

第三章 結果與討論

3.1 單體 M1~M4 的合成物鑑定

本實驗所合成之單體 M1-M4 的流程圖見 Scheme 1~3，其結構鑑定主要以 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖(附錄:圖 1~4)與 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖(附錄:圖 5~8)為依據，配合質譜圖(附錄:圖 9~12)結果確認單體 M1~M4 的結構無誤。

3.2 聚合物 P1~P4 的合成物鑑定

在聚合物 P1~P4 的鑑定上，本實驗主要利用 FT-IR 光譜圖(Fig. 3-1)來確認其主要官能基結構無誤，並以 GPC (溶劑為 THF)來量測其分子量大小(Table 3-1)。

3.2.1 聚合物 P1~P4 的 FT-IR 光譜

Fig.3-1 為 P1(PPSA)、P2、P3 和 P4 之 FT-IR 光譜圖，P1~P4 共同具有 817cm^{-1} 位置的波峰(苯環上 C-H out-of-plane bending)，而 P1 及 P2 具有 3390cm^{-1} 及 1590cm^{-1} (N-H stretching)的波峰，這在 P3 與 P4 的光譜上並沒有發現類似的訊號。P3 與 P4 在 2960cm^{-1} 、 2920cm^{-1} 位置上有 C-H stretching 訊號，在 $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 位置上都出現相當明顯且寬廣的 O-H stretching 訊號，證明 P3 與 P4 末端都具有能產生氫鍵的羥基，在 1040cm^{-1} 、 910cm^{-1} 位置可以看到 P-OH 的訊號，證明聚合反應過程中，氮原子上的側鏈集團沒有受到高溫影響而斷鍵，反應結果與原本設計實驗所預期的產物相符。另一方面可以觀察到 P3 光譜上 1260cm^{-1} 位置上有一個訊號很強的波峰，為苯環上面的碳與甲氧基 (C-O-C) stretching 訊號，可以此訊號順利分辨 P3 與 P4 產物。

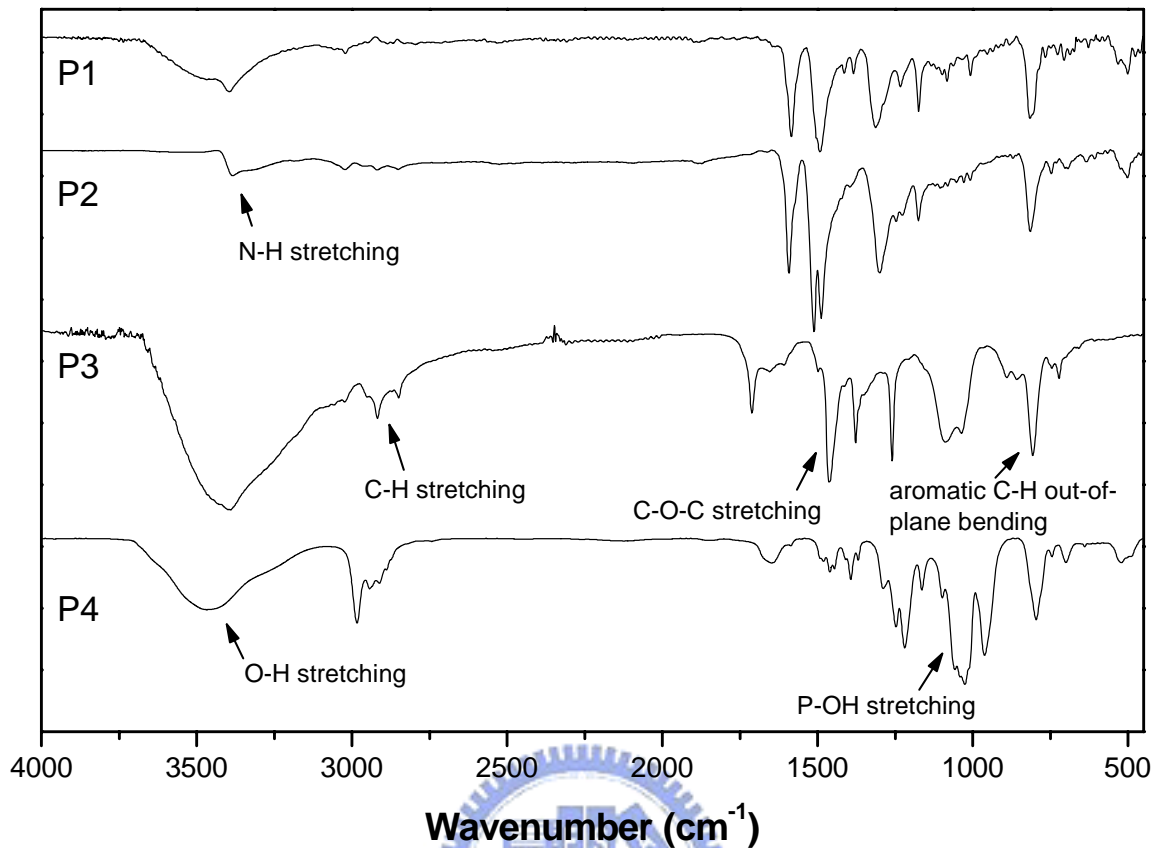


Fig. 3-1 FT-IR spectra of P1~P4

3.2.2 聚合物 P1~P4 的分子量分佈

聚苯硫胺聚合物所使用的強酸誘導縮合聚合法除了與強酸酸性強度有關之外，另一個影響的重要因素即是成為親核性的芳香集團是否能有效地攻擊另一個帶正電荷的硫原子。P1~P4 的分子量與 PDI 列於 Table 3-1，結構最簡單的聚苯硫胺(P1)在聚合過程中，由於硫原子帶有正電荷，使苯胺形成一個很強的親核集團，有利於聚合反應。P2 分子由於三個苯環的主鏈過長，離硫原子較遠的苯胺已經不太具有親核性，因此得到的分子量最小。而 P3 由於氮原子上掛有大集團的側鏈結構，立體阻礙過大，無法得到分子量很大的產物。P4 分子

氮原子旁為長碳鏈，立體阻礙較小，產物的分子量較 P3 高出約 4 倍。

Table 3.1 Molecular weight and polydispersity of polymers P1~P4

Polymer	M_w	M_n	PDI(M_w/M_n)
P1	184,200	116,300	1.58
P2	10,050	8,050	1.25
P3	21,750	13,800	1.58
P4	83,520	64,260	1.30

3.3 聚合物 P1~P4 的熱性質分析

一個好的高分子材料本身要具有穩定的化學結構，這個穩定性可分為化學性的穩定及物理性的穩定，所謂化學性的穩定即材料本身的化學結構是否易產生化學鍵的斷裂，通常發光元件在電壓操作下溫度會不斷上升，若材料在低溫就產生化學鍵的斷裂，那麼材料本質便發生改變進而造成元件壽命減短，而所謂物理性的穩定即材料是否易有規則的排列，在發光元件中材料愈易有規則的排列，則會有局部結晶現象產生造成 defect，就高分子材料而言，當溫度超過玻璃轉移溫度 (T_g , glass transition temperature) 時，其高分子鏈主鏈便開始運動，如此一來，高分子鏈便有機會做規則排列，所以為了要得到高分子材料這兩個穩定性指標，我們測量 TGA 及 DSC 來獲得這方面的資訊，高分子 P1~P4 的 TGA 及 DSC 圖譜見於附錄:圖 13-16，而 T_d 及 T_g 值見於 Table 3.2。

Table 3.2. Thermal transition and thermal degradation temperatures of polymers P1~P4

Polymer	T _d (°C)	T _g (°C)
P1	400.0	139.8
P2	292.9	95.2
P3	279.8	83.4
P4	240.1	83.7

T_d: 定義為樣品重量損失 5% 時的溫度

就如 Table 3.2 中所示，P1~P4 這四種高分子材料其熱裂解溫度大概介於 240~400°C 之間，其中以 P1 最為穩定，除了結構最為剛硬以外，分子量最大也是重要的因素。P3 結構中有分子內作用力較強的三苯基胺結構，使 P3 的 T_d 點溫度比 P4 高出了 40°C。

而就玻璃轉移溫度(T_g)而言，由於 P1 結構最為剛硬，高溫時分子不容易受到擾動，而 P2 結構同樣剛硬，但由於分子量過低而使 T_g 和 T_d 點都不高。P3 及 P4 由於末端為長碳鏈，於高溫時擾動性將增加，使 T_d 和 T_g 點都比 P1 下降，但此溫度範圍已足夠於元件上使用。