

# 第四章

## 結果與討論

### 4.1 雙親性團聯共聚高分子合成

本研究藉由同時含偶氮官能基及末端溴原子之雙官能基起始劑(difunctional initiator)，經原子轉移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)及自由基聚合(free radical polymerization, FRP)之反應步驟可成功地合成出 A-B 型雙親性團聯共聚物(amphiphilic block copolymers)。本章節將針對合成步驟之條件控制及實驗結果進行一系列探討。



#### 4.1.1 以酯化反應修飾雙官能基起始劑(AMBEP)

使用具有雙官能基(difunctional)之單一起始劑(single initiator)可進行兩個不同機制的聚合反應，此合成系統的潛力在於可藉由不同聚合反應機制，以簡單、有效的方式聚合單體，而不需轉換中間體或活化步驟，進而製備團聯共聚物(block copolymers)。因此本研究利用 3.4.1 所述方法合成出雙官能基起始劑，使其結構末端具有可進行原子轉移自由基反應之溴原子；同時具備對溫度敏感之偶氮官能基，經加熱裂解後將產生自由基以進行傳統自由基聚合反應。

根據學者 Matyjaszewski 等人發展 ATRP 反應之反應機制可得

知，欲合成高分子並使其獲得有效控制，則必須使用一端帶有鹵素原子結構  $RX$  ( $X=Cl, Br$ ) 作為起始劑，並且與含有相同鹵素原子之過渡金屬作為催化劑，使金屬氧化後產生具有活性的自由基，藉由此系統中活性自由基的失活反應速率大於活化反應速率，因此可有效控制所需的分子量及分子量分佈大小。

本實驗步驟首先將水溶性偶氮基起始劑 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide] (AMHEP) 及 2-bromoisobutyl bromide 進行酯化反應，使末端官能基具備溴原子，以作為原子轉移自由基聚合之起始劑，反應步驟如圖 3.3。

由於反應物 2-bromoisobutyl bromide 易與水及氧氣作用而脫去溴原子，繼而使溴化物失活而影響反應，因此完成裝置後必須反覆抽真空、通氫氣，除去空氣中的水及氧氣。此外，反應中將產生氫溴酸(HBr)，因此必須加入等當量之三乙基胺(triethylamine)作為有機鹼，使其產生鹽類、並促使完全進行酯化反應。但必須注意的是，由於此為劇烈放熱之酸鹼中和反應，因此必須控制滴加溴化物之速率，並使反應槽完全控制在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下，避免反應物水溶性起始劑受熱分解，或導致副反應的產生而降低產率。待反應完全後，以去離子水萃取鹽類及未完全酯化之反應物，經硫酸鎂除水及己烷/乙酸乙酯再結晶等步驟，即可獲得產物 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-(2-bromo-

isobutyryloxy)ethyl) propionamide] (AMBEP)。藉由核磁共振光譜 (NMR) 鑑定、及質譜分析 (ESI MASS) 鑑定，如圖 3.4 及圖 3.5，鑑定結果與文獻<sup>1</sup>相同，因此得知此步驟可獲得高純度、產率為 78% (文獻提出產率為 44%) 之雙官能基起始劑 2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl) propionamide] (AMBEP)



#### 4.1.2 以原子轉移自由基聚合法合成巨起始劑(Azo-PGMA)

本實驗採以原子轉移自由基聚合方式合成實驗所需之疏水鏈段端聚甲基丙烯酸環氧丙酯 poly(glycidyl methacrylate) (Azo-PGMA)，其合成反應步驟如圖 3.6 所示。

與自由基聚合反應相較之下，實驗設計採用原子轉移自由基聚合法合成聚甲基丙烯酸環氧丙酯，由於原子轉移自由基聚合反應之逆反應速率大於正反應速率，因此活性聚合之鏈成長過程中，可有效地控制其自由基數目，並減少鏈轉移及不可逆鏈終止反應的發生，進一步地控制聚合物分子量及分子量分佈。

然而在許多活性聚合反應方法中，選擇使用原子轉移自由基聚合法，而未採用陰離子或其他活性自由基聚合方式聚合聚甲基丙烯酸環氧丙酯，由於原子轉移自由基聚合法的最大優點為反應條件溫和，不需過於限制合成環境及條件；再者，原子轉移自由基聚合法對於甲基丙烯酸環氧丙酯單體具有良好的反應性，在相同的條件下，可經由簡單地改變進料比，即可合成出各種不同分子量之聚甲基丙烯酸環氧丙酯。此外，選擇過渡金屬 Cu(I)與成本低廉的配位基 2, 2'-聯吡啶(2, 2'-bipyridyl)產生錯合物，於室溫條件下即可進行反應。由於此低溫合成條件，因此仍可確保溫度敏感之偶氮官能基穩定地存在，而做為下一反應步驟之巨起始劑，進一步與其他單體進

行共聚合反應，運用此方式尚可發展、設計出新結構型態之高分子材料。

#### 4.1.2.1 反應條件控制

根據文獻<sup>1</sup>可知，原子轉移自由基聚合反應可藉由改變起始劑種類、催化劑與配位基之種類及莫耳比、單體與起始劑莫耳比，或反應時間、反應中所使用的溶劑...等，皆可用以控制聚合物之分子量及分子量分佈。本章節中，由於設計進行兩種不同聚合反應，因此僅採用 3.4.1 所合成出之雙官能基起始劑 AMBEP 進行反應，反應溫度皆為室溫，將藉由反應條件控制，包括：反應時間、反應溶劑、催化劑與配位基莫耳比、單體與起始劑莫耳比，於室溫下合成聚甲基丙烯酸環氧丙酯，如此仍可確保溫度敏感之偶氮官能基穩定地存在，而做為傳統自由基聚合反應之巨起始劑，進一步與單體乙烯吡咯烷酮(vinyl pyrrolidone, VP)進行共聚合反應。

##### (1) 反應時間

首先設計實驗之反應單體、起始劑、催化劑之莫耳比為100:1:1。此外根據文獻得知亞銅鹽類與2, 2'-聯吡啶配位基錯合比例以1:2之反應性較佳，因此反應條件、分子量與分子量分佈如表4.1。

由實驗 1~4 可觀察，當 $[M]_0/[I]_0/[CuBr]_0/[bpy]_0=100/1/1/2$ ，並以 DMF 為溶劑，則分子量隨著反應時間而增加，此外分子量分佈不受反應時間影響，仍維持於 1.37。在實驗 5~8 中，同樣以 $[M]_0/[I]_0/[CuBr]_0/[bpy]_0=100/1/1/2$  比例，改以 MeOH 為溶劑，亦可明顯地觀察到聚合物分子量隨著反應時間而增加，分子量分佈亦無太大變化。因此，藉此可知以 AMBEP 為起始劑、GMA 為聚合單體，在 CuBr/bpy 為催化劑之反應系統下進行原子轉移自由基聚合反應為活性、可控制的。

## (2) 反應溶劑

由表 4.1 可觀察到聚合物分子量隨著反應時間而增加，分子量分佈維持定值；但在不同溶劑之反應系統下，可觀察到分子量分佈之間的差異，因此本實驗步驟將選擇極性不同之溶劑，對於分子量大小及分子量分佈進行探討，如表 4.2。

由於 ATRP 可於總體、溶劑或異相系統內完成(例如：懸浮或乳化聚合)，各種溶劑的使用亦被應用於各種不同單體的聚合，尤其是當所產生的高分子不溶於單體中，使用溶劑則是必須的。多種因素影響溶劑的選擇，鏈轉移對溶劑的影響極微小，此外必須考慮溶劑及催化劑系統間之作用力，溶劑將會抑制催化劑作用，並促使副反應發生。文獻指出<sup>2</sup>，反應中使用極性溶劑，則將會除去 polystyryl halides

上的鹵化氫HX。此外在均相ATRP系統中，以CuBr/bpy為催化劑，使用10 vol% DMF則將分解催化劑<sup>3</sup>。

因此本實驗選擇溶劑之極性由小至大分別 Toluene、THF、DMF 及 Methanol，由 GPC 測得之分子量及分子量分佈可知，隨著溶劑極性增加，分子量分佈愈寬、且分子量逐漸減小。推測與上述文獻提出與催化劑分解有關，當催化劑受極性溶劑影響而降低濃度，則 ATRP 反應將無法順利進行溴原子交換反應，而使得反應變得不易控制，進而導致聚合度較低、且分子量分佈變寬。因此在本反應系統中，應選擇極性較小之溶劑進行反應，使反應獲得完全的控制。



### (3) 配位基

由於亞銅鹽類與含氮的配位基錯合後具有極佳的活性，因此本實驗將選擇以 CuBr 為催化劑，分別與 2,2'-bipyridyl (bpy)、4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl (dmbpy)、N, N, N', N'', N''-Pentamethyl-diethylenetriamine (PMDETA) 等含氮配位基進行原子轉移自由基聚合反應。

相關研究文獻指出，由於 Cu(I)與 PMDETA 所形成之銅錯化合物較 Cu(I)與 bpy 所形成之銅錯化合物擁有較低的氧化還原電位 (redox potentials)，因此 Cu(I)及 PMDETA 所形成之銅錯化合物可較快地進行活化反應。此外，由於 PMDETA 與 dmbpy 對有機溶劑的

溶解度均較 bpy 為佳，因此理論上利用 Cu(I)與 PMDETA(或與 dmbpy)所形成錯化合物的原子轉移中心以進行 ATRP 反應，其反應時間比 Cu(I)及 bpy 為短，即可達到相同分子量。然而本實驗系統以 AMBEP 為起始劑，GMA 為聚合單體，當採用配位基為 Cu(I)與 PMDETA(或與 dmbpy)所形成之錯化合物進行 ATRP 反應時，可觀察到在低溫、短時間內(數分鐘或數秒)隨即引發聚合反應，且反應溶液於瓶中固化，導致不易控制反應時間及分子量，因此本實驗仍以 Cu(I)與 bpy 所形成之銅錯化合物進行一系列 ATRP 合成條件之探討。

由文獻指出，欲合成高分子量之聚合物時，配位基 2,2'-bipyridyl 用量必須相對地增加。如表 4.3、實驗 1~3 所示，為催化劑 CuBr 與起始劑 AMBEP 之莫耳比為 1:1，但提高配位基 2,2'-bipyridyl 的比例，使 CuBr 與配位基的比例為 1:2，將獲得聚甲基丙烯酸環氧丙酯 PGMA，以 GPC 分析其分子量約為 10634 g/mol，其分子量分佈為 1.22。同樣利用 CuBr 與配位基 2,2'-bipyridyl 比例為 1:2，同時亦提高催化劑在整個反應系統中之莫耳濃度，因此催化劑 CuBr 與起始劑之莫耳比為 1:2，最終亦獲得高分子量之聚甲基丙烯酸環氧丙酯 PGMA，以 GPC 分析其分子量約為 13105g/mol，其分子量分佈為 1.25。

#### (4) 單體與起始劑莫耳比

如表 4.4 所示，實驗 1~4 皆利用催化劑 CuBr 與起始劑之莫耳比為 1:1，並加入配位基 2,2'-bipyridyl，其與 CuBr 比例為 2:1，在四氫四氫呋喃(THF)溶液中進行催化聚合反應。實驗中藉由調整不同單體的比例，合成各種適合做為疏水鏈段端之高、低分子量 PGMA。獲得分子量分別為 6732 g/mol、10634 g/mol 及 17964 g/mol 之聚甲基丙烯酸環氧丙酯，其分子量分佈分別為 1.19 及 1.22 及 1.23。

#### 4.1.2.2 合成結構鑑定

以 CDCl<sub>3</sub> 為溶劑，500MHz 的核磁共振光譜儀分析聚甲基丙烯酸環氧丙酯 PGMA，<sup>1</sup>H-NMR 分析圖譜如前章節之圖 3.7 所示，化學位移位置在 0.9 ppm 附近為  $\alpha$ -methyl group (—CH<sub>3</sub>)，在 1.1 ppm 附近為  $\beta$ -methyl group(—CH<sub>3</sub>)，化學位移位置在 3.8 ppm 及 4.2 ppm 附近則為酯基上的氫(—OCH<sub>3</sub>)所代表氫的位置，在 2.6 ppm 及 2.8 ppm 分別為環氧基碳上的氫之化學位移。此外，NMR 圖譜出現部份 peak 為起始劑上的氫，因此可證明 PGMA 接於起始劑上，此鑑定結果與文獻相同<sup>4</sup>。

將 PGMA 與 KBr 壓片測得 FTIR 光譜，如圖 3.8 所示。在紅外線光譜中可明顯地觀察到在 2820~3000cm<sup>-1</sup> 左右為脂肪族(aliphatic) C—

H 的 stretching vibration peak，以及在  $1724\text{cm}^{-1}$  左右具有 C=O stretching vibration 之特徵吸收峰。因此由 FTIR 及  $^1\text{H-NMR}$  光譜可明顯地辨別經由 ATRP 合成方式可成功地合成出此具有偶氮官能基之 PGMA。



### 4.1.3 以自由基聚合團聯共聚合物(PGMA-*b*-PVP)

本實驗將帶有偶氮官能基之疏水鏈段端高分子 PGMA<sub>69</sub> 與親水鏈段端單體 乙烯吡咯烷酮(vinyl pyrrolidone)，分別以 1:100、1:150、1:200、1:250 莫耳比進行自由基聚合反應，最後獲得雙親性團聯共聚高分子，如表 4.5。聚甲基丙烯酸環氧丙酯-聚 2-乙烯吡咯烷酮 poly (glycidyl methacrylate- *block*-vinyl pyrrolidone ) (PGMA-*b*-PVP)，反應步驟如圖 3.9 所示。再以四氫呋喃(tetrahydrofuran)為溶劑，利用索氏萃取(Soxhlet extraction)進行 24 小時的萃取及純化，此步驟可將未與親水性單體反應或聚合度較低之巨起始劑 PGMA 洗去，以進一步地純化促使合成出的雙親性團聯共聚高分子之分子量分佈不至於太寬。

以紅外線光譜鑑定分析雙親性團聯共聚合物之結構，如圖 3.10 所示，在 Azo-PGMA 之 FTIR 光譜的輔助下與雙親性團聯共聚合物 PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>63</sub> 進行比較，可以明顯地標示出共聚高分子在 1548 cm<sup>-1</sup>、1589 cm<sup>-1</sup>、1342 cm<sup>-1</sup> 與 1021 cm<sup>-1</sup> 為親水鏈段端 PVP 的 quinolinering 的特殊吸收峰，而在 1730 cm<sup>-1</sup> 則為疏水鏈段端 PGMA 的 carbonyl groups 吸收峰。

此外，將紅外線光譜進行 normalized 後，觀測吸收峰之高低，輔助確定 PVP 在共聚合物中的含量高低；在此以相同分子量的

PGMA 與不同比例的親水鏈段 PVP，利用紅外線光譜 normalized，觀察共聚高分子 PGMA<sub>69</sub>-b-PVP<sub>63</sub> 在 1800 cm<sup>-1</sup>~1000 cm<sup>-1</sup> 範圍吸收峰的高低；利用 14500 g/mol 的 PGMA 與親水鏈段端單體 2-吡咯烷酮(vinyl pyrrolidone)分別以 1:100 及 1:200 莫耳比例所合成出的共聚物為例，圖 3.10 即為紅外線光譜觀測雙親性團聯共聚物在 16700 g/mol 的疏水端 PGMA 中所含的親水端 PVP 含量，可明確地看出 quionlingg ring 在特殊吸收峰具有不同強弱的差別。



## 4.2 多孔性薄膜製備

由文獻指出，選擇溶劑溶解雙親性團聯共聚合物(amphiphilic block copolymers)、軟硬嵌段共聚合物(rod-coil block copolymers)或星形高分子(star-shape polymers)後，將其溶液塗佈於固體基板，在具有水氣及氣流的環境中成膜，將出現孔洞大小均一、且對稱性高的多孔性薄膜。而此種成膜機制所形成之高分子薄膜被許多學者稱之為“breath figures”。Breath figures 的形成是由於液態表面與空氣中的水氣接觸後，水氣在與其接觸表面上凝結，而此水滴便會在與其接觸面上形成水滴的圖案(water pattern)，水滴並隨著時間的增加而促使水滴大小的成長。



蜂窩狀結構薄膜之產生過程如下：(1)所塗佈高分子溶液之溶劑揮發，導致表面降溫而使高分子表面周圍之水滴沉降於其上。在此過程中，由於潮濕空氣中的水蒸氣沉降而使表面呈現混濁(2)水滴緊密地排列，並藉由在水滴與高分子溶液界面間的高分子吸附以阻隔水滴間接合(3)當溶劑揮發後，由水滴所組成模板以形成具有蜂窩狀結構之高分子薄膜。同時觀察到可藉由改變對上述產生過程之有效實驗參數，以控制孔洞大小及規則性，包括：雙親性、溶劑、溫度及應用於水滴分散之機械力。

因此本實驗將利用前一章節所合成之雙親性團聯共聚合物

PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>63</sub> 進行下列實驗，探討改變控制成膜過程之必要因素，藉由選擇不同溶劑、環境溼度及風速、聚合物溶液濃度、聚合物之分子量，觀測並探討孔洞性材料成膜的型態，最終將製備出高規則性蜂窩狀多孔性薄膜。

#### 4.2.1 溶劑對孔洞薄膜之影響

文獻提出欲形成規則性之多孔薄膜，須選擇與水不互溶、低沸點、高蒸氣壓之溶劑，例如：苯(benzene)、甲苯(toluene)、二氯甲烷(dichloromethane)、三氯甲烷(chloroform)、二硫化碳(carbon disulphide)...等，此外必須於具有一定溼度並固定氣體流速的條件下成膜。

因此本實驗將選擇對雙親性團聯共聚物中的疏水鏈段端 PGMA 溶解性良好之各種溶劑，並配製相同濃度(1.00 wt%)，使雙親性團聯共聚物 PGMA<sub>69</sub>PVP<sub>63</sub> 溶解並分散於溶劑中。在此分別選擇對 PGMA 溶解度極佳之溶劑，二氯甲烷(dichloromethane)、三氯甲烷(chloroform)；由於苯(benzene)及甲苯(toluene)無法溶解高分子，因此並未加以討論。此外，另選擇與二氯甲烷、三氯甲烷同為非極性、低沸點，但與水互溶之溶劑—四氫呋喃(tetrahydrofurane, THF)作為對照，表 4.1 常用非極性溶劑表，並討論溶劑對孔洞薄膜的影響。

圖 4.1(a)~(c)為 PGMA<sub>69</sub>PVP<sub>63</sub> 以不同溶劑製備孔洞薄膜之 SEM 影像圖，分別以(a)THF (b) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (c) CHCl<sub>3</sub> 為溶劑，配製分子溶液濃度為 1 wt%，在固定濕度、風速條件下所形成之多孔性薄膜。

圖 4.1(c)以 CHCl<sub>3</sub> 為溶劑，可明顯地觀察到所形成之高分子網狀薄膜，部份呈現六角形蜂窩狀緊密排列，以及移除水滴後所留下之圓型孔洞，因此其所形成的孔洞大小及排列較圖 4.1(a)及(b)為規則。

與圖 4.1(c)相較之下，圖 4.1(b)中以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 為溶劑所產生之孔洞大小不均勻且無規則性，推測 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 較 CHCl<sub>3</sub> 之沸點低及蒸汽壓大，因此溶劑快速揮發同時，接近高分子溶液表面之水滴急遽沉降，導致水滴沉降至高分子表面前凝結成大水滴，而後由溶劑揮發後之高分子固定住，進而形成圖中所觀察到的大孔洞現象。同時可觀察到由 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 形成的孔洞高分子薄膜之孔壁較薄，產生圓形孔洞較貼近孔壁；因此在下列各章節製備多孔性薄膜之實驗中，皆利用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 藉由改變高分子溶液濃度及塗佈環境，對於影響孔洞大小及規則性近一步進行探討。

此外，本章節選擇與 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub> 同為非極性、低沸點，但與水互溶之溶劑—THF 作為對照，如圖 4.1(a)。由 SEM 影像中可明確地觀察到，高分子薄膜產生大尺寸孔洞，推測由於 THF 溶劑之親水性，使溶劑揮發、表面急遽降溫而使周圍水滴沉降後，溶劑與水

滴產生作用力，進而造成更多水滴凝集，而產生大孔洞。

同時，亦觀察到水滴所形成之孔洞上方產生由高分子接合的薄膜，推測此乃由於本實驗所使用之雙親性團聯共聚合物 PGMA-b-PVP，其中 PGMA 溶於  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，然而由於 THF 之親水性，使得停留於高分子中的水滴溶解部分 PVP 而產生薄膜。待停留於高分子溶液中的水滴揮發後，將造成網狀薄膜表面破膜現象。

#### 4.2.2 濕度對孔洞薄膜之影響

由於利用二維陣列之水滴微球作為蜂窩狀孔洞結構高分子之模板，而大氣中的相對溼度影響介於空氣及高分子溶液間界面的水滴沉降，因此溼度將影響孔洞大小及微孔排列之規則性。一般而言，建議相對濕度應大於 50 %，在高濕度的環境之下可增加孔洞的規則性，其孔洞大小隨著溼度呈線性增加。

本章節將研究相對溼度對於形成孔洞圖案的影響，本實驗將團聯共聚合物 PGMA<sub>69</sub>PVP<sub>63</sub> 溶於  $\text{CHCl}_3$ ，配製溶液濃度為 1.00 wt%，並維持其他相同條件，如圖 4.2 所示。對於此團聯共聚合物而言，不需要太高的相對濕度即可形成規則孔洞薄膜；在較高濕度環境下，將導致水滴凝集沉降至高分子溶液表面，因此無法避免部分水滴接合的情況而產生尺寸較大的孔洞，同時亦導致微孔大小不一且規則

性較差，如圖 4.2(b)及(c)。相較於其他濕度環境，在相對溼度為 50~60 %條件下即可產生較規則排列及尺寸均一之微孔洞薄膜，如圖 4.2(a)。此外，相對濕度分別為 55 %、73 %、86 %，所製備之薄膜孔洞平均直徑分別約 430 nm、640 nm、860 nm。

### 4.2.3 氣流速率對孔洞薄膜之影響

對於形成規則性薄膜而言，氣流速率為重要的因素。由於低氣流速率將會降低溶劑揮發速率，導致水滴有較多時間成長進而使薄膜孔洞增大，因此明顯的氣流流動可以造成上述結果。但根據文獻描述，不同實驗可能以各種特殊的塗佈設備進行，而難以利用絕對的數據來證明此現象。本實驗將利用通風櫥製備樣品，藉此控制氣流速度以控制變因，如圖 4.3。

### 4.2.4 高分子溶液濃度對孔洞薄膜之影響

由於具表面活性(surface-active)之雙親性高分子可穩定水滴，並決定介於水相及有機相之接觸面積，因此孔洞大小亦與雙親性團聯共聚合物溶液濃度有關。<Rosen, M. J. Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd ed.; Wiley: New York, 1989>。本章節為研究高分子溶液濃度對形成孔洞圖案的影響，因此選擇使用PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>63</sub>組成之高分子，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>為溶劑，將配製高分子溶液濃度由0.50 wt%至

1.75 wt%，並於相對濕度55%及溫度30°C之條件下成膜，如圖4.4。

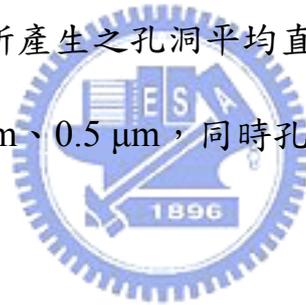
由於在分子周圍的水滴降下之前，增加分子體積可穩定於大表面區域上的水滴，因此當分子濃度增加，通常導致薄膜孔洞尺寸隨之減小。由文獻可知，孔洞大小及濃度之間的相互關係接近方程式  $\text{pore size} = k / c$ ， $k$ 表示根據所使用材料之常數， $c$ 為分子濃度，因此很顯然地，濃度 $c$ 及常數 $k$ 皆依據所使用的高分子而定<sup>5</sup>。

高分子溶液濃度由1.25 wt%增加至1.75 wt%，規則網狀薄膜孔洞之平均直徑由1.5  $\mu\text{m}$ 縮小至0.5  $\mu\text{m}$ ，如圖4.4(d)~(f)。當濃度較高時，由於介於水及溶解高分子之有機溶劑間的表面張力為主要操控力量，因此孔洞形狀傾向於圓型，如圖4.4 (f)。當濃度較低時，水滴則成為主要操控力量，此時孔洞形狀取決於水滴排列並形成六邊形或五邊形，如圖4.4 (d)~(e)。若高分子溶液濃度過低時，則將產生孔洞大小不均勻、無規則排列的孔洞高分子薄膜，如圖4.4 (b)~(c)；甚或因無足夠高分子支撐水滴而產生的破膜現象，如圖4.4 (a)。

根據Parist等人<sup>6</sup>提出形成高分子網狀模型，可推斷由於高分子層相當厚，而使蜂窩圖案之薄膜壁呈現較寬的特徵，此可由Shimomura等人所提出的研究加以證明<sup>7</sup>，如圖4.4 (d)~(f)。換言之，較厚的高分子薄膜更可能在表面呈現圓形結構。此外，如圖4.4(e)~(f)所示，當高分子溶液濃度為1.50 wt%及1.75 wt%時，可清楚地形成蜂窩狀結

構，且所排列的孔洞相當規則，由表面可觀察到網狀物頂端及孔洞周圍輪廓為寬廣且平坦的蜂窩狀孔洞結構。

因此高分子溶液濃度低，則獲得較大尺寸孔洞、且具有較厚膜寬；然而當濃度過低時，將導致微孔洞大小不一、且排列規則性差，推測由於低濃度之高分子溶液其黏度較低，而無法侷限水滴或避免水滴間接合，因此產生不規則薄膜。極高濃度將導致高分子溶液之黏度變大，由於抵抗力使水滴無法在溶劑完全揮發前深入高分子中，因此高分子薄膜中僅出現些許孔洞。隨著高分子溶液濃度由0.50 wt%增加至1.75wt%，所產生之孔洞平均直徑大小由2.3  $\mu\text{m}$ 分別降至2.1  $\mu\text{m}$ 、1.5  $\mu\text{m}$ 、0.9  $\mu\text{m}$ 、0.5  $\mu\text{m}$ ，同時孔洞厚度及孔洞之間隔距離隨之增加。



#### 4.2.5 聚合物分子量對孔洞薄膜之影響

根據文獻可知，聚合物分子量對於孔洞大小並產生太大改變，主要取決於高分子溶液濃度及環境溼度及風速的控制，因此本實驗以具有不同分子量之親水鏈段在同樣風速溼度及濃度的條件下，發現皆可產生規則孔洞，但隨著親水鏈段比例愈長，孔壁厚度變薄。此外，由表面可觀察到網狀物頂端及孔洞周圍輪廓為寬廣且平坦的蜂窩狀孔洞結構。特別是當濃度為1.5 wt%時，在薄膜中清楚地顯示

出雙層結構(如圖4.5箭頭所指處)，其為由六角形頂點垂直連接成兩個六角形晶格，此相似圖形亦可由Shimomura等人所發表的文獻中觀察到<sup>8</sup>。因此在本實驗中可藉由在適當的環境溼度及峰速控制之下，利用雙親性團聯共聚物以簡單的方式成功地製備出高規則性蜂窩狀多孔性薄膜。

### 4.3 參考文獻

1. H. J. Paik, M. Teodorescu, J. Xia, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**, 32, 702
2. Matyjaszewski, K.; Davis, K.; Patten, T.; Wei, M. *Tetrahedron* **1997**, 53, 15321.
3. Pascual, S.; Coutin, B.; Tardi, M.; Polton, A.; Vairon, J. *P. Macromolecules* **1999**, 32, 1432.
4. P. F. Can˜amero, J. L. de la Fuente, E. L. Madruga, M. F. Garcı´a *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 2221
5. M. H. Stenzel, *Aust J Chem* **2002**, 55, 239.
6. (a) Govor, L. V.; Bashmakov, I. A.; Kaputski, F. N.; Pientka, M.; Parist, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2721. (b) Govor, L. V.; Bashmakov, I. A.; Kiebooms, R.; Dyakonov, V.; Parist, J. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 588.
7. T. Nishikawa, R. Ookura, J. Nishida, K. Arai, J. Hayashi, N. Kurono, T. Sawadaishi, M. Hara, M. Shimomura, *Langmuir* **2002**, 18, 5734.
8. Yabu, H.; Tanaka, M.; Ijio, K.; Shimomura, M. *Langmuir* **2003**, 19, 6297

Entry	[M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> /[CuBr] <sub>0</sub> /[bpy] <sub>0</sub>	Solvent (50 vol %)	Condition (mins)	M <sub>n, exp</sub>	M <sub>w, exp</sub>	(M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> ) PDI
1	100/1/1/2	DMF	30	5098	6993	1.37
2			60	7084	9729	1.37
3			90	8319	11424	1.37
4			120	10410	14359	1.38
5	100/1/1/2	MeOH	30	4185	6239	1.49
6			60	7516	11058	1.47
7			90	8979	13569	1.51
8			120	10526	15952	1.52

表 4.1 原子自由基聚合反應在不同反應時間之分子量及分子量分佈

Entry	[M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> /[CuBr] <sub>0</sub> /[bpy] <sub>0</sub>	Solvent (50 vol%)	Condition (mins)	M <sub>n, exp</sub>	M <sub>w, exp</sub>	(M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> ) PDI	Conv. (%)
1	120/1/1/2	Toluene	120	16612	21397	1.29	96
2	120/1/1/2	THF	120	13412	17380	1.30	79
3	120/1/1/2	DMF	120	14649	20115	1.37	86
4	120/1/1/2	Methanol	120	11429	15516	1.36	67

表 4.2 以不同極性之溶劑進行原子轉移自由基聚合反應

Entry	[M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> /[CuBr] <sub>0</sub> /[L] <sub>0</sub>	Ligand	Condition (mins)	M <sub>n,exp</sub>	M <sub>w,exp</sub>	(M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> ) PDI	Conv. (%)
1	100/1/1/1	bpy	120	6590	7857	1.19	77
2	100/1/1/2	bpy	120	10634	12950	1.22	85
3	100/1/2/4	bpy	120	13105	16334	1.25	88
4	100/1/1/1	dmbpy	5	10922	16660	1.53	93
5	100/1/1/2	dmbpy	--	--	--	--	--
6	100/1/1/1	PMDETA	--	--	--	--	--

表 4.3 以不同配位基及催化劑比例進行原子轉移自由基聚合反應

Entry	[M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub> /[CuBr] <sub>0</sub> /[bpy] <sub>0</sub>	Solvent (50 vol%)	Condition (mins)	M <sub>n,exp</sub>	M <sub>w,exp</sub>	(M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> ) PDI	Conv. (%)
1	60/1/1/2	THF	120	6732	8028	1.19	79
2	100/1/1/2	THF	120	10634	12950	1.22	85
3	200/1/1/2	THF	120	17964	22115	1.23	86

表 4.4 以不同單體濃度比進行原子轉移自由基聚合反應

No		Mr	Mn	Mw	Conv.(%)	M <sub>NMR</sub>	PDI
Azo-PGMA	PGMA <sub>69</sub>		19702	23600	--	--	1.20
<b>100</b> toluene95-14	PGMA <sub>69</sub> -PVP <sub>34</sub>	72/28	13610	21269	28	14655	1.56
<b>150</b> toluene95-14	PGMA <sub>69</sub> -PVP <sub>43</sub>	67/33	14585	22374	32	15339	1.53
<b>200</b> toluene95-14	PGMA <sub>69</sub> -PVP <sub>57</sub>	61/39	16187	25667	38	17034	1.58
<b>250</b> toluene95-14	PGMA <sub>69</sub> -PVP <sub>78</sub>	53/47	18505	28360	37	19433	1.53

表 4.5 以不同單體濃度比進行自由基聚合反應

Non-polar Solvent	b.p.(°C)	Polarity	Density(g/mL)
Benzene	80	2.3	0.879
Toluene	111	2.4	0.867
Chloroform	61	4.8	1.498
Ethyl Acetate	77	6.0	0.894
Tetrahydrofuran	66	7.5	0.866
Dichloromethane	40	9.1	1.326

表 4.6 常用非極性溶劑表

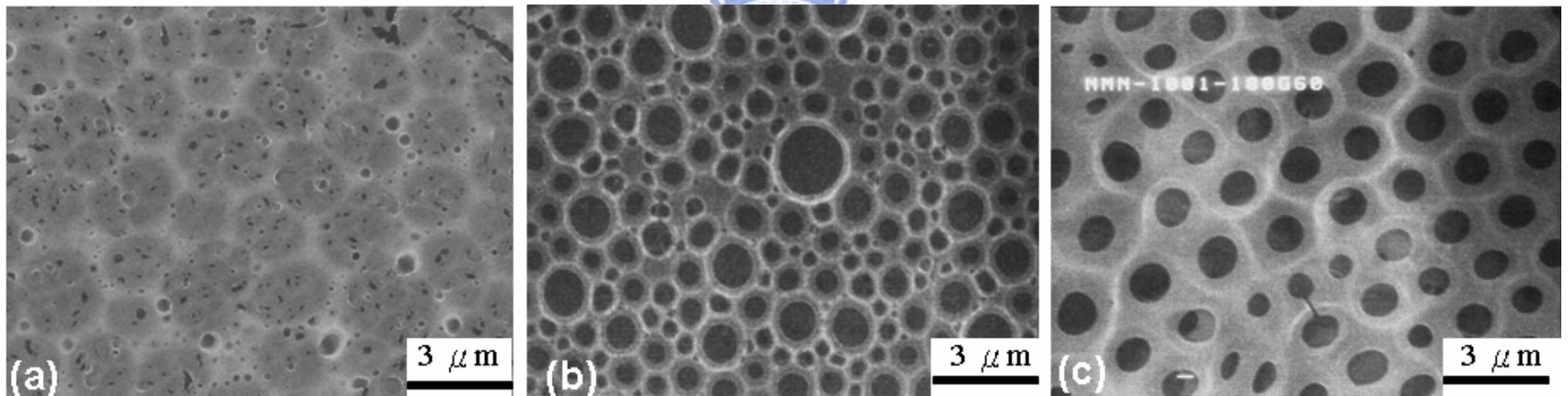


圖 4.1 團聯共聚高分子 PGMA<sub>69</sub>PVP<sub>63</sub> 分別以(a) THF (b)CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (c) CHCl<sub>3</sub> 為溶劑配製溶液濃度為 1 wt%，於相對濕度 55%、固定風速 0.63 m/s 條件下形成多孔性薄膜之 SEM 影像

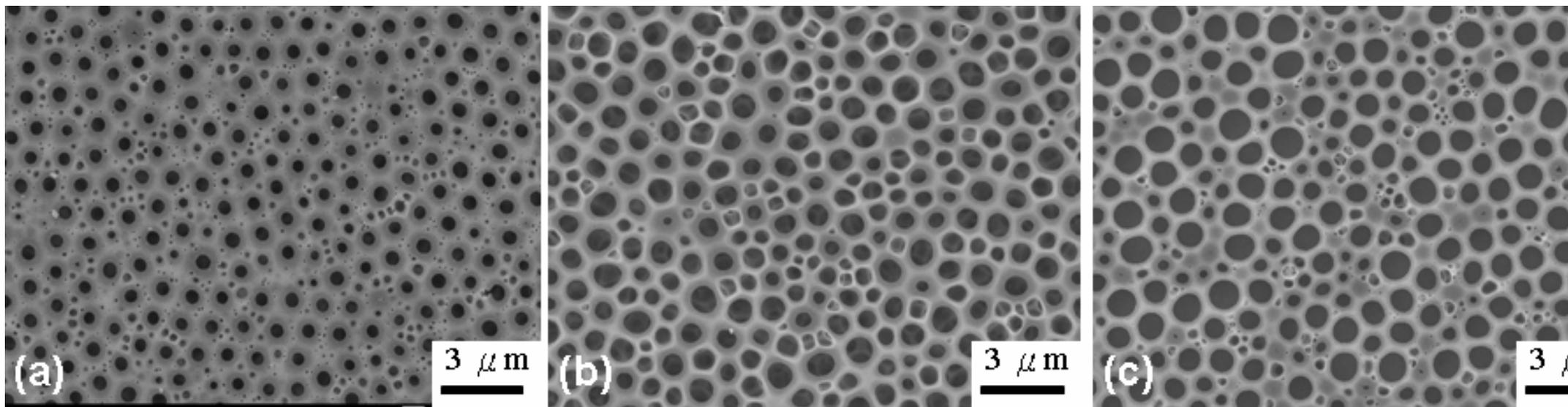


圖 4.2 PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>63</sub> 溶液濃度為 1 wt% (CHCl<sub>3</sub>)分別於相對濕度(a)55% (b)73% (c)86%條件下，固定風速 0.63 m/s

條件下形成多孔性薄膜之 SEM 影像

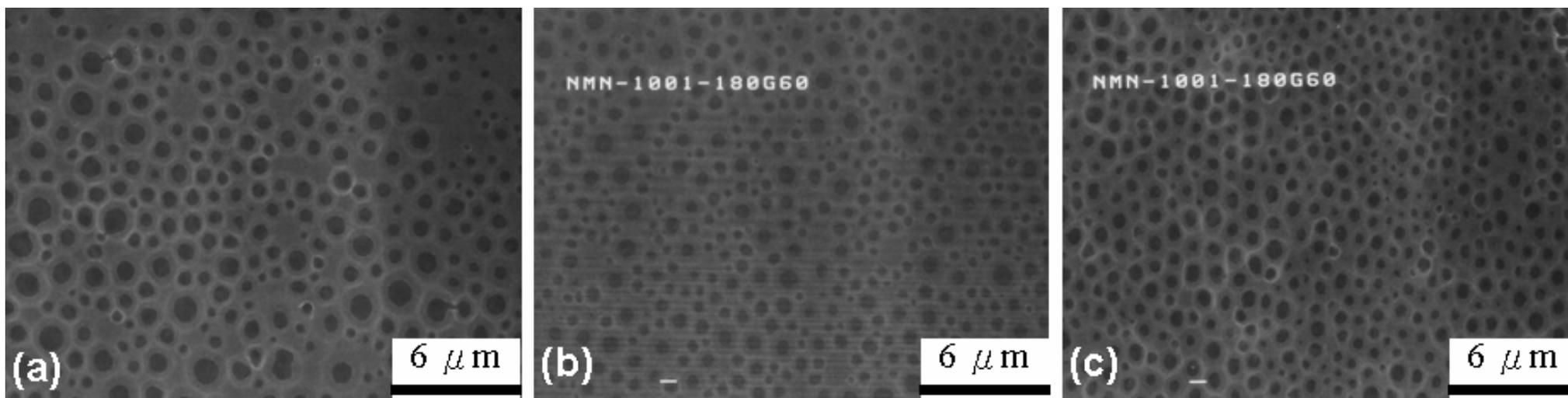


圖 4.3 PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>63</sub> 溶液濃度為 1 wt% (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 分別於風速(a)大氣 (b) 0.23 m/s (c) 0.63 m/s 條件下，固定相對溼度 55% 條件下形成多孔性薄膜之 SEM 影像

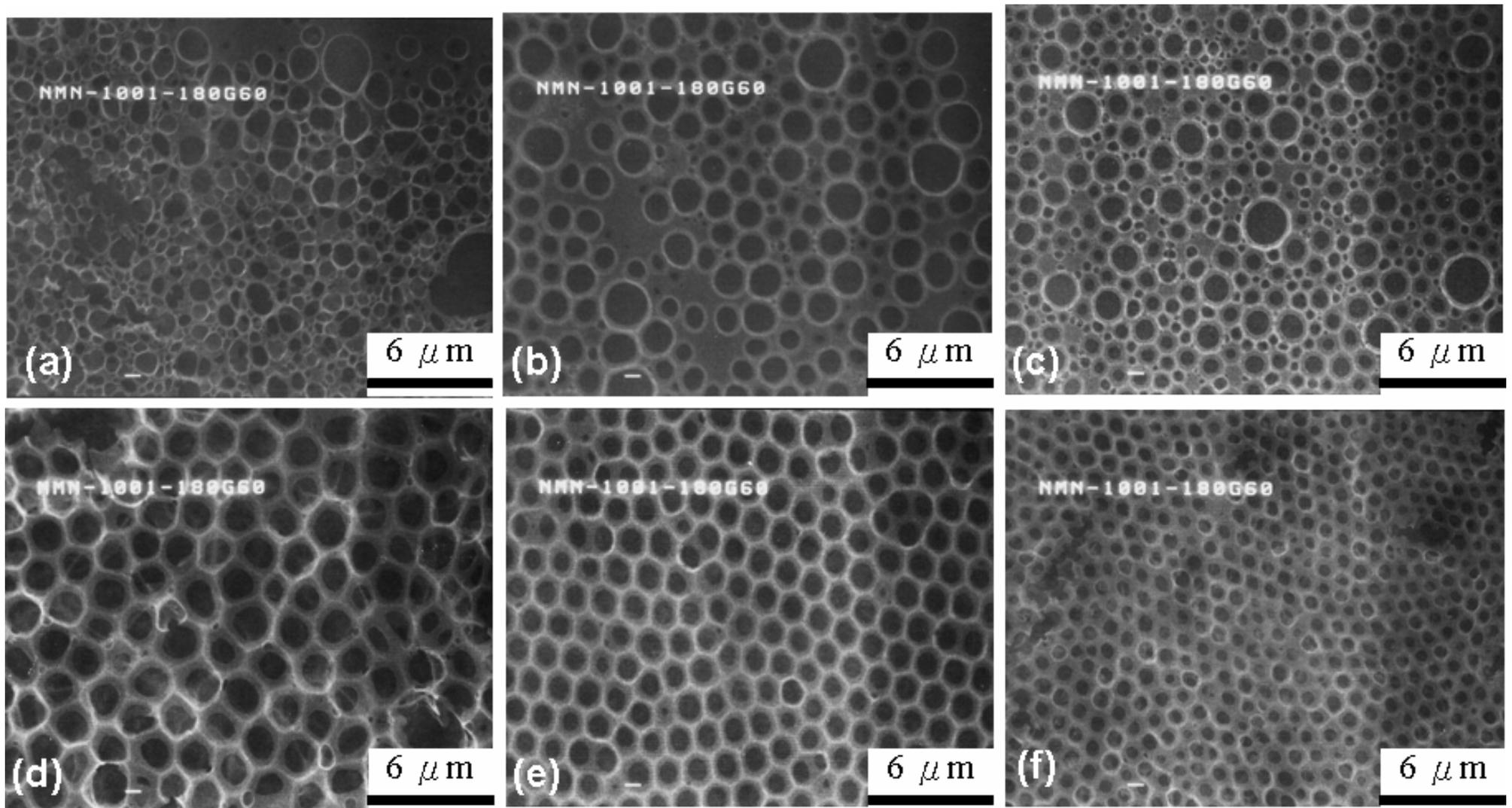


圖 4.4 PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>63</sub> 分別以不同溶液濃度(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)(a)0.50 wt% (b)0.75 wt% (c)1.00 wt% (d)1.25 wt% (e)1.50 wt% (f)1.75 wt%，在風速 0.63m/s、相對溼度 55%條件下形成蜂窩狀多孔性薄膜之 SEM 影像

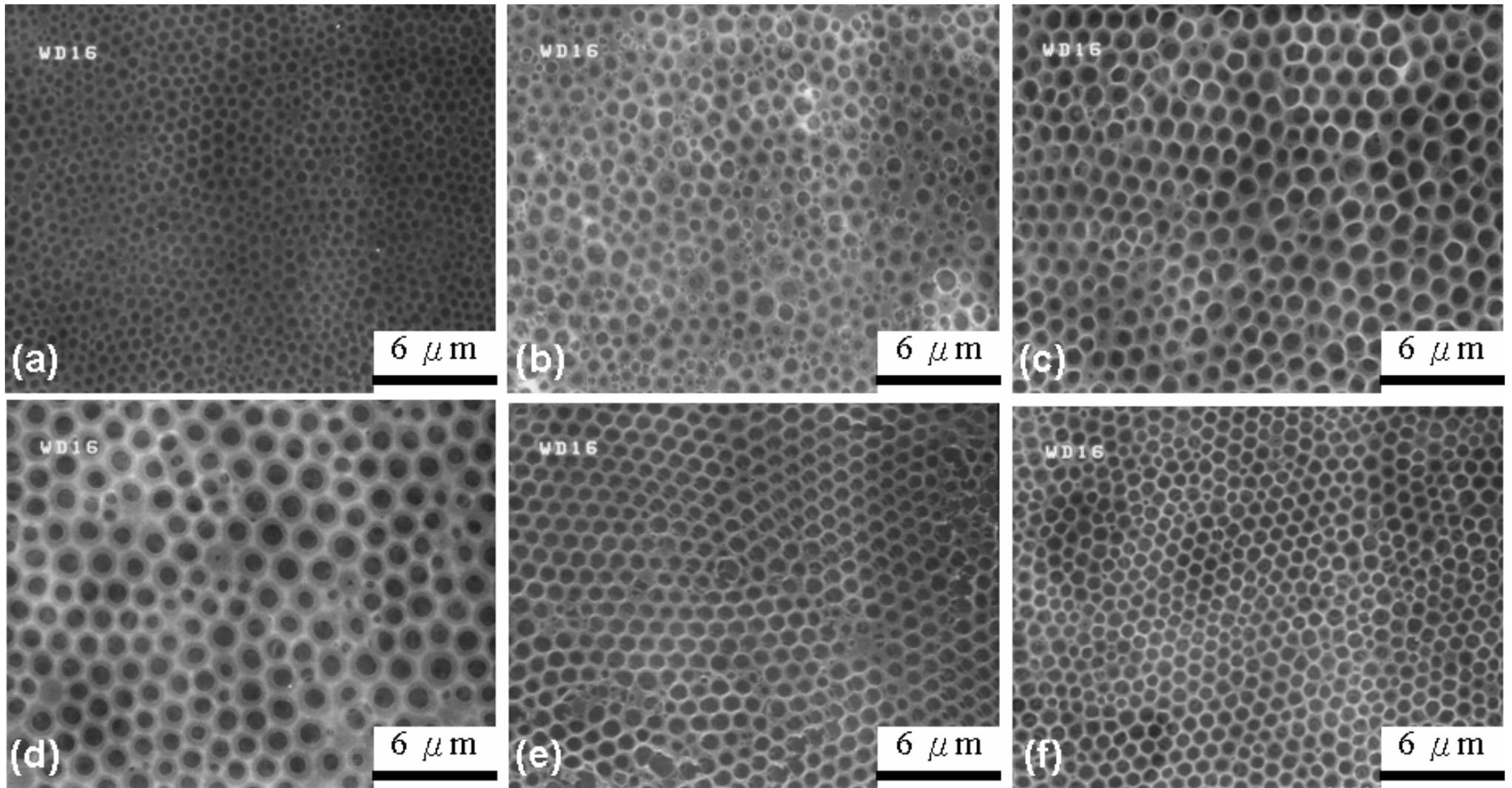


圖 4.5 PVP 於團聯共聚合物中佔有不同比例 (a) 13 mol % (b) 17 mol % (c) 25 mol % (d) 30 mol % (e) 34 mol % (f) 37 mol % 溶液濃度為 1 wt% ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )，在風速 0.63m/s、相對溼度 55% 條件下形成蜂窩狀多孔性薄膜之 SEM 影像

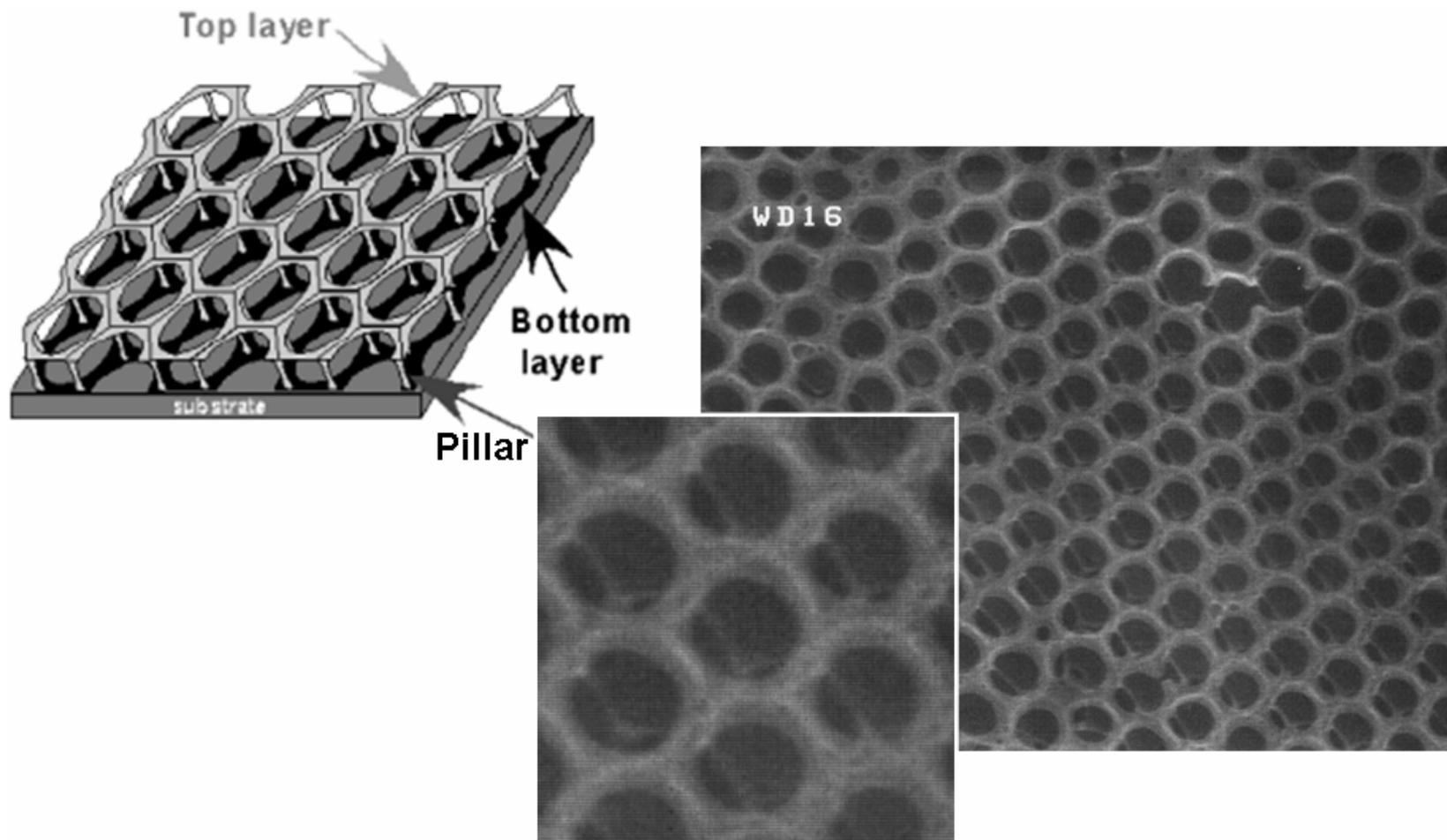


圖 4.6 PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>34</sub> 於 0.1 wt% (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)，風速 0.63m/s、相對溼度 55%形成之蜂窩狀多孔性薄膜之 SEM 影像

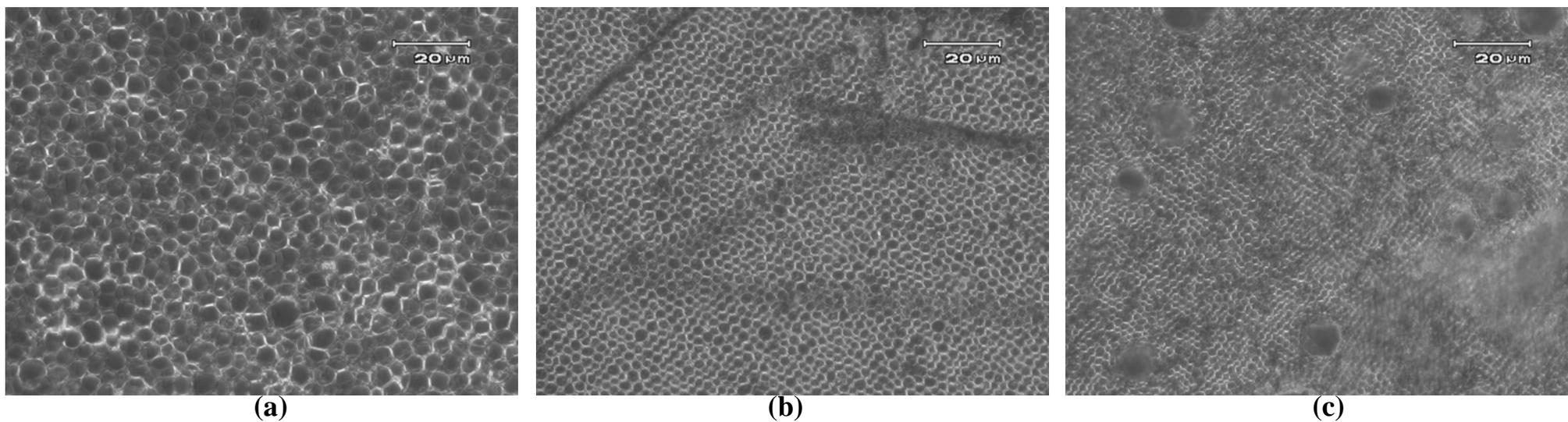
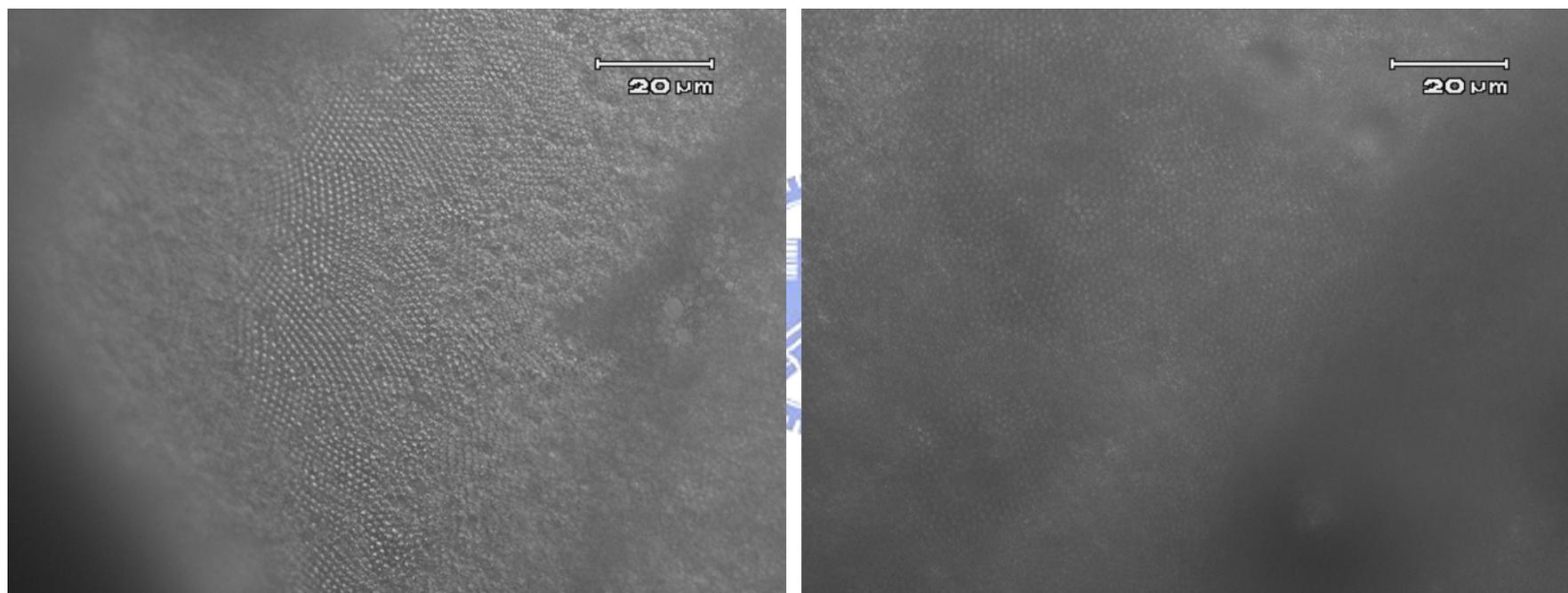


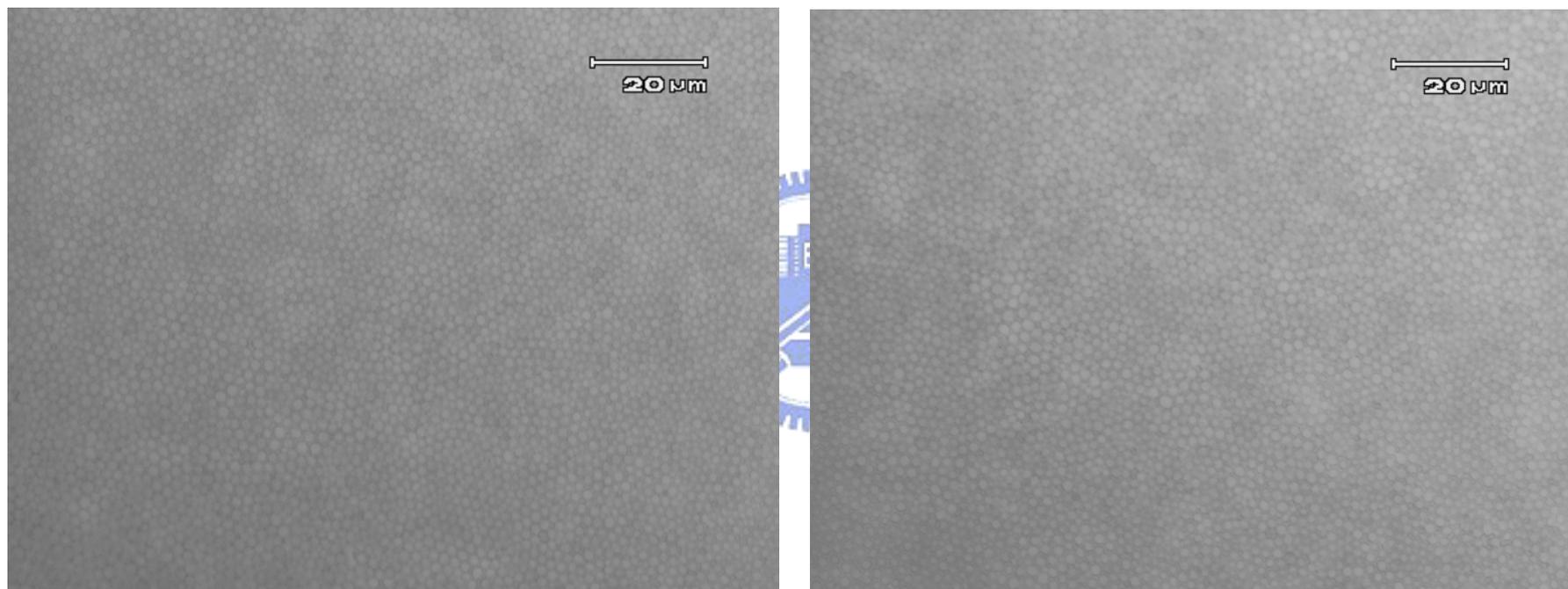
圖 4.7 PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>63</sub> 在不同濃度下之光學顯微鏡影像圖(a) 0.25 wt% (b) 0.50 wt% (c) 0.75 wt%



(a)

(b)

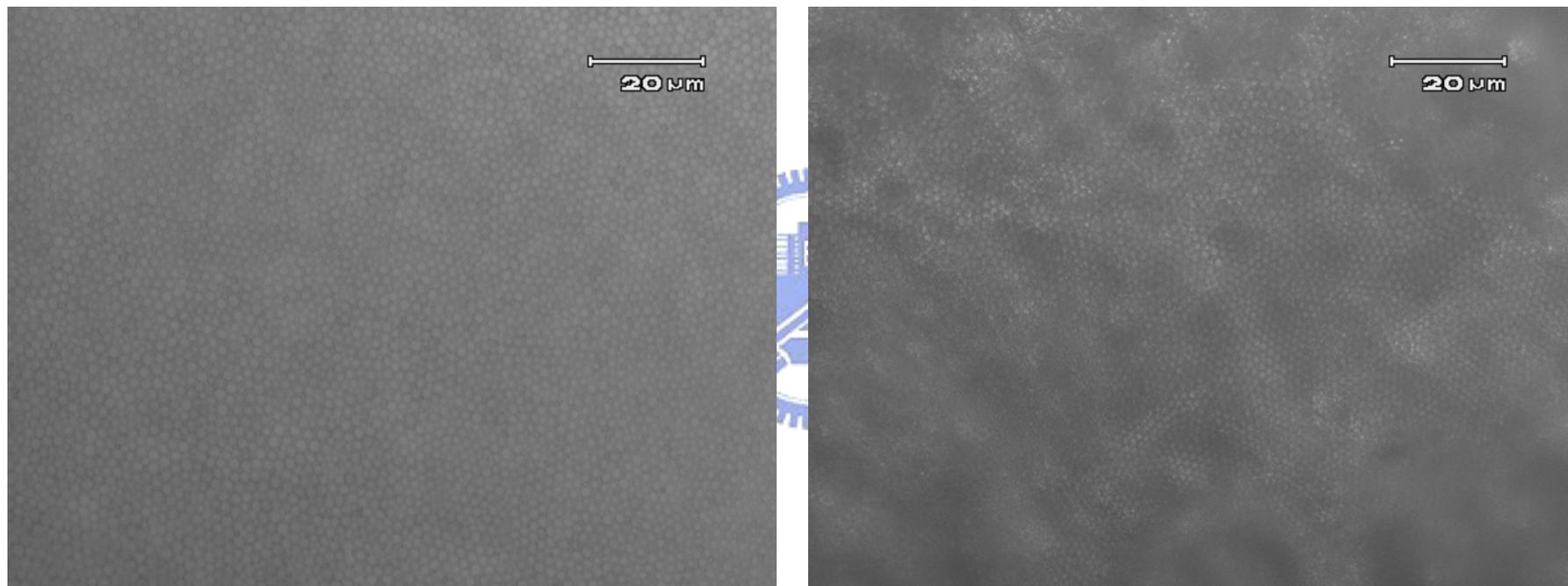
圖 4.8 PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>63</sub> 濃度為 (a) 1.50 wt% (b) 1.75 wt% 之光學顯微鏡影像圖



(a)

(b)

圖 4.9 濃度為 1.25 wt% (a)PGMA<sub>61</sub>-*b*-PVP<sub>34</sub> (b) PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>43</sub> 之光學顯微鏡影像



(a)

(b)

圖 4.10 濃度為 1.25 wt% (a)PGMA<sub>61</sub>-*b*-PVP<sub>57</sub> (b) PGMA<sub>69</sub>-*b*-PVP<sub>63</sub> 之光學顯微鏡影像