

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

高分子間作用力的研究與應用(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-009-012-

執行期間：93年08月01日至94年07月31日

執行單位：國立交通大學應用化學研究所

計畫主持人：張豐志

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 5 月 30 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫期中進度報告

高分子間作用力的研究與應用

計畫類別： 個別型計畫

計畫編號：NSC 93-2216-E-009-012

執行期間： 93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

計畫主持人：張豐志

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：精簡報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：

中 華 民 國 94 年 5 月 29 日

一、中文摘要

在 高 分 子 聚 摻 的 研 究 領 域 中 ， 有 兩 個 特 別 引 人 注 目 的 領 域 。 其 一 是 特 殊 交 互 作 用 力 ， 而 另 一 是 相 溶 性 問 題 。

相 同 序 列 分 佈 的 高 分 子 摻 合 已 被 廣 泛 的 研 究 ， 然 而 ， 不 同 序 列 分 佈 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 佈 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 佈 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 。

Abstract

The sequence distribution effect has been proven to be the main factor responsible for the distribution of hydrogen bonds in the copolymer. Similarly, we prepared poly(vinylphenol-*co*-acetoxystyrene) copolymers of different sequence distributions through partial hydrolyses of poly(acetoxystyrene) in acidic and basic solutions. Higher glass transition temperature, higher fraction of hydrogen-bonded carbonyl groups and a higher inter-association equilibrium constant were observed for copolymers at same composition prepared from the acidic hydrolysis than those from the basic hydrolysis because the sequence distribution of the former is relatively more random than that of the latter. However, in these previous studies, the different sequence distribution copolymers only prepared from the different hydrolyses, the real block copolymers were not available for comparison. In this paper, we describe the preparation, through anionic polymerization, of the poly(vinylphenol-*b*-methyl methacrylate) block copolymer and, through free radical polymerization, the corresponding random copolymer. We used these two copolymers to compare the specific interactions that exist within them.

二、緣由與目的

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 。 如 Sermal 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 。 同 時 ， Zhang 等 人 利 用 ^{13}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 溶 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 。 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 。 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 佈 的 共 聚 物 ， 因 此 ， 我 們 以 不 同 合 成 方 法 合 成 出 不 同 序 列 分 佈 的 高 分 子 ， 探 討 序 列 分 佈 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 。

三、結果與討論

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。

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。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 單體和帶有保護基的 Hyrdoxystyrene 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 和 *tert*-butyldimethylsilyl 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。此外，PVPh-*b*-PMMA 兩個鏈段的分子量比乃由 ¹H 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。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，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 ¹H NMR 及 ¹³C 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 ¹H NMR 來決定。(如圖一及圖二所示)

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。

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蔽(intramolecular screening)和官能基親合穩定效應(functional group accessibility effect)，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。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；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。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。(如圖三所示)

另外，我們以 PCAM 對 f_0 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。(如圖四所示)

四、參考文獻

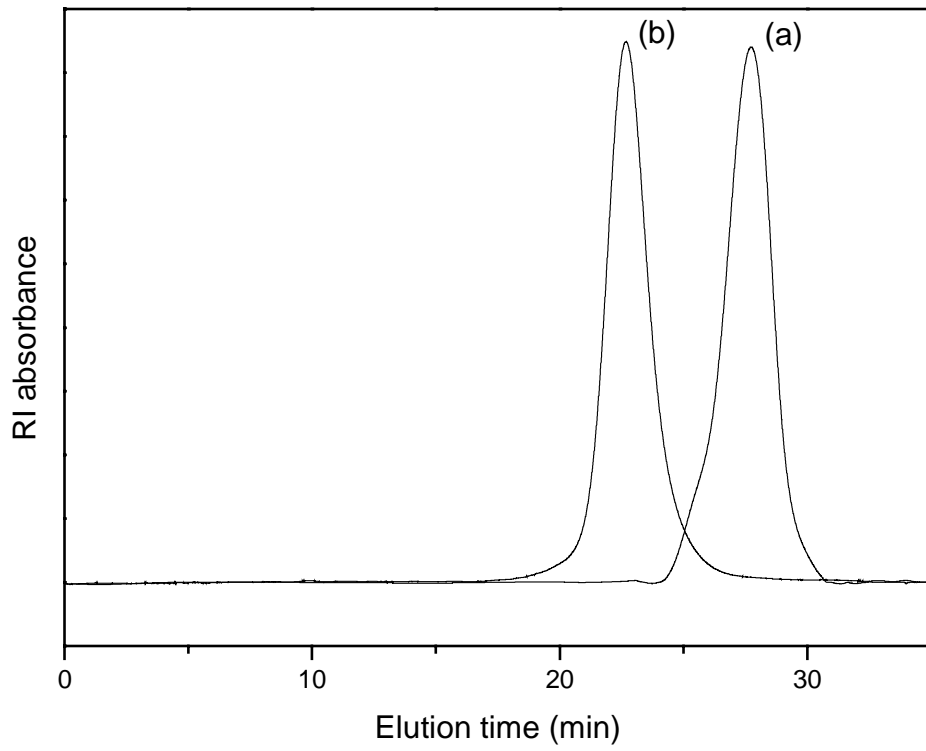
1. Chen-Lung Lin, Wan-Chun Chen, Chun-Syong Liao, Yi-Che Su, Chih-Feng Huang, Shiao-Wei Kuo and Feng-Chih Chang “Sequence Distribution and Polydispersity Index Affect the Hydrogen Bonding Strength of Poly (vinylphenol-co-methyl methacrylate) Copolymers” *Macromolecules* 2005, in press.
2. Shiao-Wei Kuo, Shih-Chi Chan, Hew-Der Wu and Feng-Chih Chang “An Unusual, Completely Miscible, Ternary Hydrogen-Bonded Polymer Blend of Phenoxy, Phenolic, and PCL” *Macromolecules* 2005, 38, 4729.
3. Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. “*Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*. Technomic Publishing”, Lancaster, PA, 1991.
4. Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Macromolecules*, 2001, 34, 408.
5. Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Macromolecules*, 2001, 34, 5224.
6. Kuo, S. W.; Huang, C. F.; Chang, F. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2001, 39, 1348.
7. Kuo, S. W.; Lin, C. L.; Chang, F. C. *Polymer* 2002, 43, 3943.
8. Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Polymer* 2001, 42, 9843.
9. Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 3112.
10. Kuo, S. W.; Liu, W. P.; Chang, F. C. *Macromolecules* 2003, 36, 5165.
11. Painter, P. C.; Coleman, M. M. *Polymer Blends*; Paul, D. R., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 2000; Vol. 1

五、計畫成果自評

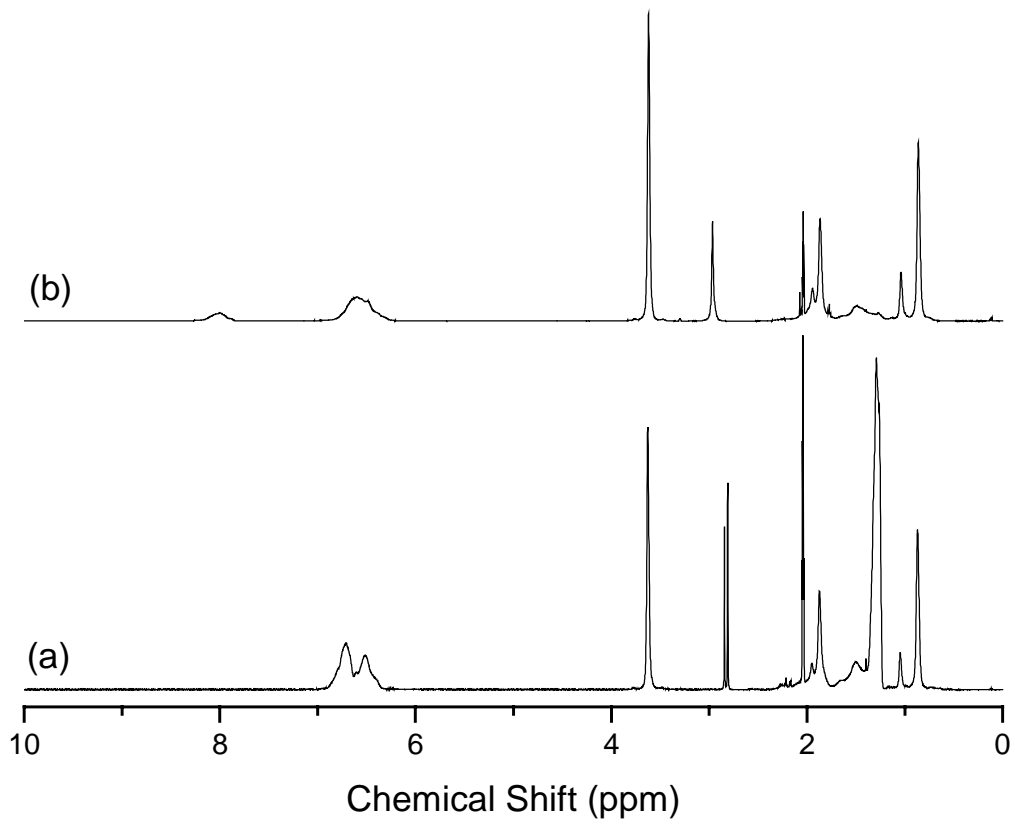
本年度的計畫總共發表了 10 篇的論文，其中包含了 5 篇的 *Macromolecules* 及 4 篇的 *Polymer*，及其他國際期刊 2 篇可謂成果相當豐碩，其發表的論文整理如下：

1. Shiao-Wei Kuo, Wu-Jang Huang, Chih-Feng Huang, Shih-Chi Chan and Feng-Chih Chang “Miscibility, Specific Interactions, and Spherulite Growth Rates of Binary Poly(acetoxystyrene)/ Poly(ethylene oxide) Blends” *Macromolecules* 2004, 37, 4164-4173.
2. Chih-Feng Huang, Shiao-Wei Kuo, Han-Chihg, Lin, Jem-Kun Chen, Ya-Kai Chen, Hongyao Xu, Feng-Chih Chang “Thermal properties, Miscibility and Specific Interactions in Comparison of Linear and Star Poly(methyl methacrylate) Blend with Phenolic” *Polymer* 2004, 45, 5913-5921.
3. Shiao-Wei Kuo, Chih-Feng Huang, Chung-Hsi Wu and Feng-Chih Chang “Thermal and Spectroscopic Properties of Zinc Perchlorate/Poly(vinyl pyrrolidone) Blends and a Comparison with Related Hydrogen Bonding System” *Polymer* 2004, 45, 6613-6621.
4. Chun-Yi Chiu, Hsien-Wei Chen, Shiao-Wei Kuo, Chih-Feng Huang and Feng-Chih Chang “Investigation of Miscibility Effect on Ionic Conductivity Based on LiClO₄/PEO/PCL Ternary Blends” *Macromolecules* 2004, 37, 8424-8430.
5. Jem-Kun Chen, Shiao-Wei Kuo, Hsin-Ching Kao, and Feng-Chih Chang “Thermal Property, Specific Interaction and Surface Energy in High Glass Transition Temperature and Low Moisture Absorption PMMA Terpolymers” *Polymer* 2005, 46, 2354-2364.
6. Shiao-Wei Kuo, Shih-Chi Chan, Hew-Der Wu, and Feng-Chih Chang “An Unusual Completely Miscible Ternary Hydrogen Bonded Polymer Blend of Phenoxy, Phenolic and PCL” *Macromolecules*, 2005, in press.
7. Shiao-Wei Kuo, Yi-Chih Tung, Feng-Chih Chang “Effect of Bisphenol A on the Miscibility, Phase Morphology and Specific Interaction in Immiscible Biodegradable Poly(ϵ -caprolactone)/Poly(L-lactide) Blends” *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, in press.
8. Chen-Lung Lin, Wan-Chun Chen, Yu-Chi Su, Chih-Feng Huang, Shiao-Wei Kuo and Feng-Chih Chang “Effect of Sequence Distribution on the Hydrogen Bonds Strength of Poly(vinylphenol-co-methyl methacrylate) Copolymer” *Macromolecules*, 2005, in press.
9. Chun-Yi Chiu, Wen-Ho Hsu, Ying-Jie Yen, Shiao-Wei Kuo and Feng-Chin Chang “Miscibility Behavior and Interaction Mechanism of polymer Electrolytes Comprising LiClO₄ and MPEG-*block*-PCL Copolymers” *Macromolecules*, 2005, in press.
10. Shiao-Wei Kuo, Chih-Feng Huang, Pao-Hsiang Tung Wu-Jang Huang, Jien-Ming Huang and Feng-Chih Chang “Syntheses, Thermal Property and Specific Interaction Study of Highly T_g Increase in Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)-block-Polystyrene Copolymer ” *Polymer* 2005, submitted.

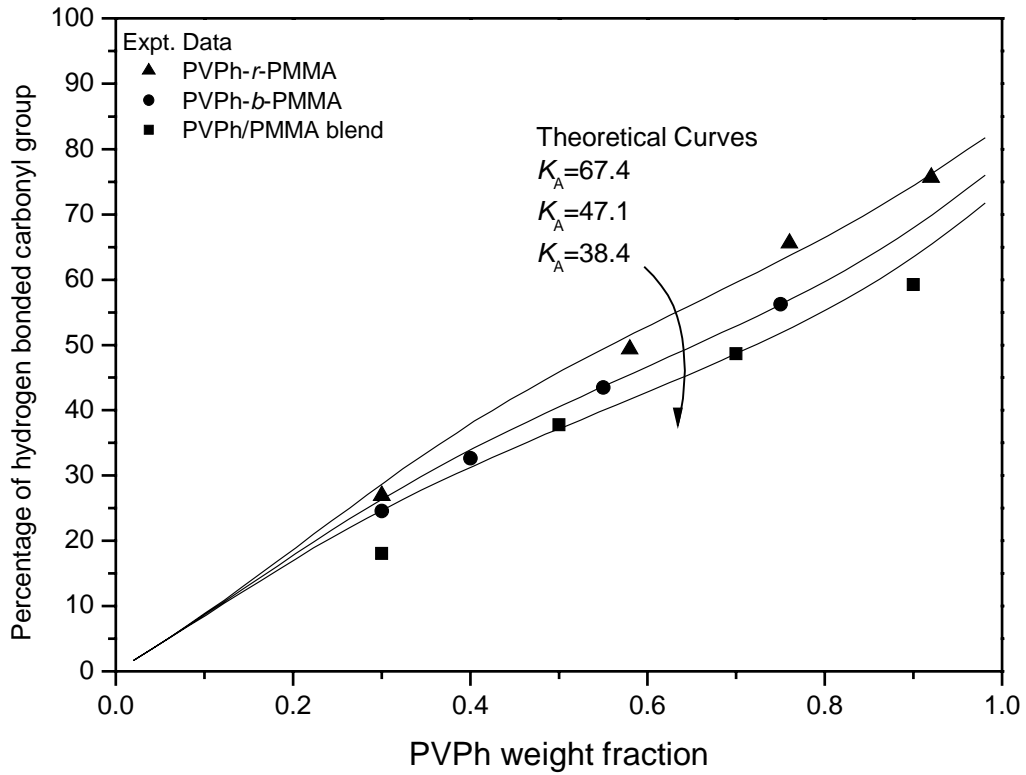
圖一



圖二



圖三



圖四

