

混摻團聯式共聚高分子在液態中藉由氫鍵形成之 自組裝行為研究

學生 賴芷伶

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)、苯乙烯 (styrene)、4-乙烯吡啶 (4-vinyl pyridine) 及甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate) 作為單體，以陰離子聚合反應及一水解反應去除保護基，合成一系列的Poly(vinylphenol-*b*-styrene) 及 Poly(4-vinyl pyridine-*b*-methyl methacrylate) 團聯式共聚高分子，經由氫核磁共振光譜 ($^1\text{H-NMR}$)、傅立葉轉換紅外線光譜 (FTIR)、凝膠滲透層析儀 (GPC)，分析此兩種團聯式共聚高分子的性質。

將合成出的兩種團聯式共聚高分子分別溶於同一種溶劑中，在溶液中慢慢滴加混摻，使其藉由氫鍵自組裝形成不同型態的微胞，並以穿透式電子顯微鏡 (TEM) 觀察其型態，動態光散射儀 (DLS) 測量其粒徑分佈。並以傅立葉轉換紅外線光譜 (FTIR) 去探討在不同溶劑 (DMF 及 THF) 及不同混摻比例下的氫鍵作用力。

**The study of self-assembly behavior of A-B and C-D diblock
copolymers mixtures in solution state
through hydrogen bond**

Student Chih-Ling Lai

Advisor Dr. Feng-Chin Chang

Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstract

A series of poly(vinylphenol-*b*-styrene) (PVPh-*b*-PS) and poly(4-vinyl pyridine-*b*-methyl methacrylate) (P4VP-*b*-PMMA) block copolymers were prepared by anionic polymerizations of 4-*tert*-butoxystyrene, styrene, 4-vinyl pyridine and methyl methacrylate, followed by selective removal of the 4-*tert*-butoxystyrene protective group by hydrolysis reaction. The diblock copolymers were investigated by proton nuclear magnetic resonance spectrometry (¹H-NMR), Fourier transfer infrared spectrophotometer (FTIR), gel permeation chromatography (GPC).

Finally, studied by dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM) is the coaggregation of PVPh-*b*-PS and P4VP-*b*-PMMA in tetrahydrofuran (THF) and *N,N*-Dimethylformamide (DMF). Self-assembly of the associating diblocks by the hydrogen bonding resulted in interesting block copolymer aggregation behavior and morphologies in single solvent. Infrared spectra provide positive evidence of hydrogen bonding interaction.

誌謝

本論文的完成，首先要感謝我的指導教授 張豐志教授提供良好的研究環境及給予自主的研究空間，及口試委員萬能科技大學黃介銘教授、交大應化所吳建興教授及交大材料所林宏洲教授在本論文上的指導與建議；並特別感謝博士班董寶翔學姊在實驗技巧、儀器操作及分析方法上的大力幫忙；此外也必須感謝郭紹偉博士及黃智峰博士在研究期間給予的指導與協助，並且另外要特別感謝台中市立西苑高級中學給予我留職停薪進修的機會。

在研究所期間，給予我不但是專業的訓練，也使我對研究工作有更深一層體驗，在這段時間必須感謝我的實驗室同學：婉君、漢清、小杜在生活及課業上的協助，春雄、英傑、阿堅、didi學弟在實驗上的幫忙；另外也要感謝實驗室的所有學長姊及學弟妹們的陪伴及鼓勵，使此研究論文能順利完成。此外，必須感謝我的好友：珮吟、瑞彥、懿歆、俐穎、郁婷、瑞霞、美芬、淑芳、瓊薇、敏坊、冠松在精神上所給予的支持陪伴與鼓勵。

最後要感謝我的雙親、家人對我的關懷與支持，讓我能無後顧之憂的升學讀書。總之，感謝所有曾經幫過我的人，謝謝你們！最後僅將此研究成果與論文獻給我最親愛的家人、師長與摯友。

芷伶 2006年7月於交大應化所

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
合成結構圖索引.....	VII
表索引.....	VIII
圖索引.....	IX



第一章、緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 氫鍵簡介.....	2
1-2.1 氫鍵的基本性質.....	2
1-2.2 氫鍵的實驗分析.....	4
1-3 論文架構.....	6
1-4 參考文獻.....	7
第二章、原理部分.....	10
2-1 陰離子聚合反應原理.....	10

2-2 分子自組裝之簡介.....	12
2-2.1 分子自組裝之行為	13
2-2.2 團聯式共聚高分子混摻系統之形態變化	13
2-2.3 團聯式共聚物在固態中的微相分離型態及機制	15
2-2.4 溶液中的自組裝行為	18
2-2.4.1 微胞的結構與型態	21
2-2.4.2 利用非共價鍵作用力所形成的微胞.....	24
2-3 參考文獻	26
第三章、研究動機與實驗方法.....	44
3-1 研究動機	44
3-2 實驗儀器	44
3-3 實驗藥品	46
3-4 實驗儀器測試方法	50
3-4.1 凝膠滲透層析儀(GPC).....	50
3-4.2 高磁場核磁共振光譜儀(NMR).....	50
3-4.3 紅外線光譜儀(FT-IR).....	52
3-4.4 掃描式電子顯微鏡 (SEM)	53
3-4.5 動態光散射儀(DLS).....	54
3-4.6 穿透式電子顯微鏡 (TEM)	57

3-5 合成步驟	58
3-5.1 以陰離子聚合反應合成PVPh- <i>b</i> -PS	58
3-5.2 以陰離子聚合反應合成P4VP- <i>b</i> -PMMA	59
3-6 自組裝微胞溶液的製備方式	60
第四章、結果與討論	64
4-1 陰離子聚合反應合成PVPh- <i>b</i> -PS的鑑定	64
4-2 陰離子聚合反應合成P4VP- <i>b</i> -PMMA的鑑定	66
4-3 利用紅外線光譜(FT-IR)探討系統的氫鍵作用力	67
4-4 自組裝之形態探討(TEM)及粒徑分析(DLS)	72
4-4.1 THF系統	73
4-4.1 DMF系統	76
4-5 參考文獻	81
第五章、總結論	104
作者簡歷	106

合成結構圖索引

Scheme 3-1 以陰離子聚合反應合成PVPh-*b*-PS.....62

Scheme 3-2 以陰離子聚合反應合成P4VP-*b*-PMMA.....63



表索引

Table 3-1 微胞溶液系統的組成 (THF系統).....	61
Table 3-2 微胞溶液系統的組成 (DMF系統).....	61
Table 4-1 以陰離子聚合反應合成的PVPh- <i>b</i> -PS.....	82
Table 4-2 以陰離子聚合反應合成的P4VP- <i>b</i> -PMMA.....	82
Table 4-3 PVPh- <i>b</i> -PS (HS) 及P4VP- <i>b</i> -PMMA (VPMA) 的分子性質 整理表	83
Table 4-4 THF系統中的微胞粒徑及型態.....	84
Table 4-5 DMF系統中的微胞粒徑及型態.....	85



圖索引

Figure 1-1 三種會形成自身氫鍵鍵結的結構	8
Figure 1-2 兩單體自身氫鍵鍵結所成的環狀結構	9
Figure 1-3 A-H · · · B形式的分子間氫鍵	9
Figure 2-1 團聯式共聚高分子的階層性自組裝結構 (bottom-up)	30
Figure 2-2 團聯式共聚高分子在固態及液態中的自組裝結構	31
Figure 2-3 微胞的基本組成結構	32
Figure 2-4 不同溶液系統中微胞之結構	33
Figure 2-5 分子幾何結構對微胞型態的影響	34
Figure 2-6 兩種常見的微胞型態(a)star micelles(b)crew-cut micelles...	35
Figure 2-7 三團聯式共聚高分子之自組裝型態(a)固態中的自組裝(b)液態中的自組裝	36
Figure 2-8 影響自組裝型態的三個驅動力	37
Figure 2-9 PEO- <i>b</i> -PB與PAA混摻藉由氫鍵作用力形成囊胞的結構....	38
Figure 2-10 囊胞的結構的形成機制示意圖	39
Figure 2-11 兩種雙團聯式共聚高分子混摻藉由靜電作用力形成囊胞的結構示意圖及TEM圖	40
Figure 2-12 兩種雙團聯式共聚高分子混摻藉由氫鍵作用力形成CSC(core-shell-corona)結構示意圖	41

Figure 2-13 兩種雙團聯式共聚高分子混摻藉由氫鍵作用力形成球狀 微胞的結構示意圖及TEM圖	42
Figure 2-14 兩種雙團聯式共聚高分子混摻藉由氫鍵作用力形成囊胞 的結構示意圖	43
Figure 4-1 以陰離子聚合反應合成(a)PtBOS、(b) PtBOS- <i>b</i> -PS(c)PVPh- <i>b</i> -PS之GPC圖譜	86
Figure 4-2 以陰離子聚合反應合成之(a)水解前PtBOS- <i>b</i> -PS、(b)水解後 PVPh- <i>b</i> -PS 之 ¹ H NMR圖譜	87
Figure 4-3 以陰離子聚合反應合成之(a)水解前PtBOS- <i>b</i> -PS、(b)水解後 PVPh- <i>b</i> -PS 之 ¹³ CNMR圖譜	88
Figure 4-4 以陰離子聚合反應合成(a)PtBOS- <i>b</i> -PS、(b)PVPh- <i>b</i> -PS之 FT-IR圖譜	89
Figure 4-5 以陰離子聚合反應合成P4VP- <i>b</i> -PMMA之 ¹ H NMR圖	90
Figure 4-6 在本研究系統中兩種主要的氫鍵作用形式	91
Figure 4-7 VPh ₇₈ S :VP ₆₅ MA1:1 之FT-IR圖譜 2750—3800cm ⁻¹ (a) pure PVPh、(b)in DMF、(c) in THF	92
Figure 4-8 VPh ₇₈ S :VP ₆₅ MA之FT-IR圖譜 2750—3800cm ⁻¹ (a) 1:2、 (b)1:1、(c) 1:0.5、(d)pure PVPh.....	92

Figure 4-9 VPh ₇₈ S :VP ₆₅ MA之FT-IR圖譜 1650—1800cm ⁻¹ (a) 1:2、(b) 1:1、(c) 1:0.5、(d)pure PMMA	93
Figure 4-10 VPh ₇₈ S :VP ₆₅ MA之FT-IR圖譜 970—1030cm ⁻¹ (a) 1:2、(b) 1:1、(c) 1:0.5、(d)pure P4VP	93
Figure 4-11 VPh ₁₀ S :VP ₂₃ MA =1:1 在THF中之TEM圖(a)染碘(b)染RuO ₄	94
Figure 4-12 VPh ₁₀ S :VP ₂₃ MA =1:2 在THF中形成囊胞之TEM圖(a)(b)染碘(c)(d)染RuO ₄	95
Figure 4-13 VPh ₁₀ S :VP ₂₃ MA在THF中之TEM圖(a)1:4 染RuO ₄ (b)1:4 染RuO ₄ (c)1:0.5 染RuO ₄	96
Figure 4-14 VPh ₇₈ S :VP ₆₅ MA在THF中之TEM圖(a)1:2 染RuO ₄ (b)1:1 染RuO ₄ (c)1:0.5 染RuO ₄	97
Figure 4-15 VPh ₁₀ S :VP ₂₃ MA =1:4 在DMF中之TEM圖(a)染碘(b)染RuO ₄	98
Figure 4-16 VPh ₁₀ S :VP ₂₃ MA在DMF中之TEM圖(a)1:2 染碘(b)1:2 染RuO ₄	99
Figure 4-17 VPh ₁₀ S :VP ₂₃ MA在DMF中之TEM圖 (a) 1:1 染碘 (b)1:0.5 染RuO ₄ (c)1:0.5 染碘.....	100
Figure 4-18 VPh ₇₈ S :VP ₆₅ MA在DMF中之TEM圖(a)1:2 染碘(b)1:1 染碘，(左上角小圖染RuO ₄) (c)1:0.5 染碘.....	101

Figure 4-19 VPh_{7&S} :VP₆₅MA在DMF中之DLS圖(a)1:2、(b)1:1、(c)1:0.5

.....102

Figure 4-20團聯式共聚高分子在不同溶液中混摻的自組裝結構示意

圖.....103

