilde{K}_A$ 值可由其雜亂式共聚高分子之“有效的”作用平衡常數得到，由此研究我們假設此分子間作用平衡常數是可相互轉換的，然而後續仍需更多的研究來驗證此實驗結果，證明其非偶然所得。



### 4-3 熱性質分析( Thermal analysis )

對於不同作用型態的共聚高分子及高分子聚摻的熱性質分析，使用微分掃描熱卡計( DSC )分析之為一方便且常見的方法，Figure 4-12 為PVPh-*co*-PMMA及PVPh/PMMA聚摻系統之DSC熱分析圖譜，由圖中可清楚看到所有系統及比例之DSC圖均只有單一的玻璃轉移溫度( glass transition temperature,  $T_g$  )，而單一的玻璃轉移溫度表示這些系統均為完全互溶的且呈均一熔融相( homogeneous amorphous phase )，Figure 4-12 中所有系統的 $T_g$ 值及 $T_g$ 的寬度詳細列於Table 4-7 中，通常一互溶的高分子聚摻系統於DSC圖譜上會有較寬的 $T_g$ 轉變狀態，而相反地，共聚高分子系統會有分布較狹窄的 $T_g$ 轉變狀態，此外，雜亂式共聚高分子的 $T_g$ 轉變狀態為三者中最狹窄的，因為其A與B兩單體相鄰機率大且分布均勻；由此可之，雜亂式共聚高分子的同質性( homogeneity )比團聯式共聚高分子好。

由 Figure 4-12 中可觀察到，不論是 PVPh-*b*-PMMA、PVPh-*r*-PMMA或是PVPh/PMMA聚摻系統，其各比例的 $T_g$ 隨著PVPh含量的增加而上升，此現象可歸因於PVPh上的OH基與PMMA上的C=O基產生分子間氫鍵及PVPh上OH基自身產生氫鍵作用所致；另外，PVPh/PMMA聚摻系統各比例的  $T_g$ 為三系統中最低的，而於相同比例的 PVPh 含量下，PVPh-*b*-PMMA 之  $T_g$  出人意外地比

PVPh-*r*-PMMA之 $T_g$ 高出許多，雖然先前有提到不論是C=O基產生氫鍵的比例或是 $K_A$ 值PVPh-*r*-PMMA都比 PVPh-*b*-PMMA大，但此兩種不同鏈段分布的共聚高分子在 $T_g$ 方面卻不如我們所預測的趨勢。一般而言，玻璃轉移溫度不只是受到高分子內的特殊作用力所影響，其也和高分子一些物理和化學性質有關，例如：分子量( molecular weight )、分子量分布PDI( polydispersity )、高分子鏈段的彈性與柔軟度( chain flexibility )、高分子鏈段的分枝及交聯狀態( branching and crosslinking )；而此研究中PVPh-*r*-PMMA與PVPH-*b*-PMMA的 $T_g$ 可能是受到分子量分布之大小的影響，因為由陰離子聚合反應合成的團聯式共聚高分子其PDI大約為 1.05–1.2，必小於由自由基聚合反應合成的雜亂式共聚高分子之PDI約為 1.5–2.0，而較大的PDI會造成高分子有外加的作用能量( additional interaction energy )及較大的旋轉半徑( radius of gyration )出現，這樣一來就會影響到高分子鏈段的摺疊且導致較低的 $T_g$ 出現<sup>19</sup>。為了進一步得確認此論點，本研究另採用原子轉移自由基聚合反應合成PDI較大的PVPh-*b*-PMMA，因其合成時PAS單體無法完全純化，所以合成出來的PVPh-*b*-PMMA其PDI約為 1.6，可用來和由陰離子聚合反應合成的PVPh-*b*-PMMA做比較。Figure 4-13 為以原子轉移自由基聚合反應合成PVPh-*b*-PMMA之DSC圖譜，可看到每一個比例都只呈現單一的玻璃轉移溫度，代表其均為互溶狀

態，而其 $T_g$ 列於Table 4-4。

近幾年來有許多公式陸續發表於期刊上，這些公式可用來預測不同組成之互溶性高分子的玻璃轉移溫度，其中最為普遍的則屬Kwei equation<sup>20</sup>，其公式如下：

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + kW_2 T_{g2}}{W_1 + kW_2} + qW_1 W_2 \quad (3)$$

$W_1$ 、 $W_2$ 為兩高分子組成的重量比， $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$ 代表兩高分子之玻璃轉移溫度，而 $k$ 和 $q$ 乃為曲線擬合時所使用的常數( fitting constant )，Figure 4-14 為各系統的玻璃轉移溫度及以Kwei equation曲線擬合的結果，很幸運地，本研究實驗的數據均可以不同的 $q$ 值用Kwei equation作曲線擬合，詳細數據如PVPh-*r*-PMMA時以 $q=50$ 、由陰離子聚合反應合成的PVPh-*b*-PMMA以 $q=94$ 、PVPh/PMMA聚摻系統時以 $q=-16$ 、由原子轉移自由基聚合反應合成的PVPh-*b*-PMMA以 $q=0$  分別代入式中擬合；原本 $q$ 為一參數用來反映共聚高分子或高分子聚摻系統內氫鍵的強度，及表現出系統中自身氫鍵作用的斷裂與分子間作用氫鍵的形成之平衡關係，但令人覺得奇怪的是，即使由陰離子聚合反應合成的PVPh-*b*-PMMA其C=O基產生氫鍵的比例( $f_b$ )大於PVPh-*r*-PMMA，但其 $q$ 值在卻是所有PVPh-*co*-PMMA中最大的；如先前提到的，高分子的 $T_g$ 會受到PDI的大小所影響，而根據Figure 4-14 擬合的結果，我們更確定 $T_g$ 及 $q$ 值不只是受到氫鍵強度的影響，其也和共聚高分子之PDI

有關，換句話說，當由自由基聚合反應合成的PVPh-*r*-PMMA與用原子轉移自由基聚合反應合成的PVPh-*b*-PMMA兩者的PDI大小差不多，此時 $f_b$ 較大者其 $T_g$ 也會較高；而相同組成但具最小PDI的PVPh-*b*-PMMA其 $T_g$ 為所有系統中最高的，因此，我們認為Kwei equation中的 $q$ 參數也會受到共聚高分子系統中高分子之PDI影響。



#### 4-4 參考文獻

1. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3212.
2. Jérôme, R.; Teyssié, Ph.; Vuillemin, B.; Zundel, T.; Zune, C. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1.
3. Li, M.; Douki, K.; Goto, K.; Li, X.; Coenjarts, C.; Smilgies, D. M.; Ober, C. K. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3800.
4. Zhao, J. Q.; Pearce, E. M.; Kwei, T. K.; Jeon, H. S.; Kesani, P. K.; Balsara, N. P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1972.
5. Se, K.; Miyawaki, K.; Hirahara, K.; Takano, A.; Fujimoto, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1998**, *36*, 3021.
6. Kennedy, J. P.; Kelen, T.; Tüdös, F. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 2277.
7. Kelen, T.; Tüdös, F. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1975**, *A9*, 1.
8. Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Polymer* **2001**, *42*, 9843.
9. Xu, Y.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Polymer*, **1993**, *34*, 3010.
10. Moskala, E. J.; Howe, S. E.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1671.
11. Painter, P. C.; Veytsman, B.; Kumar, S.; Shenoy, S.; Graf, J. F.; Xu,

- Y.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 932.
12. Coleman, M. M.; Pehlert, G. J.; Painter, P. C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 6820.
13. Pehlert, G. J.; Painter, P. C.; Veytsman, B.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3671.
14. Pehlert, G. J.; Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8423.
15. Coleman, M. M.; Guigley, K. S.; Painter, P. C. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1167.
16. Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Polymer Blends*; Paul, D. R., Ed.; John Wiley & Sons: New York, **2000**; Vol. 1.
17. Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3112.
18. Coleman, M. M.; Painter, P. C. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1307.
19. Sperling, L. H. “*Introduction to Physical Polymer Science*”, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc, NY, **2001**.
20. Kwei, T. J. *Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1984**, *22*, 307.

Table 4- 1 由陰離子聚合反應合成的 PVPh-*b*-PMMA、PMMA、PVPh

| copolymer                | $M_{n,PMMA}$<br>(g/mol) <sup>a</sup> | $M_{n,PVPh}$<br>(g/mol) <sup>a</sup> | Total                         | Composition                   | $M_w/M_n$ <sup>b</sup> | $T_g$<br>(°C) |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------|
|                          |                                      |                                      | $M_n$<br>(g/mol) <sup>b</sup> | of PVPh<br>(wt%) <sup>a</sup> |                        |               |
| PMMA                     | 10300                                | -                                    | 10300                         | 0                             | 1.17                   | 105.2         |
| PVPh30- <i>b</i> -PMMA70 | 11200                                | 4800                                 | 16000                         | 30                            | 1.11                   | 148.5         |
| PVPh40- <i>b</i> -PMMA60 | 9600                                 | 6400                                 | 16000                         | 40                            | 1.15                   | 158.8         |
| PVPh55- <i>b</i> -PMMA45 | 13500                                | 16500                                | 30000                         | 55                            | 1.10                   | 168.2         |
| PVPh75- <i>b</i> -PMMA25 | 5500                                 | 16500                                | 22000                         | 75                            | 1.13                   | 181.1         |
| PVPh                     | -                                    | 20000                                | 20000                         | 100                           | 1.07                   | 180.9         |

<sup>a</sup> Obtained from <sup>1</sup>H NMR measurement. <sup>b</sup> Obtained from GPC analysis.

Table 4- 2 由自由基聚合反應合成的 PVPh-*r*-PMMA

| copolymer                          | Monomer feed        |      | Polymer      |      | $M_n$<br>(g/mol) <sup>b</sup> | $M_w/M_n^b$ | $T_g$<br>(°C) |
|------------------------------------|---------------------|------|--------------|------|-------------------------------|-------------|---------------|
|                                    | (mol%) <sup>a</sup> |      | Composition  |      |                               |             |               |
|                                    | <i>t</i> BOS        | MMA  | <i>t</i> BOS | MMA  |                               |             |               |
| P <i>t</i> BOS30- <i>r</i> -PMMA70 | 19.6                | 80.4 | 21.0         | 79.0 | 18000                         | 1.62        | 110.2         |
| P <i>t</i> BOS58- <i>r</i> -PMMA42 | 36.2                | 64.8 | 53.1         | 46.9 | 19000                         | 1.63        | 104.4         |
| P <i>t</i> BOS76- <i>r</i> -PMMA24 | 57.0                | 43.0 | 72.4         | 27.6 | 17600                         | 1.49        | 101.1         |
| P <i>t</i> BOS92- <i>r</i> -PMMA8  | 83.6                | 16.4 | 91.1         | 8.9  | 16000                         | 1.63        | 70.5          |

| copolymer                | $M_{n,PMMA}$<br>(g/mol) <sup>a</sup> | $M_{n,PVPh}$<br>(g/mol) <sup>a</sup> | Composition        | $M_n$<br>(g/mol) <sup>b</sup> | $M_w/M_n^b$ | $T_g$<br>(°C) |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------|---------------|
|                          |                                      |                                      | of PVPh            |                               |             |               |
|                          |                                      |                                      | (wt%) <sup>a</sup> |                               |             |               |
| PVPh30- <i>r</i> -PMMA70 | 12600                                | 5400                                 | 30                 | 18000                         | 1.62        | 143.1         |
| PVPh58- <i>r</i> -PMMA42 | 8000                                 | 11000                                | 58                 | 19000                         | 1.63        | 159.6         |
| PVPh76- <i>r</i> -PMMA24 | 4200                                 | 13400                                | 76                 | 17600                         | 1.49        | 169.4         |
| PVPhS92- <i>r</i> -PMMA8 | 1300                                 | 14700                                | 92                 | 16000                         | 1.63        | 179.0         |

<sup>a</sup> Obtained from <sup>1</sup>H NMR measurement. <sup>b</sup> Obtained from GPC analysis.

Table 4-3 以原子轉移自由基聚合反應合成的 PMMA、PAS-*b*-PMMA

| Copolymer           | Conditions                        | Yield (%) | $M_n$                                |
|---------------------|-----------------------------------|-----------|--------------------------------------|
|                     | $[M]_0/[I]_0/[CuBr]_0/[PMDETA]_0$ |           |                                      |
| functionalized PMMA | 100/1/1/1                         | 89        | $10100^a$                            |
|                     |                                   |           | (PDI=1.22)<br>$10,900^b$             |
| PMMA- <i>b</i> -PAS | 800/1/10/10                       | 42        | $38900^b$<br>(PAS,<br>$M_n=28,800$ ) |

<sup>a</sup>: measured by GPC (RI detector)

<sup>b</sup>: measured by <sup>1</sup>H NMR (based on PMMA( $M_n=10,900$ ))



Table 4- 4 以原子轉移自由基聚合反應合成的 PVPh-*b*-PMMA

| copolymer                | $M_{n,PMMA}$<br>(g/mol) <sup>a</sup> | $M_{n,PVPh}$<br>(g/mol) <sup>a</sup> | Total $M_n$<br>(g/mol) <sup>b</sup> | Composition                   |                        | $T_g$<br>(°C) |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------|
|                          |                                      |                                      |                                     | of PVPh<br>(wt%) <sup>a</sup> | $M_w/M_n$ <sup>b</sup> |               |
| PVPh32- <i>b</i> -PMMA68 | 10100                                | 21500                                | 31600                               | 32                            | 1.61                   | 130.6         |
| PVPh46- <i>b</i> -PMMA54 | 10100                                | 11800                                | 21900                               | 46                            | 1.58                   | 140.1         |
| PVPh62- <i>b</i> -PMMA38 | 10100                                | 6200                                 | 16300                               | 62                            | 1.63                   | 151.0         |
| PVPh75- <i>b</i> -PMMA25 | 10100                                | 3400                                 | 13500                               | 75                            | 1.64                   | 165.2         |

<sup>a</sup> Obtained from <sup>1</sup>H NMR measurement. <sup>b</sup> Obtained from GPC analysis.



Table 4- 5 PVPh-*co*-PMMA 、PVPh/PMMA blends 室溫下之曲線擬合

| PVPh- <i>random</i> -<br>PMMA | H-bonded C=O             |                                 |           | free C=O                 |                                 |           | $f_b^a$ |
|-------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------|--------------------------|---------------------------------|-----------|---------|
|                               | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $W_{1/2}$ ,<br>$\text{cm}^{-1}$ | $A_b$ , % | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $W_{1/2}$ ,<br>$\text{cm}^{-1}$ | $A_f$ , % |         |
| 30-70                         | 1707                     | 24                              | 35.6      | 1731                     | 19                              | 64.4      | 26.9    |
| 58-42                         | 1705                     | 26                              | 59.3      | 1731                     | 19                              | 40.7      | 49.3    |
| 76-24                         | 1704                     | 25                              | 75.7      | 1730                     | 19                              | 24.3      | 65.6    |
| 92-8                          | 1703                     | 24                              | 82.3      | 1729                     | 18                              | 17.7      | 75.7    |

| PVPh- <i>block</i> -<br>PMMA | H-bonded C=O             |                                 |           | free C=O                 |                                 |           | $f_b$ |
|------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------|--------------------------|---------------------------------|-----------|-------|
|                              | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $W_{1/2}$ ,<br>$\text{cm}^{-1}$ | $A_b$ , % | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $W_{1/2}$ ,<br>$\text{cm}^{-1}$ | $A_f$ , % |       |
| 30-70                        | 1709                     | 23                              | 32.8      | 1732                     | 20                              | 67.2      | 24.6  |
| 40-60                        | 1709                     | 24                              | 42.1      | 1732                     | 19                              | 57.9      | 32.6  |
| 55-45                        | 1708                     | 24                              | 58.3      | 1733                     | 19                              | 41.7      | 43.5  |
| 75-25                        | 1709                     | 25                              | 65.8      | 1732                     | 18                              | 34.2      | 56.2  |

| PVPh/PMMA<br>blend | H-bonded C=O             |                                 |           | free C=O                 |                                 |           | $f_b$ |
|--------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------|--------------------------|---------------------------------|-----------|-------|
|                    | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $W_{1/2}$ ,<br>$\text{cm}^{-1}$ | $A_b$ , % | $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ | $W_{1/2}$ ,<br>$\text{cm}^{-1}$ | $A_f$ , % |       |
| 30-70              | 1707                     | 23                              | 24.8      | 1732                     | 20                              | 75.2      | 18.1  |
| 50-50              | 1707                     | 25                              | 49.7      | 1733                     | 19                              | 50.3      | 37.7  |
| 70-30              | 1707                     | 26                              | 58.7      | 1733                     | 20                              | 41.3      | 48.6  |
| 90-10              | 1705                     | 24                              | 68.5      | 1732                     | 18                              | 31.5      | 59.2  |

<sup>a</sup>  $f_b$ : fraction of hydrogen bonded carbonyl group.

Table 4- 6 PVPh-*co*-PMMA、PVPh/PMMA 聚摻系統自身作用參數及

分子間作用參數

| polymer | molar<br>volume<br>(ml/mol) | molecular<br>weight<br>(g/mol) | solubility<br>parameter<br>(cal/ml) <sup>0.5</sup> | self-association<br>equilibrium<br>constant |       | interassociation equilibrium<br>constant $K_A$ |           |         |
|---------|-----------------------------|--------------------------------|--|---|-------|--|-----------|---------|
|         |                             |                                |  | $K_2$                                       | $K_B$ | random   | block     | polymer |
|         |                             |                                |  |   |       | copolymer                                      | copolymer | blend   |
| PVPh    | 100.0                       | 120.0                          | 10.6   | 21.0  | 66.8  |  |           |         |
| PMMA    | 84.9                        | 100.0                          | 9.1  |   |       | 67.4   | 47.1      | 37.4    |

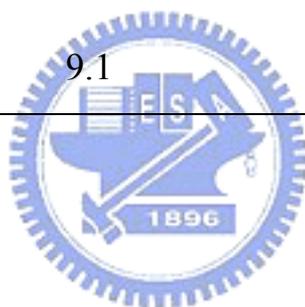
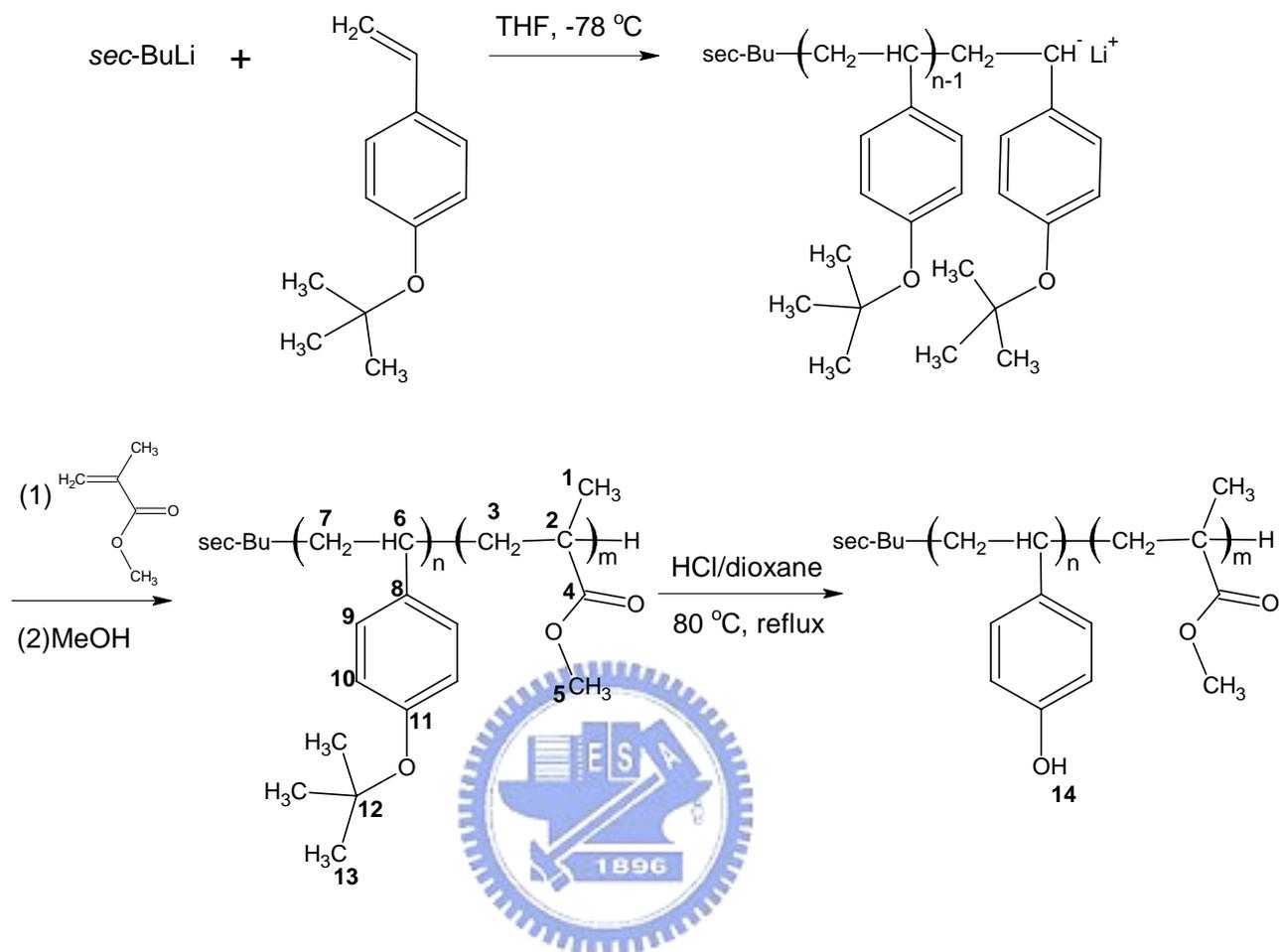


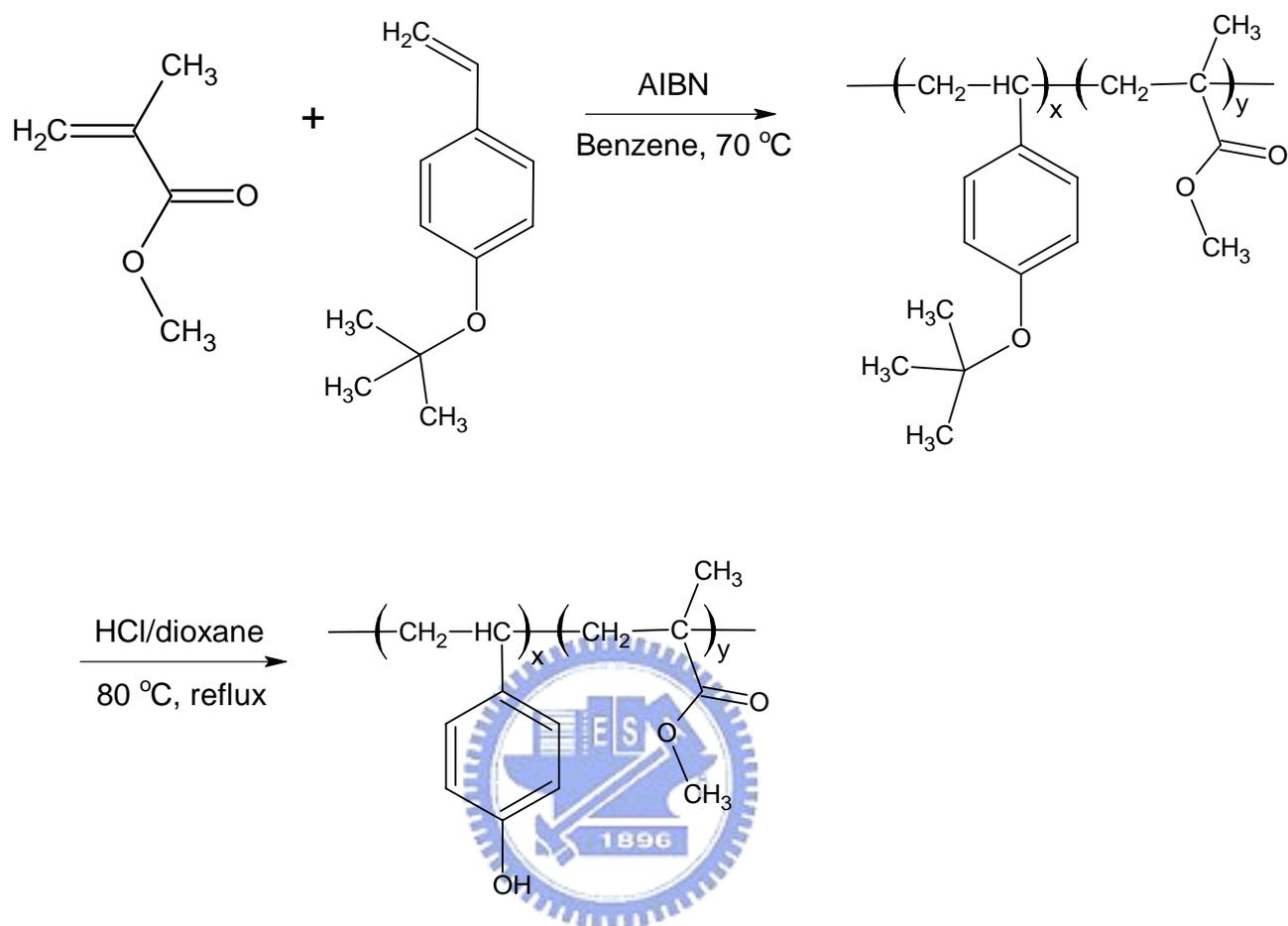
Table 4- 7 PVPh-*co*-PMMA、PVPh/PMMA聚摻系統之 $T_g$ 及 $T_g$ 的寬度

| PVPh- <i>random</i> -PMMA | $T_g$ (°C) | $\Delta T_g$ (°C) |
|---------------------------|------------|-------------------|
| 0/100                     | 105.2      | 12.6              |
| 30/70                     | 143.1      | 7.3               |
| 58/42                     | 159.6      | 6.0               |
| 76/24                     | 169.4      | 7.0               |
| 92/8                      | 179.0      | 7.0               |
| 100/0                     | 180.9      | 14.6              |
| PVPh- <i>block</i> -PMMA  |            |                   |
| 0/100                     | 105.2      | 12.6              |
| 30/70                     | 148.5      | 10.0              |
| 40/60                     | 158.8      | 8.6               |
| 55/45                     | 168.2      | 8.6               |
| 75/25                     | 181.1      | 7.8               |
| 100/0                     | 180.9      | 14.6              |
| PVPh/PMMA blend           |            |                   |
| 0/100                     | 105.2      | 12.6              |
| 30/70                     | 132.8      | 14.8              |
| 50/50                     | 141.8      | 14.4              |
| 70/30                     | 150.9      | 12.7              |
| 90/10                     | 165.2      | 12.3              |
| 100/0                     | 180.9      | 14.6              |

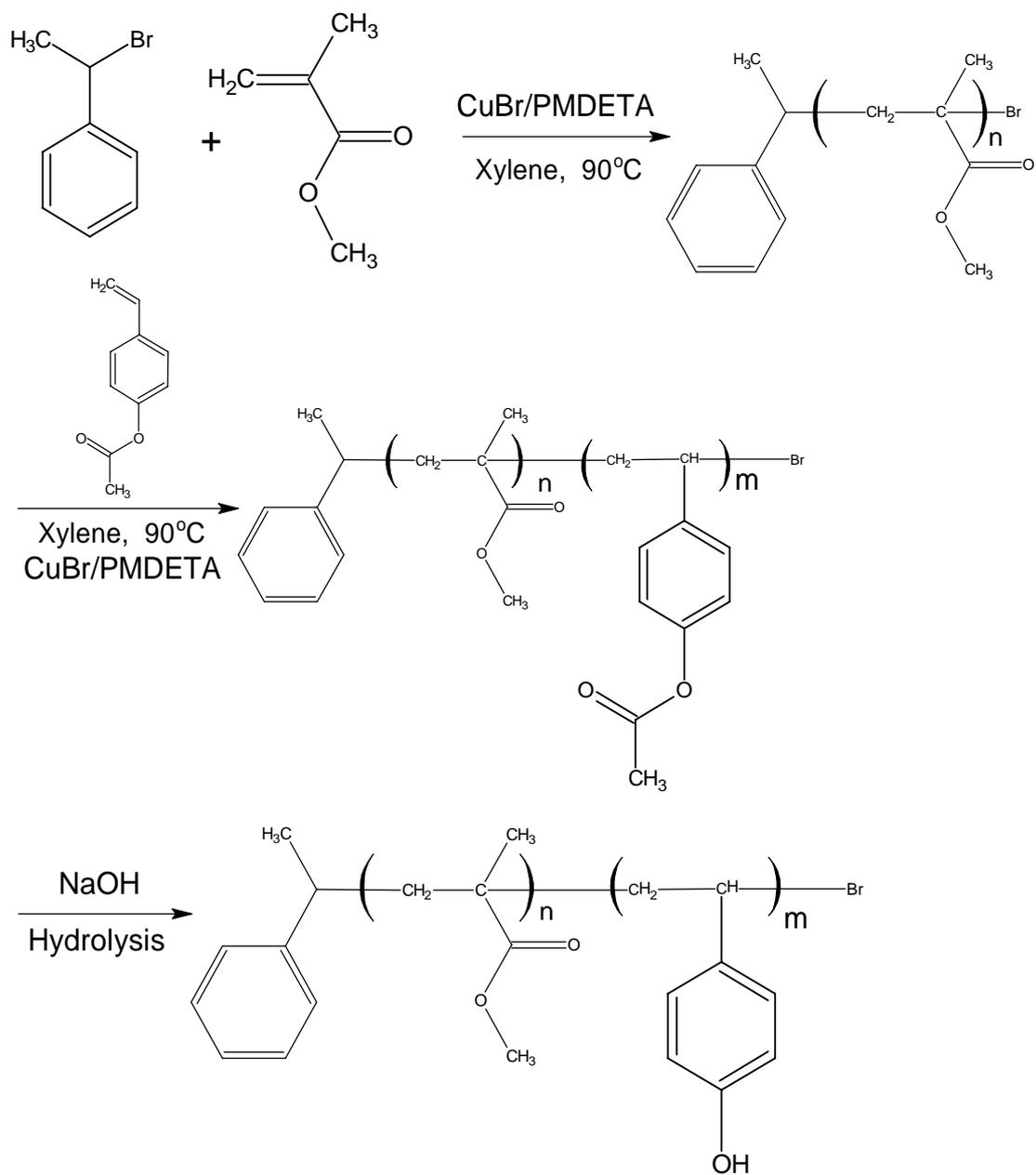
Scheme 4 - 1 以陰離子聚合反應合成 PVPh-*b*-PMMA



Scheme 4 - 2 以自由基聚合反應合成 PVPh-*r*-PMMA



Scheme 4 - 3 以原子轉移自由基聚合反應合成 PVPh-*b*-PMMA



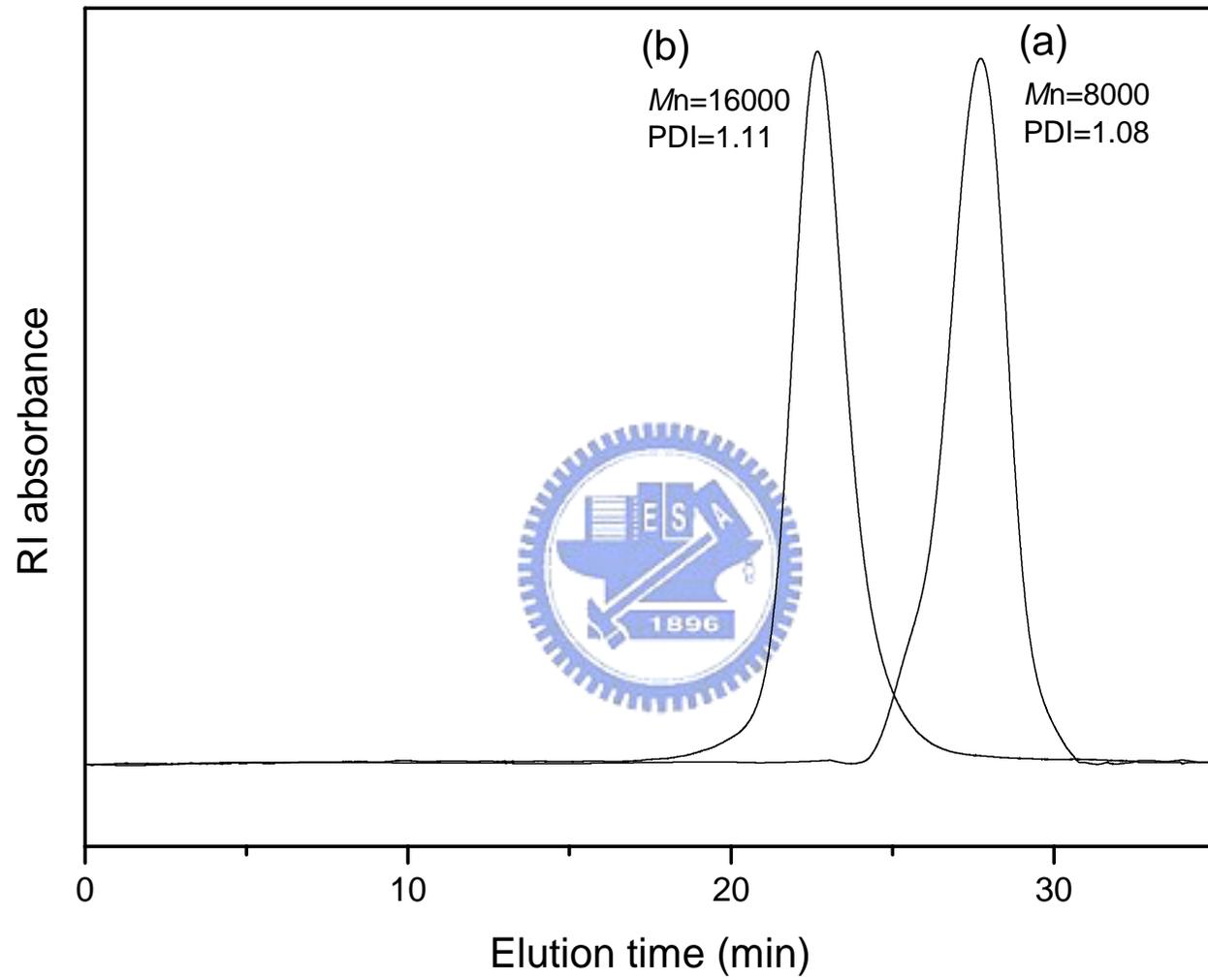


Figure 4- 1 以陰離子聚合反應合成(a)PtBOS、(b)PVPh-*b*-PMMA之GPC圖譜

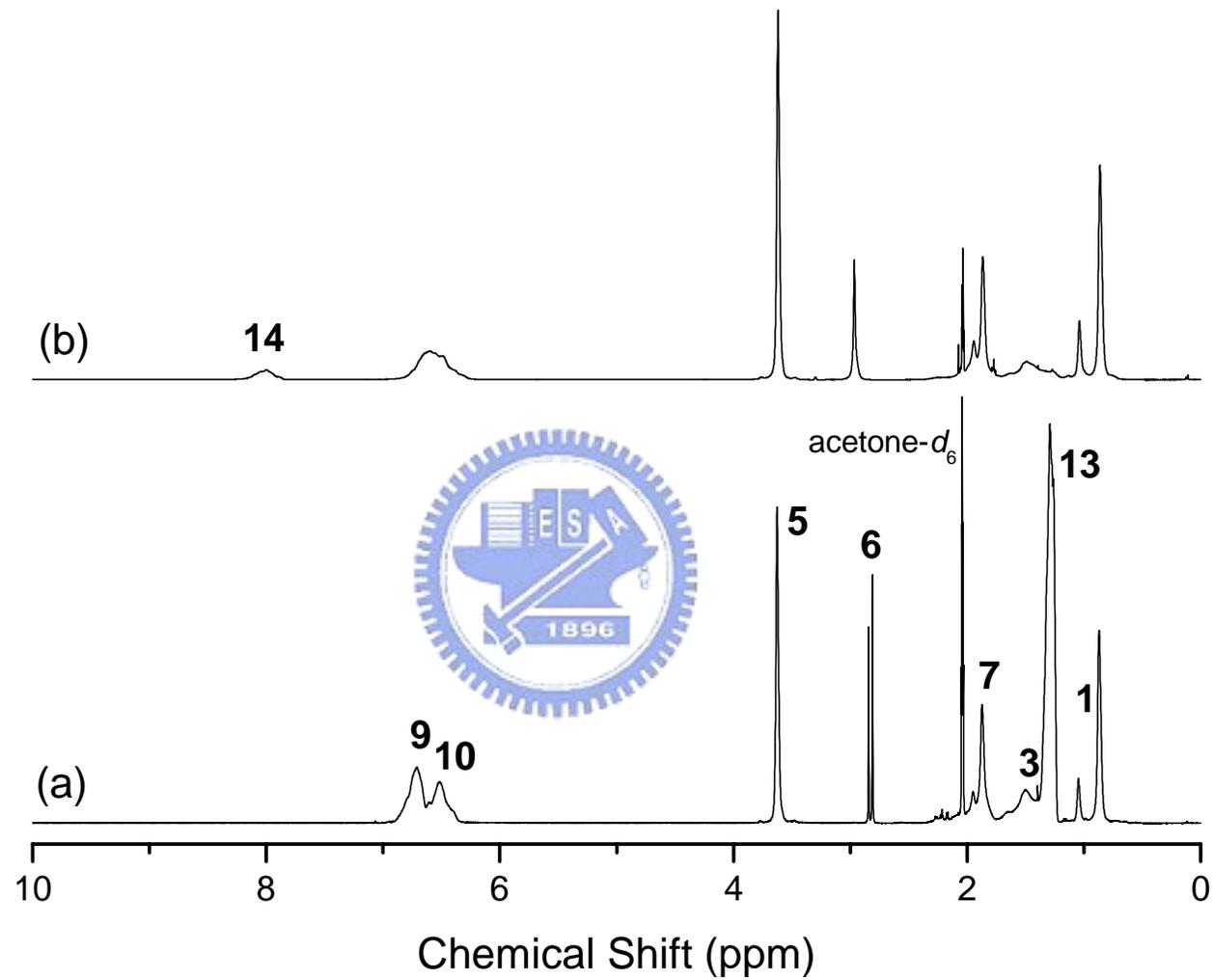


Figure 4- 2 以陰離子聚合反應合成之(a)水解前PtBOS-*b*-PMMA、(b)水解後PVPPh-*b*-PMMA 之<sup>1</sup>H NMR圖譜

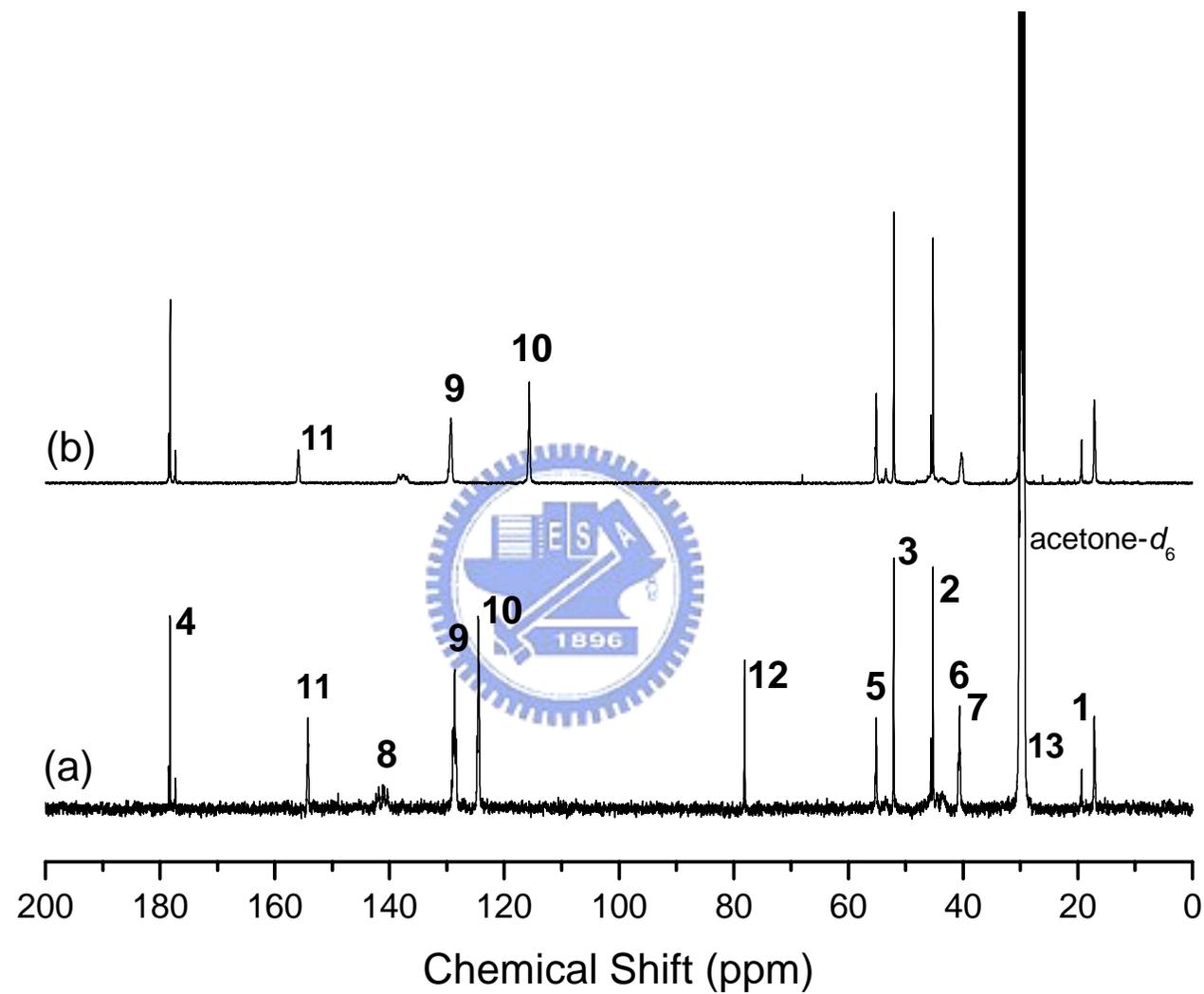


Figure 4-3 以陰離子聚合反應合成之(a)水解前PtBOS-*b*-PMMA、(b)水解後PVPh-*b*-PMMA 之 $^{13}\text{C}$  NMR圖譜

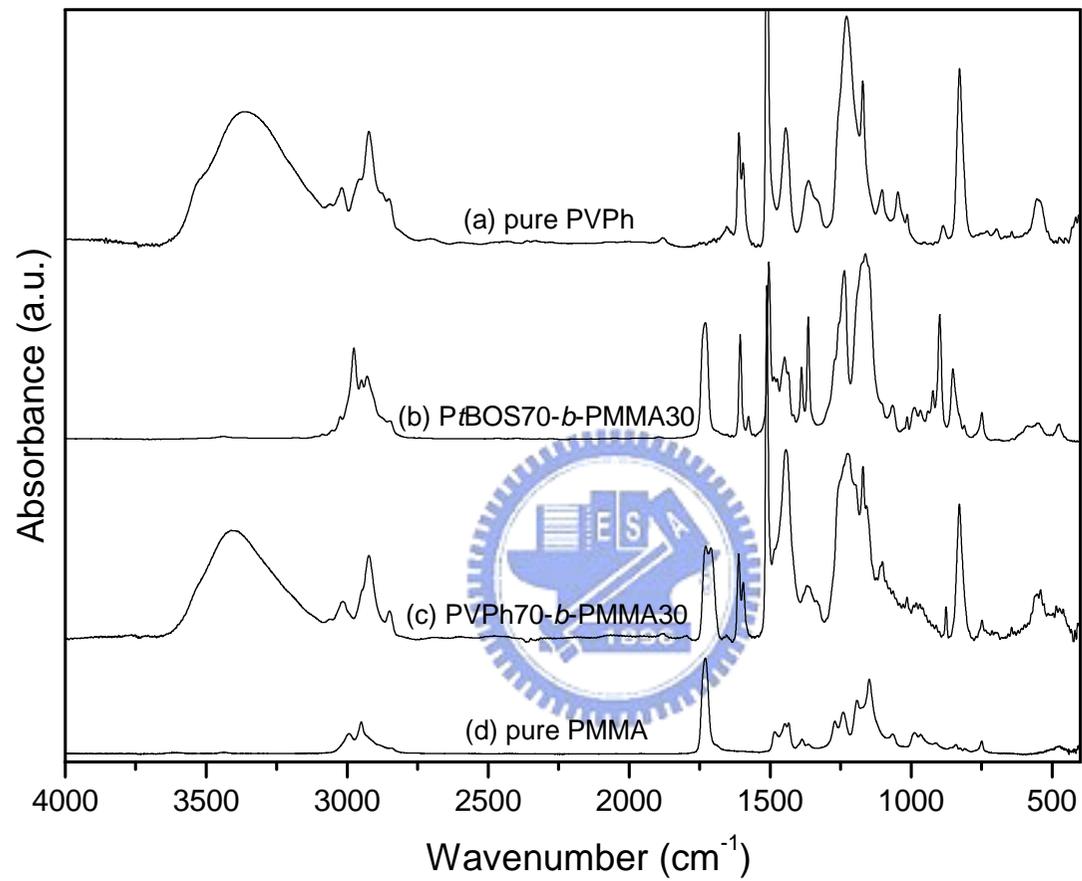


Figure 4- 4 以陰離子聚合反應合成 ( a ) PVPh 、 ( b ) PtBOS-*b*-PMMA<sub>Anionic</sub> 、 ( c ) PVPh-*b*-PMMA<sub>Anionic</sub> 、 ( d ) PMMA 之

FT-IR 圖譜

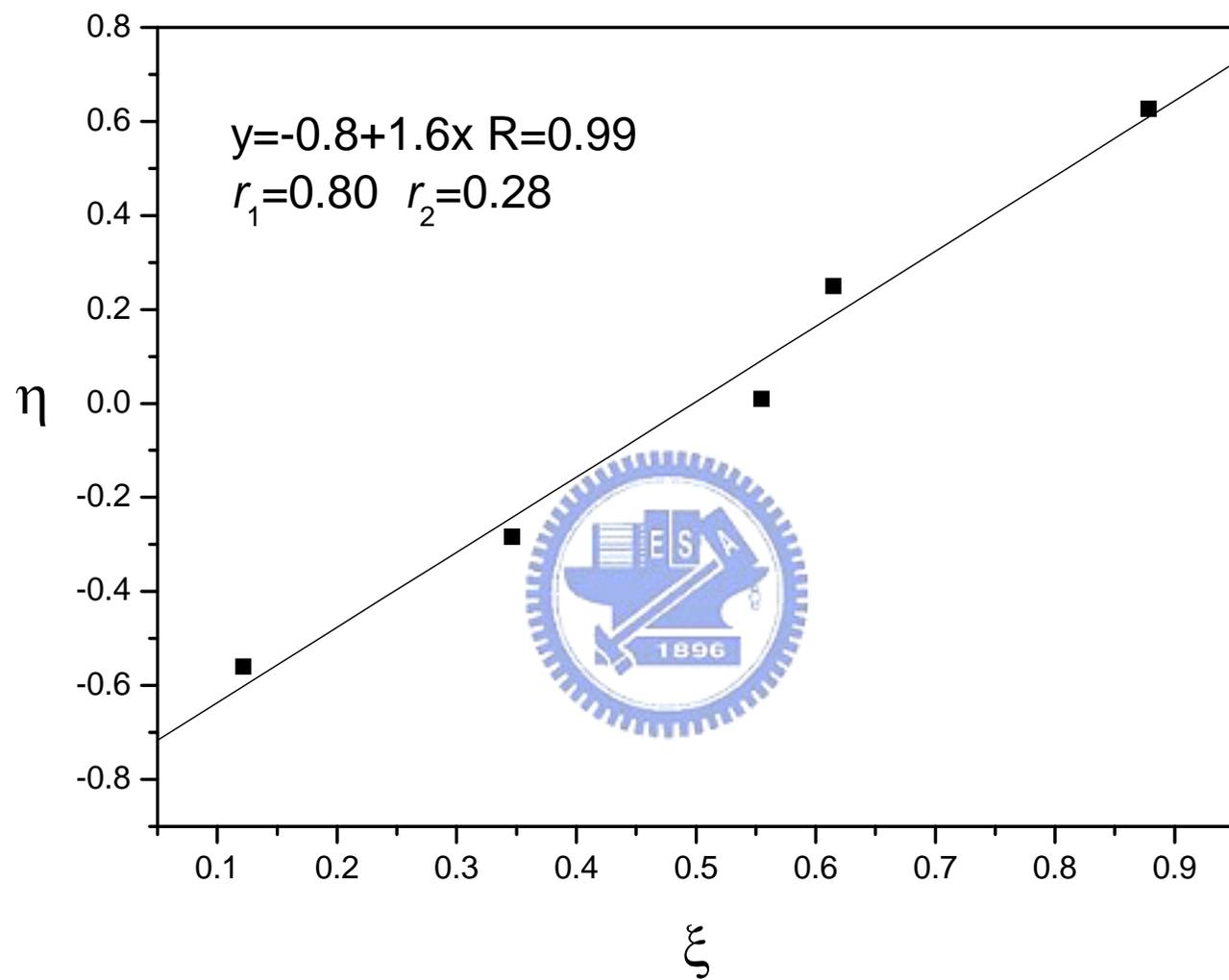


Figure 4- 5 Kelen-Tüdös plot for the PtBOS-*r*-PMMA copolymers.

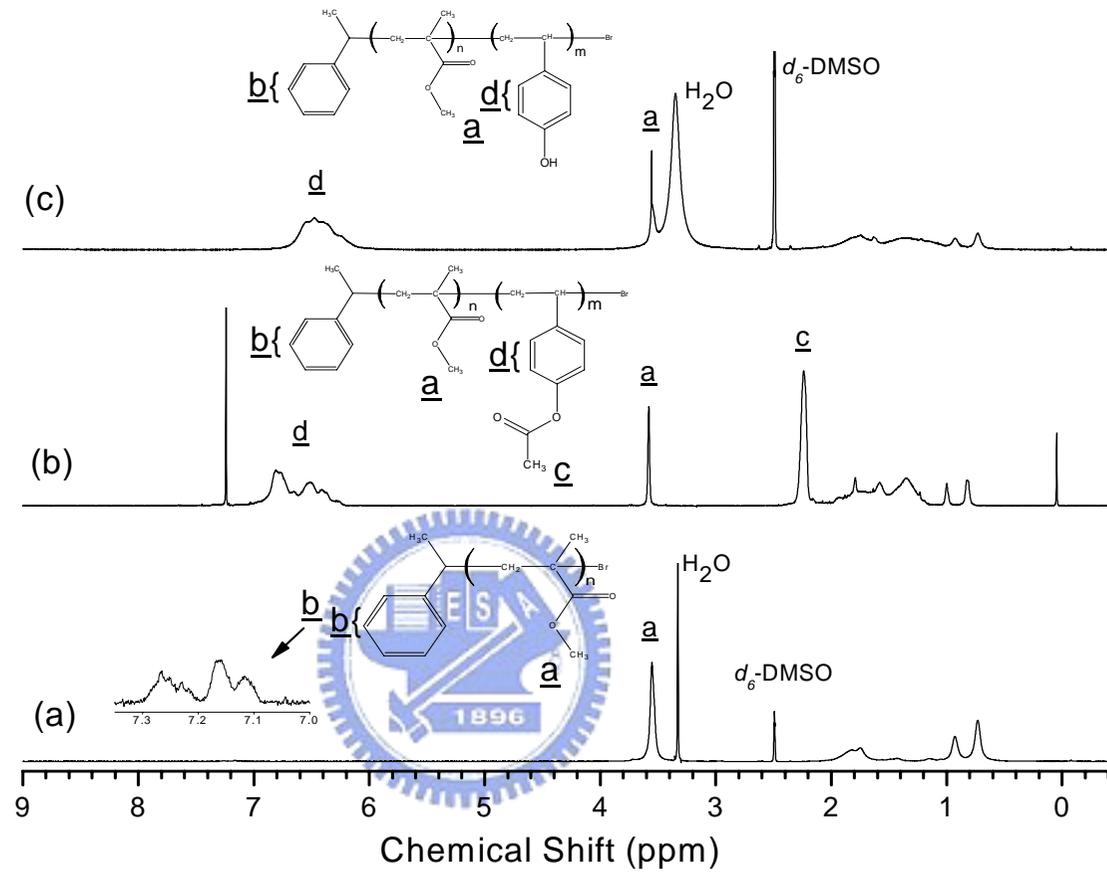


Figure 4-6 以原子轉移自由基聚合反應合成(a) PMMA-Br、(b) PAS-*b*-PMMA<sub>ATRP</sub>、(c) PVPh-*b*-PMMA<sub>ATRP</sub>之 $^1\text{H}$  NMR

圖譜

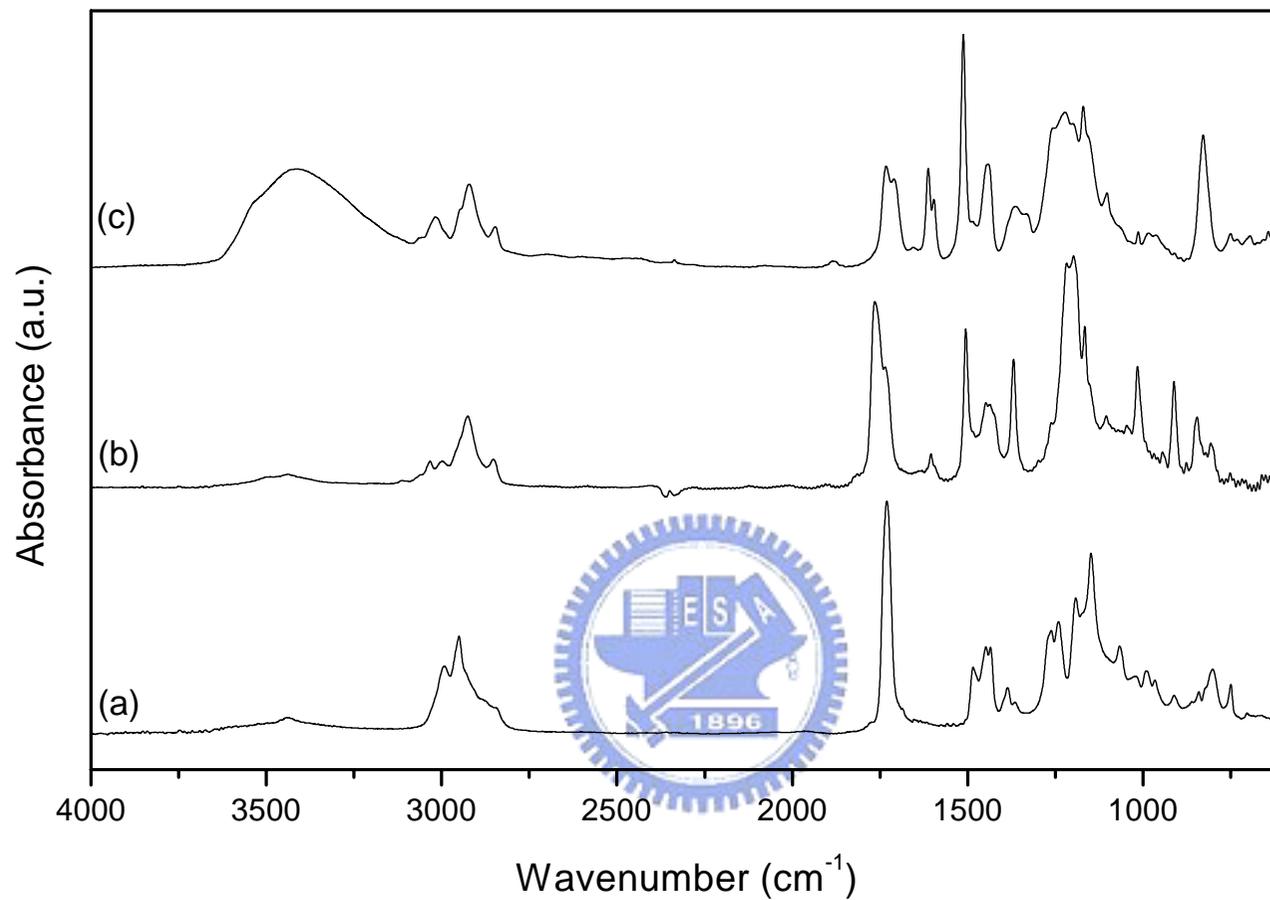


Figure 4-7 以原子轉移自由基聚合反應合成(a) PMMA-Br、(b) PAS-*b*-PMMA<sub>ATRP</sub>、(c) PVPh-*b*-PMMA<sub>ATRP</sub>之

FT-IR 圖譜

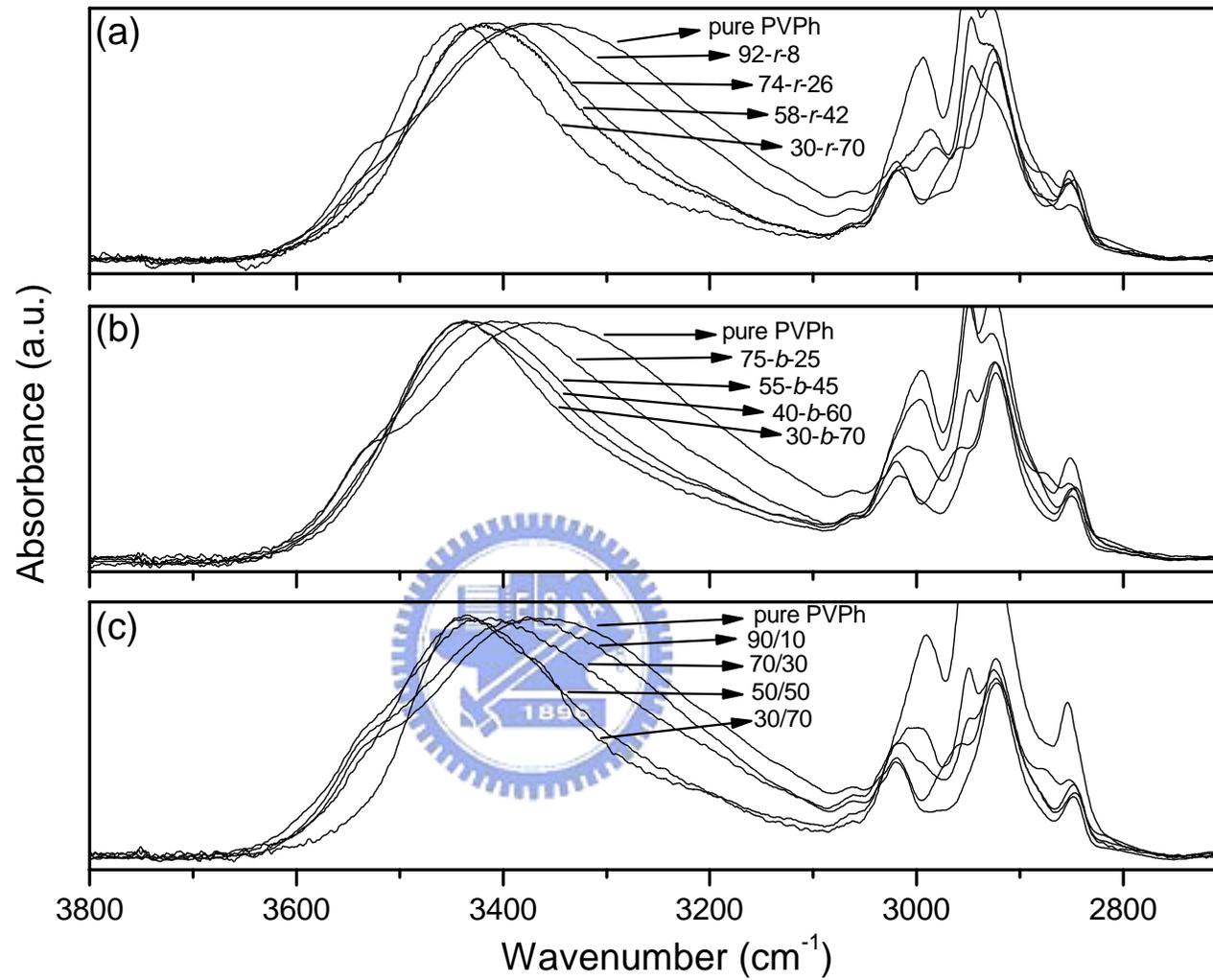


Figure 4- 8 ( a ) PVPh-*r*-PMMA 、 ( b ) PVPh-*b*-PMMA<sub>anionic</sub> 、 ( c ) PVPh/PMMA 聚摻系統之FT-IR圖譜 2700—3800 $\text{cm}^{-1}$

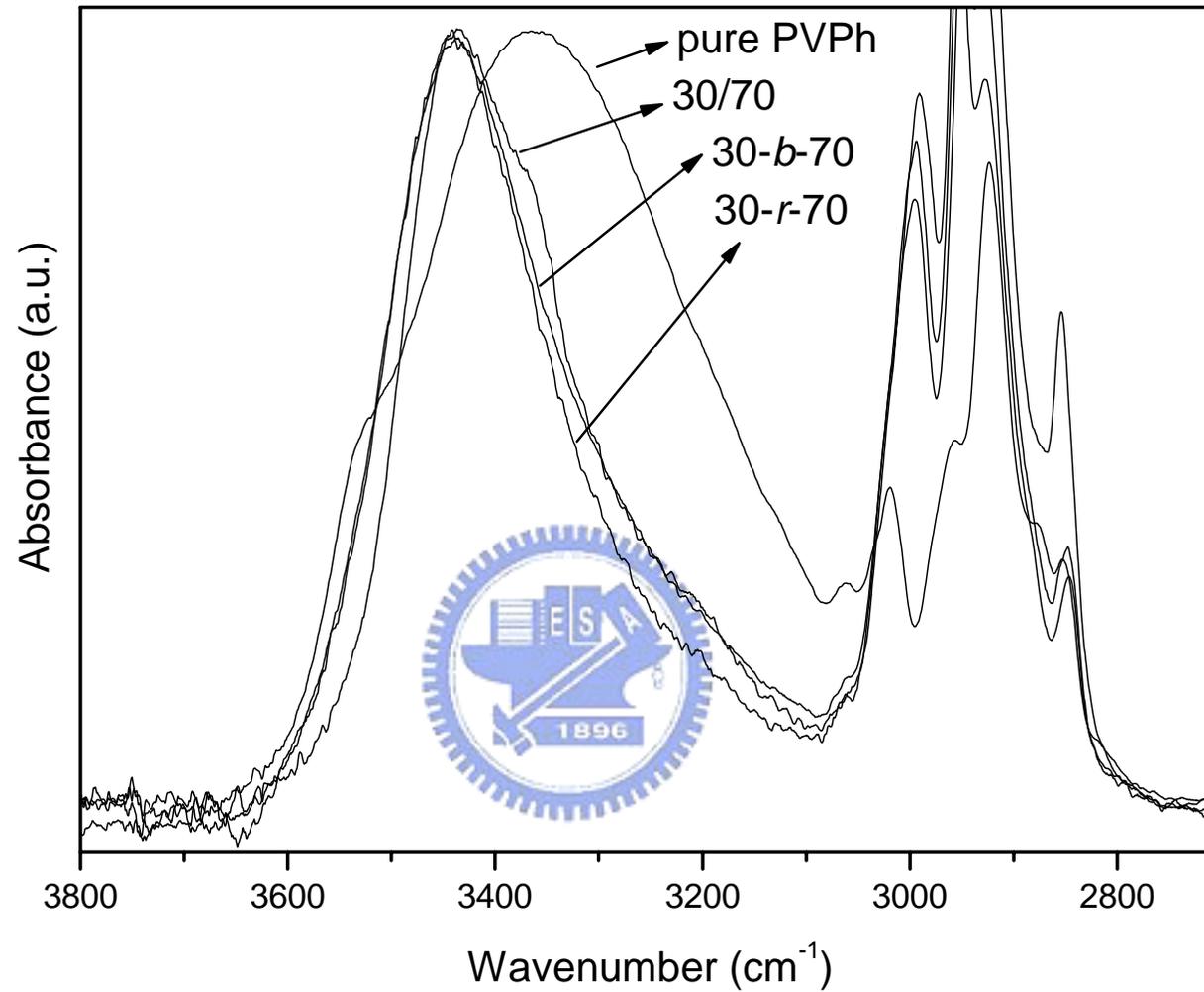


Figure 4- 9 相等PVPh含量的PVPh/PMMA聚摻系統、PVPh-*r*-PMMA、PVPh-*b*-PMMA<sub>anionic</sub>之FT-IR圖譜

2700—3800cm<sup>-1</sup>

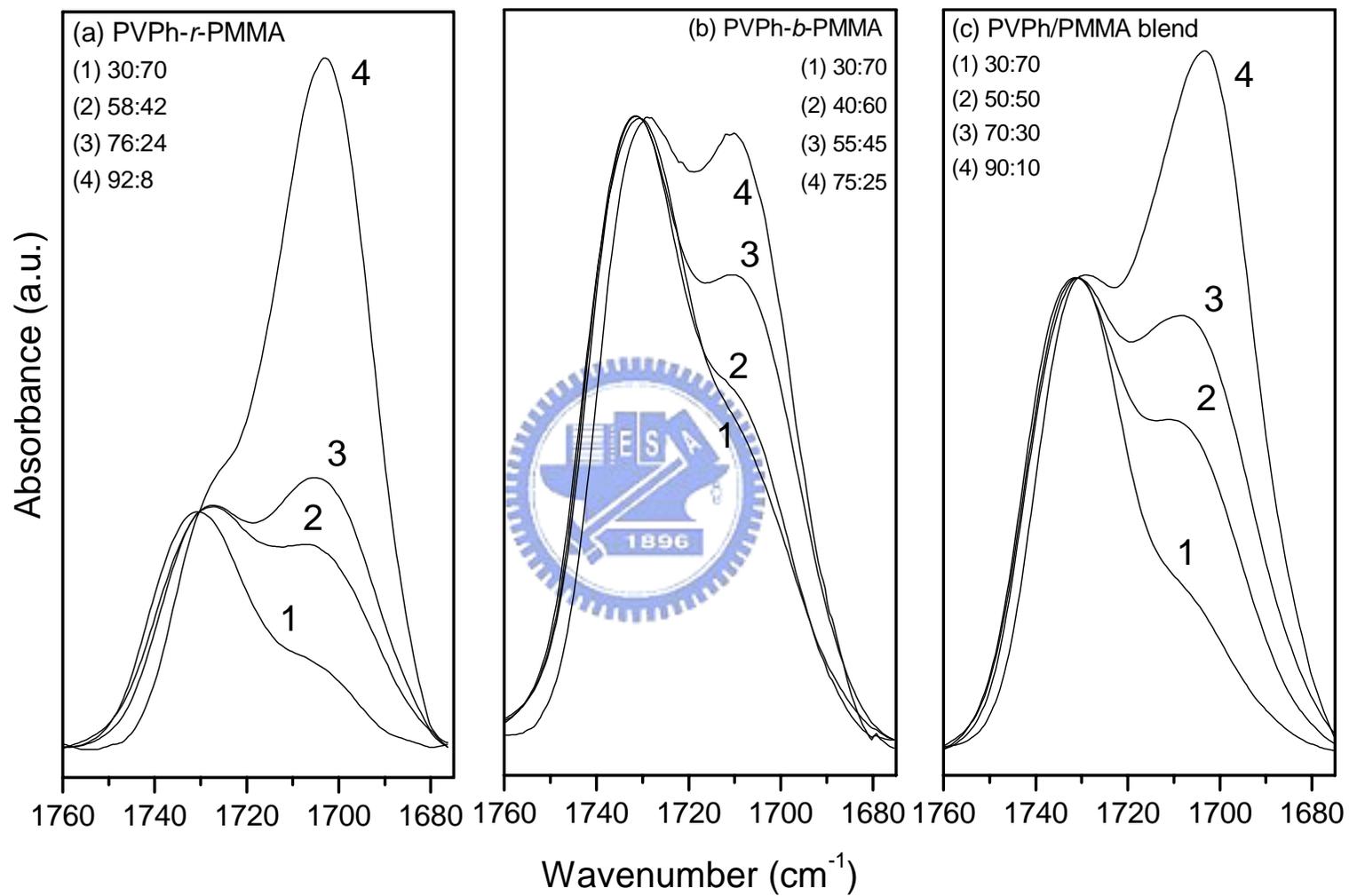


Figure 4- 10 PVPh-*r*-PMMA、PVPh-*b*-PMMA<sub>anionic</sub>、PVPh/PMMA 聚摻系統之FT-IR圖譜 1670–1760 $\text{cm}^{-1}$



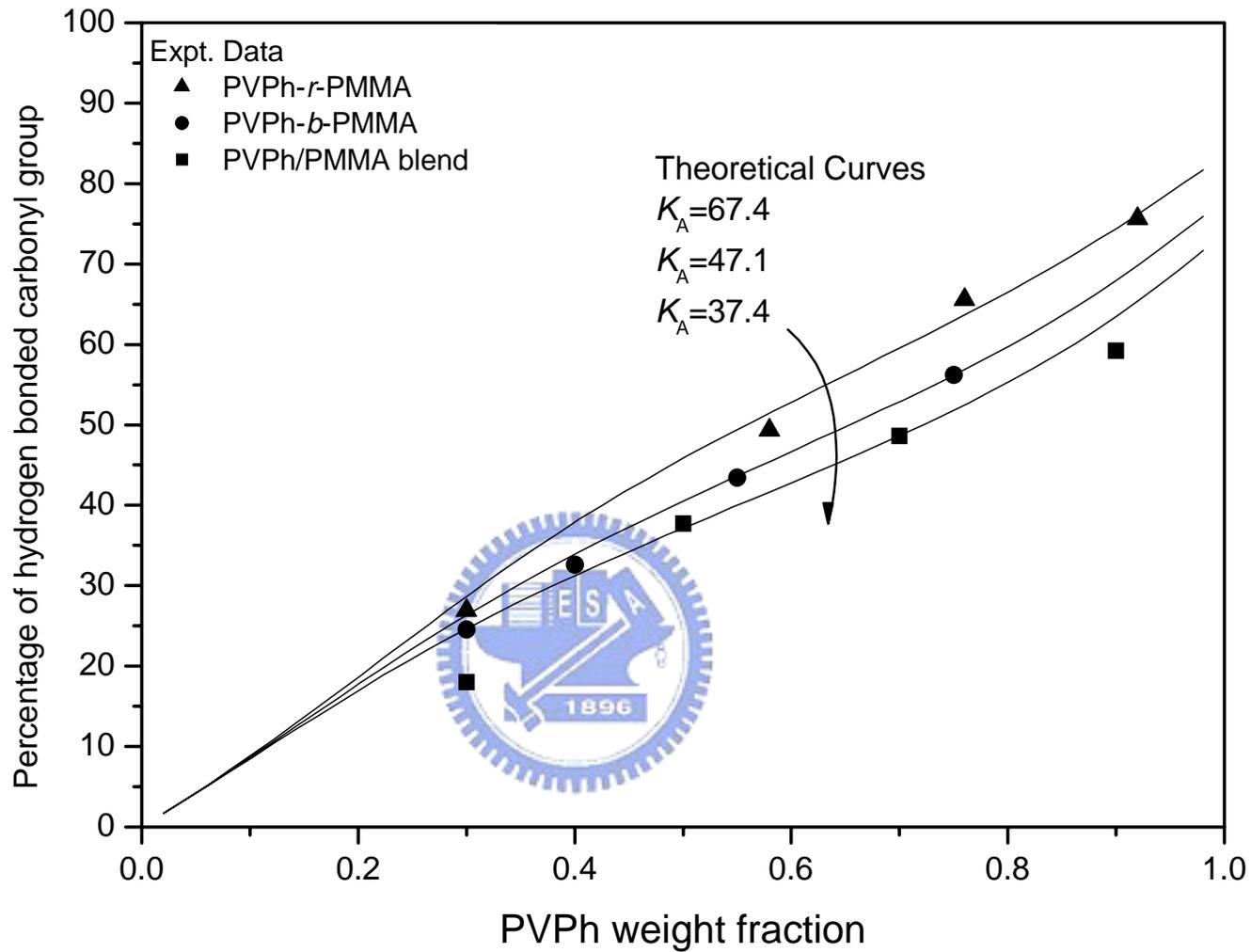


Figure 4- 11 PVPh-*r*-PMMA、PVPh-*b*-PMMA<sub>anionic</sub>、PVPh/PMMA 聚摻系統之C=O基形成氫鍵之比例及曲線擬合之結果

果

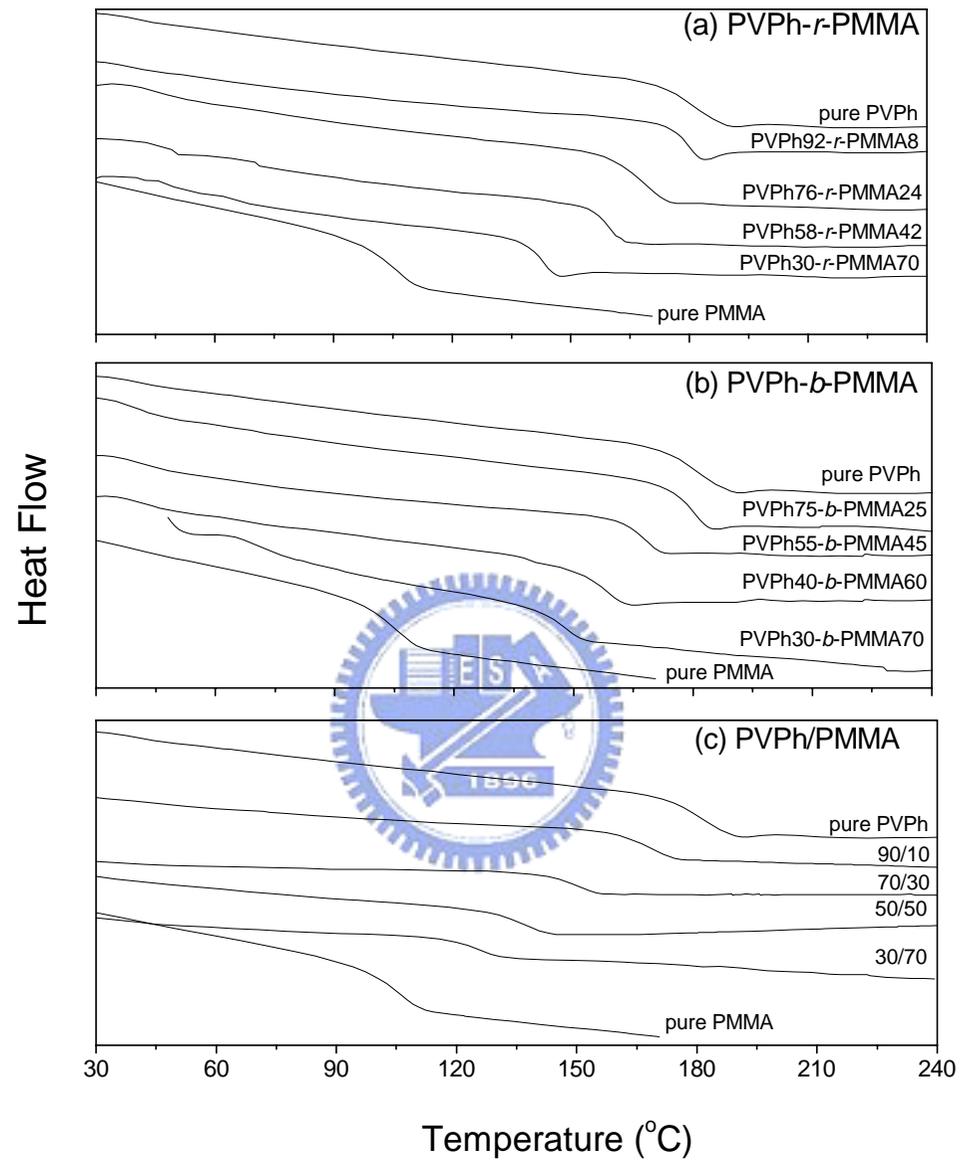


Figure 4- 12 PVPh-*r*-PMMA、PVPh-*b*-PMMA<sub>anionic</sub>、PVPh/PMMA聚摻系統之DSC圖譜

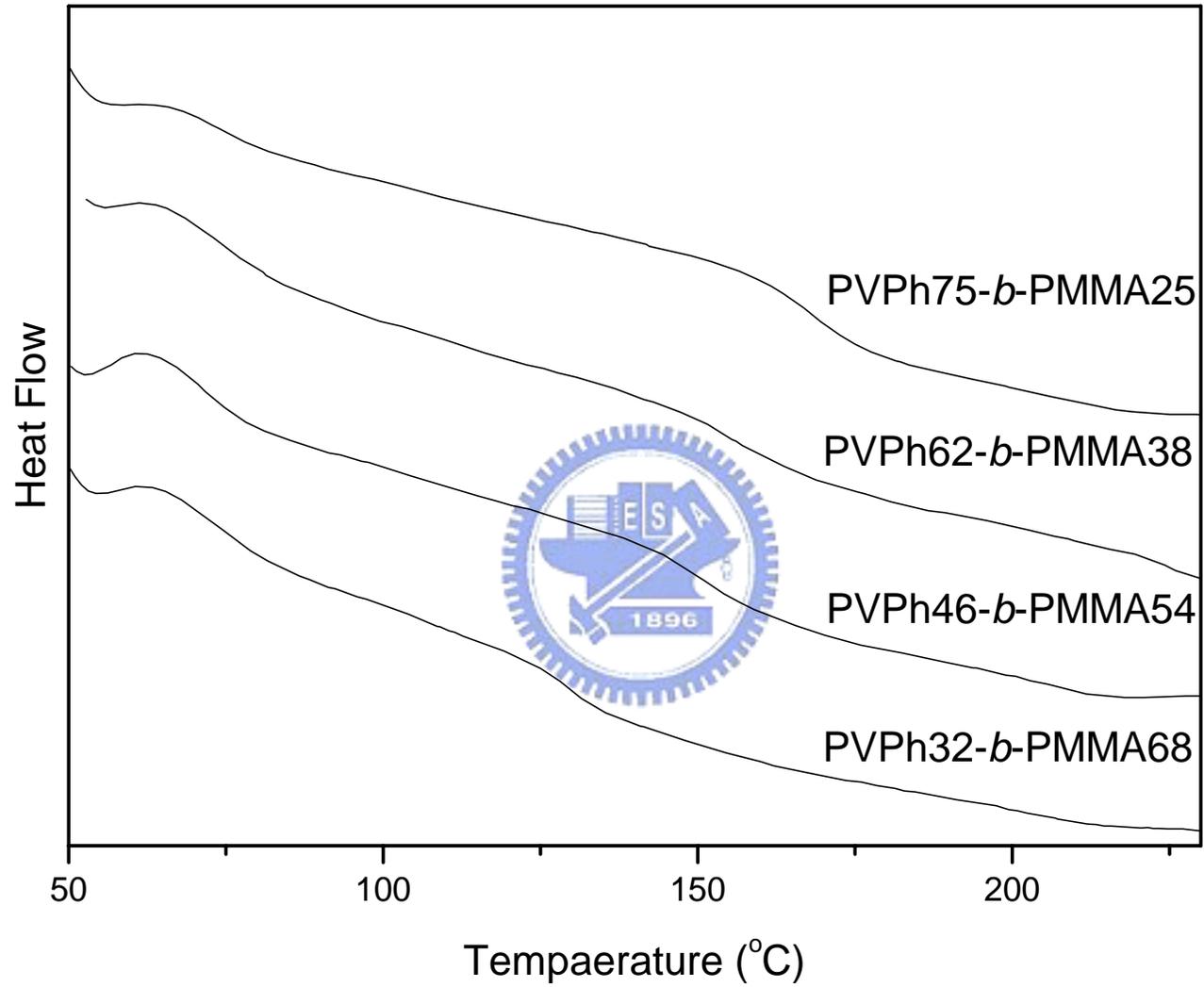


Figure 4- 13 PVPh-*b*-PMMA<sub>ATRP</sub>之DSC圖譜

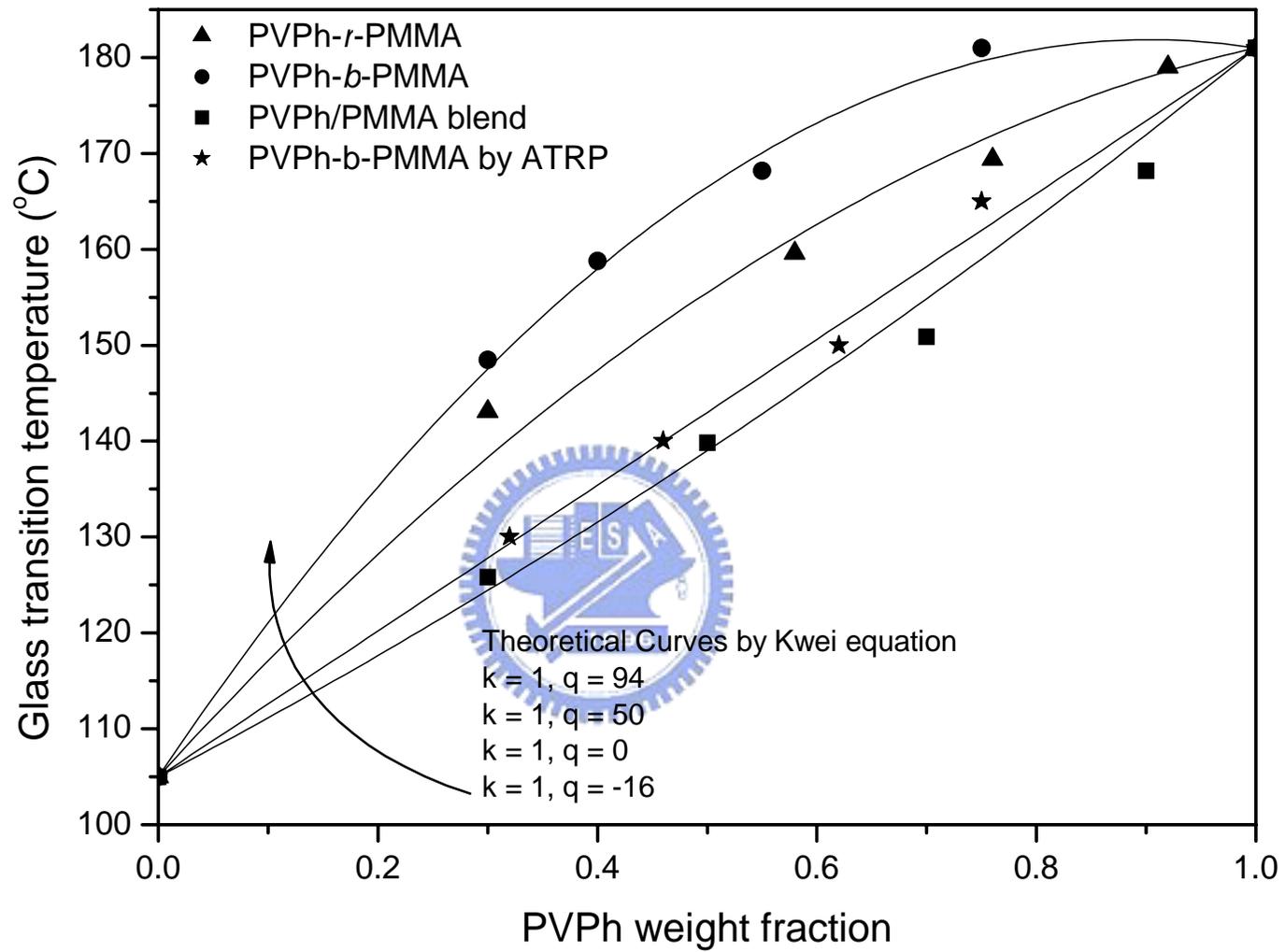


Figure 4- 14 以Kwei equation擬合不同比例的PVPh-*co*-PMMA、PVPh/PMMA聚摻系統之 $T_g$

## 第五章 結論

本研究分別利用陰離子聚合反應及自由基聚合反應將MMA和*t*BOS兩種單體合成*Pt*BOS-*b*-PMMA及*Pt*BOS-*r*-PMMA，然後進行水解反應將*Pt*BOS鏈段上的第三丁基打斷以形成OH基，純化後即為我們所需的PVPh-*b*-PMMA及PVPh-*r*-PMMA；然而，此兩種同組成但序列分佈不同的PVPh-*co*-PMMA其性質當然也不相同，此外，PVPh-*co*-PMMA之C=O基產生氫鍵的比例( $f_b$ )和玻璃轉移溫度( $T_g$ )均高於相同PVPh含量組成的PVPh/PMMA聚摻系統，這乃是因為高分子聚摻系統內鏈段旋轉的自由度不同於共聚高分子系統，同時，由於單聚的高分子鏈段以共價鍵連結相同的單體，因此架構上與共聚高分子並不相同，以致於會有分子內屏蔽及官能基親合穩定效應。

另外，我們以PCAM對 $f_b$ 作曲線擬合，發現PVPh-*r*-PMMA之分子間作用平衡常數比PVPh-*b*-PMMA的分子間作用平衡常數大，而扣除掉分子內屏蔽效應後PVPh-*b*-PMMA的 $K_A$ 值為 67.3 與PVPh-*r*-PMMA之實驗值 67.4 相當的接近，這使我們想到具相同形成氫鍵官能基( hydrogen bonded donor and acceptor )的團聯式共聚高分子與雜亂式共聚高分子，其“有效的”分子間作用平衡常數是可以相互轉換的；由陰離子聚合反應合成的PVPh-*b*-PMMA之PDI非常小，而以Kwei equation擬合後，可發現其 $q$ 值為所有系統中最大的。

## 作者簡歷

姓名：陳婉君

籍貫：台北市

生日：民國 69 年 11 月 26 日

Emial：jeanshoes.ac92g@nctu.edu.tw



學歷： 85 年 9 月～88 年 6 月 市立松山高級中學

88 年 9 月～92 年 6 月 私立逢甲大學化學工程系

92 年 9 月～94 年 6 月 國立交通大學應用化學所

Publications：

1. Yi-Che Su, **Wan-Chun Chen**, and Feng-Chih Chang "Investigation of Thermal Properties of Novel Adamantane-Modified Polybenzoxazine", *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 932.
2. Yi-Che Su, **Wan-Chun Chen**, and Feng-Chih Chang "Preparation and Characterization of Polyseodorataxanes Based on Adamantane-Modified Polybenzoxazines and  $\beta$ -Cyclodextrin", *Polymer* **2005**, 46, 1617.
3. Yi-Che Su, **Wan-Chun Chen**, Kai-Lin OU, and Feng-Chih Chang "Study of the Morphologies and Dielectric Constants of Nanoporous Materials Derived from Benzoxazine-Terminated Poly( $\epsilon$ -caprolactone) / Polybenzoxazine Copolymers", *Polymer* 2005, accepted.
4. Chen-Lung Lin, **Wan-Chun Chen**, Chun-Syong Liao, Yi-Che Su, Chih-Feng Huang, Shiao-Wei Kuo and Feng-Chih Chang "Effect of Sequence Distribution and Polydispersity Index on the Hydrogen Bonding Strength of Poly (vinylphenol-co-methyl methacrylate) Copolymers", *Macromolecules*, submitted.