

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(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-009-018-

執行期間：92年08月01日至93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

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 6 月 16 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 期中報告

(計畫名稱)

高分子間作用力的研究與應用

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 92-2216-E-009-018-

執行期間： 92年8月1日至93年7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 完整報告

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 93 年 6 月 16 日

摘要：

以自由基共聚合反應法合成一系列不同單體組成之高玻璃轉移溫度

methacrylamide 及 methyl methacrylate 的共聚合體。此系列共聚物，以微分掃描卡計，紅外線光譜及固態核磁共振儀來探討其熱性質，氫鍵作用力，相尺寸及分子運動行為。經 DSC 分析此不同共聚組成體之 Tg 結果顯示其行為是一種非常大的正偏差行為，而根據 Kwei 方程式之描述能有效的解釋此結果，此意味著這兩種單體鏈段有很強的氫鍵作用力產生。而紅外線光譜及固態核磁共振鑑定結果更能強而有力的提供此一氫鍵作用力的證據，此氫鍵作用力是存在於 PMMA 的羰基與 PMAAM 的胺基之間，乃因有非常清楚的化學位移。且固態核磁共振的($T_{1\rho}(H)$)分析顯示此共聚物的每個組成都是單一的數值，並且比平均的值還低，此顯示兩種涵意，本共聚物有非常好的互溶均勻性及非常硬的結構。

3-1 簡介:

玻璃轉移溫度是高分子最重要的一個性質它影響到材料本身的熱性質及其潛在的應用。近年來，高玻璃轉移溫度的高分子對於學術界及工業界而言都是一個非常有趣及實際的研發標的。如 PMMA 為一透明性高之價廉高分子材料，其俱有諸多優越特性：如質輕、可見光透光率高、低雙折射率、高 Abbe 光學係數、耐候/耐黃變性、及高的電氣絕緣等特性。惟其玻璃轉移溫度相對於 PC 而言是偏低的，約僅 90~100°C，致其在高科技之光電產業上的應用如光碟片、光學玻璃/透鏡，光學纖維/膜等應用領域因而受限。⁽²⁻³⁾ 為了提高 PMMA 的玻璃轉移溫度，共聚硬質或俱立體障礙之大結構的單體來與 PMMA 共聚反應已經被大幅的報導，乃因雜排共聚物可解決透明及相容性的問題。⁽⁴⁻⁵⁾ 惟此類大結構共聚單體不僅價昂，其研究結果亦顯示玻璃轉移溫度並不能有效的大幅提昇，甚至有時還比 Fox 理論預測的還低，乃因此類共聚單體並不能與 PMMA 產生足夠強的分子間作用力，結果反而降低了其玻璃轉移溫度。爰此，我們創新構想出一種價廉的方法來提高 PMMA 的玻璃轉移溫度，係經由導入 methacrylamide 與 PMMA 進行自由基共聚反應，及因 PMAAM 可與 PMMA 產生很強的分子間氫鍵作用力。本研究中，我們選用 MMA 與 MAAM 單體來共聚而不採用 PMMA 與 PMAAM 高分子直接進行聚摻是有兩個原因：(1)如 PMMA 與 PMAAM 的聚摻系統能互容，但是它們還是有高溫相分離的問題，此乃因一般的氫鍵互容系統皆屬 LCST 的相圖，(2)已經有多篇的文獻提出產生氫鍵作用力之共聚物的玻璃轉移溫度通常都會比氫鍵聚摻系統來的高，這是因為組成的差異性造成的⁽⁶⁻⁹⁾。

PMAAM, (Poly(methacrylamide))它側鏈有一胺基官能基，而 NH₂ 官能基可與很多官能基產生氫鍵作用力如，醚類，酯類，壓克力系類。因此，我們可以預期經由 PMMA 上的羰基與 PMAAM 上的胺基所產生之氫鍵作用力會存在於 PMAAM-co-PMMA 共聚物系統。而紅外線光譜儀正好可鑑定高分子之間的

分子間作用力。⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ 另外除了紅外線光譜儀之外，固態核磁共振光譜儀也是一個非常有效的方法來檢測特殊作用力、相容性、相尺寸及分子運動性⁽¹⁵⁻²⁰⁾。¹³C 的化學位移及共振吸收在 CP/MAS 的光譜圖會隨著氫鍵作用力而有明顯的偏移及改變。另外固態核磁共振的 $T_{1\rho}(H)$ 數值會因到高分子本身的分子運動性及相尺寸大小而改變。

本研究中，我們將由熱微分掃描卡計探討此 PMAAM-co-PMMA 共聚物的熱性質。而氫鍵的影響，相尺寸及分子運動性會藉助紅外線光譜儀及固態核磁共振儀來鑑定分析。

3-2 實驗部份:

3-2-1 樣品:

Methyl methacrylate 及 methacrylamide 單體係購買於 Aldrich 化學公司。AIBN (azobisisobutyronitrile)是本實驗的起始劑，而 1,4 dioxane 是此溶液共聚合反應的溶劑。

3-2-2 Poly(methacrylamide-co-methyl methacrylate) 共聚物的合成

以溶液共聚合反應法首先將 methyl methacrylate 及 methacrylamide 兩單體溶於 1,4 dioxane 並置於圓底雙頸瓶內，通氮氣將反應系統內之空氣去除，預熱至 80°C 後加入 AIBN，反應時間 24 小時。以異丙醇使產物沈澱析出，再將產物溶於 1,4 dioxane，重覆此步驟幾次，再減壓過濾後於 70°C 烘乾 12 小時，即可得白色的 poly(methacrylamide-co-methyl methacrylate) 共聚物，其化學結構如 Scheme1。

3-2-3 分析方法

重量平均及數目平均分子量係利用美國 Waters 公司製造的膠凝滲透層析儀測得，以 THF 為流動相，流速為 1ml/min。元素分析儀用來鑑定此共聚物 N, C, 及 H 的含量。高分子的玻璃溫度可由微分示差掃描卡計量測，其程序如下:將 5-10mg 樣品置於微分示差掃描卡計的樣品盤中，掃描速率為 20°C/min，溫度範圍為 30~260°C。第一次掃描後迅速將溫度降回室溫，再進行第二次掃描，此程序是為了確定共聚合物或聚摻物能完全作用，並移去多餘殘留的溶劑。取比熱容轉換曲線的中點做為玻璃轉移溫度，其再現性必須於 ±1°C。本研究使用之紅外線光譜儀是 Nicolet 公司製造，型號為 Avatar 320 FTIR，設定範圍 400 至 4000 波數，解析度為 1cm⁻¹，掃描 32 次，在通氮氣的環境下操作，以避免吸收空氣中的水氣。在大氣中將共聚物溶於 1,4 dioxane 溶液塗抹於鹽片上，將此鹽片置於 90°C 烘箱中烘一天，以除去大部份的 1,4 dioxane 溶劑。在此研究中，用於測紅外線光譜的膜皆很薄而且遵守比爾定律。本研究使用之

高解析度固態核磁共振為德國 Bruker 公司製造，型號為 DSX-400。 ^{13}C CP/MAS 光譜用 Broad Band Proton Decoupling 及 Cross-Polarization 脈衝序列測得，實驗參數如下： ^{13}C 及 ^1H 核磁共振頻率分別在 399 及 100 MHz；脈衝角度 90° ；脈衝寬度 $3.9\mu\text{s}$ ；脈衝間隔 3s；取樣時間 30ms；掃瞄次數 2048 次；魔角旋轉速率，5.4kHz。測量旋轉座標中自旋鎖定弛緩時間 $T_{1\rho}(\text{H})$ 實驗，弛緩自旋鎖定時間為 0.1 至 15ms。所有 NMR 圖譜均在 300K 下測試獲得。

3-3 結果與討論:

3-3-1 共聚物分析

此共聚物的化學組成可藉由元素分析儀來鑑定。我們發現藉由元素分析的結果，其純 PMAAM 及純 PMMA 之間共聚組成的實驗與理論預測有很好的關連性。表一列出了單體的進料比，共聚物的組成比，產率及分子量。因此知道了進料比及共聚物的組成比，即可利用 Kelen 及 Tudos⁽²¹⁻²²⁾的方法來分析其相對應的反應比率(reactivity ratio)，其方程式如第二章方程(1)所述:⁽²³⁾

$$\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha})\xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (1)$$

而 PMAAM-co-PMMA 共聚物的結果展示於圖一，我們可以求得 $r_{PMAAM}=0.24$ 及 $r_{PMMA}=1.38$ ，此結果說明此共聚物傾向於統計共聚物。通常而言，共聚物的微結構可以用序列長度的分佈來定義。而序列長度的分佈可以利用反應性的比值來用於統計上的相關性⁽²⁴⁾。考慮共聚合反應系統，共聚物鏈段的單體分佈可用下列兩式描述⁽²⁵⁾:

$$P_{12} = 1 - P_{11} = \frac{1}{1 + r_1 X} \quad (2)$$

$$P_{21} = 1 - P_{22} = \frac{1}{1 + r_2 / X} \quad (3)$$

這裡的 P_{ij} 為單體為成長的末端為單體 i 接到 j 單體的機率，而 $X=[M_1]/[M_2]$ ，(單體進料的組成比)。這裡的 1 是 MAAM 單體而 2 是 MMA 單體，因此 P_{12} 及 P_{21} 可藉由公式(2)及(3)求得，其結果列於表一。舉例來說，PMAAM39.1 共聚物的 MAAM 微結構為：78%的單一 MAAM, 17.2%的 diad, 3.7%的 triad, 0.8%的 tetrad, 這意味著 MAAM 的單體在 PMAAM-co-PMMA 共聚物大都是單一 MAAM 序列排列。考慮此共聚物系統的微結構，我們知道 PMMA 上的羰基與 PMAAM 上的胺基分子間的氫鍵作用力(P_{12})比 PMAAM 分子內的自身氫鍵作用力(P_{11})有較高發生的機率。

3-3-2 熱分析

圖 4 為純的 PMMA 均聚體，純的 PMAAM 均聚體及部份的 PMAAM-co-PMMA 共聚物組成的熱微分掃描卡計圖譜。純的 PMMA 及 PMAAM 均為一個玻璃轉移溫度分別為 100°C 及 251°C。比較 PMAAM 及 PMMA 的化學結構，當 PMMA 的 methoxy 官能基置換成 amine 官能基的 PMAAM，卻有很顯著玻璃轉移溫度的提昇，此乃因純的 PMAAM 均聚體有很強的自身氫鍵作用力產生。另外，從圖二我們也發現此共聚物都是呈現單一玻璃轉移溫度如(表一所示)。(26)

無論是高分子聚摻或雜排共聚物其玻璃轉移溫度與組成的關係通常都是利用自由體積理論來描述，其中以 Fox 方程式來描述最為經典⁽²⁷⁾。根據之前所述，此共聚物的重覆單元會有四種可能的序列排列，它們可以描述成 11, 22, 12 及 21 diads. Johnston 等人曾提出利用 Fox 方程式衍生的自由體積理論可用於求共聚物 12 及 21 diad 的玻璃轉移溫度。Johnston 推導的公式如下⁽²⁸⁾:

$$\frac{1}{T_g} - \frac{W_1 T_{g1}}{T_{g11}} - \frac{W_2 T_{g2}}{T_{g22}} = \frac{1}{T_{g12}} (W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2}) \quad (4)$$

這裡的 T_g 代表的是由實驗所求得出來的雜排共聚物的玻璃轉移溫度。 W_1 及 W_2 為單體 1 及 2 的重量分率， T_{g11} 及 T_{g22} 為個別純的均聚物的玻璃轉移溫度，而 T_{g12} 為交替共聚物的玻璃轉移溫度。圖三顯示的是這些求得的玻璃轉移溫度的值可以符合利用 Johnston 的處理方法根據 Fox 的方程式。由圖三的直接斜率，可們可以獲得交替共聚物的玻璃轉移溫度(T_{g12})為 248°C，此值明顯的高於純的 PMMA 的玻璃轉移溫度。而本研究中，我們也嘗試利用 Kwei 方程式來描述此一高玻璃轉移溫度的行為，此方程式如下：⁽²⁹⁾

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}}{W_1 + k W_2} + q W_1 W_2 \quad (5)$$

這裡的 W_1 及 W_2 為組成 1 及 2 的重量分率， T_{g1} 及 T_{g2} 為相對的玻璃轉移

溫度， k 及 q 為 fitting 的常數。而這裡的 q 值所代表的意義為分子間作用力與分子內作用力競爭下的結果，而此系統經由最佳理論曲線預測的結果為， $k=1$ 及 $q=270$ ，如圖四所示。而此研究中， q 為正值所代表的意義就是 PMAAM 與 PMMA 有很強的分子間氫鍵作用力。而由圖四 C 的部份，我們可以清楚的看見，Fox 方程式並不能有效的描述此一強氫鍵作用力的共聚物系統。而與第二章 PS-co-PMAAM 共聚物其玻璃轉移溫度的比較，我們可以發現 PS-co-PMAAM 共聚物其玻璃轉溫度與組成的關係可以用加成定律來描述($k=1$, $q=0$, Figure 4B), 這意味著 PS 與 PMAAM 之間沒有任何氫鍵作用力的行為。值得討論的是，雖然純的 PS 與 PMMA 其均聚物的玻璃轉移溫度都是 100°C ，但是與 MAAM 單體共聚合反應之後，其玻璃轉移溫度的行為卻有明顯的提升，可見氫鍵作用力對於高分子玻璃轉移溫度有非常大的影響力。這裡值得提出的是，此 PMAAM-co-PMMA 共聚物只要有 32.3 mol% 的 MAAM 含量，其玻璃轉移溫度即可大幅提升至 200°C ，比純的 PMMA 均聚物高出了 100°C 左右，此點非常俱有 Cost-effective 之產業應用的利基。

3-3-3 紅外線光譜分析

如考慮化學結構及熱分析的結果，我們相信氫鍵作用力存在於這個共聚物系統。而紅外線光譜是鑑定及研究高分子氫鍵作用力最為有力的工具。圖五局部放大了純的 PMMA 均聚物，純的 PMAAM 均聚物及數個 PMAAM-co-PMMA 共聚物在 1550cm^{-1} - 1800cm^{-1} 範圍之 IR 光譜，測試溫度為室溫的紅外線光譜圖。可清楚的發現，純的 PMAAM 有兩個波峯分別為 1650 及 1600cm^{-1} ，其相對應分別為 amide I band (C=O 拉伸振動) 及 amide II band (N-H 彎曲振動)。通常 amide II band 的吸收強度約為 amide I band 的 $1/2$ 至 $1/3$ 。而純的 PMMA 均聚物其自由的羰基出現在 1730cm^{-1} 。可明顯看出，此 PMAAM-co-PMMA 共聚物上的胺基吸收會隨著 PMMA 量的加多而往高波數偏移，並且其強度隨著下降。且 PMMA 的羰基在 PMAAM 為高含量組成時，會分裂為兩根吸收峰，

其對應的吸收分別為自由的羰基在 1730cm^{-1} ，而氫鍵的羰基出現在 1718cm^{-1} 。因為這個範圍的吸峰相當的複雜(如圖五)，為了方便起見，我們利用了二次微分的原理來尋找這個範圍所對應的吸收位置。例如，編號 PMAAM45.2 的共聚物其二次微分的紅外線光譜圖，如圖六所示。清楚的發現，其中在二次微分的圖譜上，有五個最小值如圖六 A 所示，其對應的分別為(1)PMMA 的自由羰基在 1732cm^{-1} ，(2)，PMMA 上的羰基與 PMAAM 上的胺基氫鍵作用力在 1718cm^{-1} ，(3)PMAAM 上自由的 amide I 官能基在 1684cm^{-1} ，(4)PMAAM 上自身的氫鍵作用力的 amide I 官能基在 1654cm^{-1} ，(5)PMAAM 的 amide II 官能基在 1600cm^{-1} 。而如圖六 B 所示，由實驗的圖譜及利用理論預測的結果還相當一致。這裡我們特別要強調的是在 1671cm^{-1} 這個位置有一小小的吸收峰如圖六 A 所示，這是對應於 amide I 官能基的分子間氫鍵作用力(PMMA 的羰基與 PMAAM 的胺基)，但本研究為方便起見，我們將 PMAAM 上的 amide I 官能基自身的氫鍵作用力與分子間的氫鍵作用力結合為一。表二整理出紅外線光譜 curve fitting 的結果，可看出 PMMA 上的羰基其氫鍵作用力分率會隨著 PMAAM 的增加而增加，相反的 PMAAM 的氫鍵作用分率則隨著 PMMA 的增加而下降。另外，表二同時顯示了 amide I 官能基的吸收隨著 PMMA 的增加而往高波移動，這意味著自身的 amide 官能基部份轉移到分子間的氫鍵作用力(PMMA 的羰基與 PMAAM 的胺基)。

3-3-4 固態核磁共振光譜分析

固態核磁共振光譜可提供更進一步的氫鍵作用力訊息，另外對於此共聚物的相尺寸及相形態都是非常好的工具。圖七顯示的是純的 PMMA 均聚物，純的 PMAAM 均聚物及其共聚物的 ^{13}C CP/MAS 核磁共振光譜。純的 PMAAM 有四個共振峰而其 amide 的碳在 182.5 ppm 。而純的 PMMA 有五個共振峰，其羰基的碳在 177.9 ppm (C-12)。其他的共振峰所對應的位置如 Scheme 1 所示。為了證明 PMAAM-co-PMMA 共聚物的氫鍵作用力呈現於固態核磁共振分析

結果，圖七展示了其實驗及模擬的數據圖譜。模擬的圖譜係由純的 PMAAM 及 PMMA 其在 ^{13}C 核磁共振光譜內，依其各別組成加成而成的，它們的數據都顯示圖譜的右邊。我們可以清楚的發現如圖七 B 所示，在此共聚物的脂肪族(aliphatic)部份其實驗的數據與模擬的數據還相當一致，此結果意味著在脂肪族的部份並沒有任何氫鍵作用力形成。相反地，如圖七 A 所示，在羰基的固態核磁共振光譜內，其實驗的數據與模擬的數據存在著明顯的差異，顯示此共聚物在羰基的部分有明顯的氫鍵作用力產生。圖八顯示的是此共聚物的 Half-width 都比純的均聚物來的大，意味著氫鍵作用力確實存在這些單體之間。這些結果與之前紅外線光譜分析結果互相對應。

從之前的研究發現， $T_{1\rho}(\text{H})$ 值在氫鍵聚摻系統中與高分子的相行態及分子運動性有密切的關係。但根據我們的經驗，發現並沒有任何論文探討過氫鍵共聚物的 $T_{1\rho}(\text{H})$ 值對於高分子相行態及運動性的影響。通常有言， $T_{1\rho}(\text{H})$ 值可以經由下式求得：

$$M_{\tau} = M_0 \exp[-\tau/T_{1\rho}(\text{H})] \quad (6)$$

其方法如第一章所述。圖九展示的是 $\ln(M_{\tau}/M_0)$ 對 τ 的作圖，由 CH_2 的碳在 45 ppm 對所有組成所做的圖。實驗的數據告訴我們這都是單一的直線，而 $T_{1\rho}(\text{H})$ 值可以經由公式(6)的斜率求得。假如單一 $T_{1\rho}(\text{H})$ 值在高分子聚摻系中，我們就認為它的互容尺寸在 2-3 nm 以下，這是利用一維擴散方程式求得的。⁽³⁰⁾ 然而本研究中，此共聚物系統在熱力學上還是一個組成，因此相容性在此系統並沒有任何意義。然而我們卻可以說這些共聚物的均勻度也是維持在 2-3nm 以下，這是因為此共聚物系統有非常強的氫鍵作用力。

而我們比較有興趣的是，在此共聚物的 $T_{1\rho}(\text{H})$ 值，對於平均的 $T_{1\rho}(\text{H})$ 值的趨勢而言，有什麼變化，我們可以利用下式來求得：⁽³¹⁻³²⁾：

$$\frac{1}{T_{1\rho}(\text{H})} = \frac{N_A M_A}{N_T} \left(\frac{1}{T_{1\rho}(\text{H})_A} \right) + \frac{N_B M_B}{N_T} \left(\frac{1}{T_{1\rho}(\text{H})_B} \right) \quad (7)$$

這裡的 A 及 B 分別是此共聚物的二個鍵段， M_i 為 i 組成的莫耳分率 N_i 為 i 組成的氫數目總合，而 $N_T = N_A M_A + N_B M_B$ ， $T_{l\rho}(H)_A$ 及 $T_{l\rho}(H)_B$ 定義為純的 A 及 B 的弛緩時間。圖十為弛緩時間為在實驗值及利用公式(7)對 PMAAM 的莫耳分率所做的圖。我們可以清楚的發現，對每一個共聚物組成來說，實驗的值與公式(7)理論預測的結果比較都呈現負偏差的行為，這意味著對於剩餘體積及密度有明顯的變化。這結果說明了此共聚物的鍵段運動受到了很強的氫鍵作用力影響而使得分子結構變為較硬，致其玻璃轉移溫度大幅的提昇。⁽³³⁾

為了證明此共聚物系統確實在剩餘體積有顯著的變化，我們簡單的利用了 Kovacs 的自由體積理論來定性的分析此共聚物自由體積的變化。根據 Kovacs 的自由體積理論，自由體積可以用下式表達。⁽³⁴⁾

$$f = \sum_i f_i + V_e/V \quad (8)$$

這裡的 f 為共聚物的自由體積， f_i 及 Φ_i 分別為 i 組成的自由體積及體積分率。 V 是共聚物的總共體積， V_e 為剩餘體積(分程式 8) 及 V_e/V 項通常可以相對於分子間作用力的項 g 來表示：

$$\frac{V_e}{V} = g \quad (9)$$

據 Kovacs 的自由體積理論，假如玻璃轉移溫度的差($T_{g1}-T_{g2}$) 大於 50°C ，它會存在一個臨界溫度(T_c)，這裡代表的是較高玻璃轉移溫度的組成，其自由體積會變為零，而其對應的臨界體積分率(Φ_c)可以用下式來表達：

$$T_{crit} = T_{g1} - \frac{f_{g1}}{\Delta\alpha_1} \quad (10)$$

$$\Phi_c = f_{g1} [\Delta\alpha_2 (T_{g1} - T_{g2}) + f_{g1} (1 - \frac{\Delta\alpha_1}{\Delta\alpha_2})] \quad (11)$$

而當個組成的玻璃轉移溫度都大於 T_c 時，其方程式描述如下：⁽³⁵⁾：

$$T_g = \frac{\Phi_2 T_{g2} + K \Phi_1 T_{g1} + (g/\Delta\alpha_2) \Phi_1 \Phi_2}{\Phi_2 + K \Phi_1} \quad (12)$$

而此共聚物的玻璃轉移溫度都呈現正偏差，因此玻璃轉移溫度都大於 T_c ，因此我們可以利用方程式(12)來決定 g 值。為了方便起見，我們假設 $K=1$ ，這與

Kwei 方程式類似($K=1, q=270$)，而 $\Delta\alpha_2$ 可以利用 Simha-Boyer 的方程式求得。⁽³⁶⁾

$$\Delta\alpha Tg = 0.115 \quad (13)$$

因此，這邊的 $\Delta\alpha_2=3\times 10^{-4}$ 利用方程式(13)而得 $g = 0.066$ ，此引涵共聚物剩餘體積的增加而導致自由體積的下降。據此使共聚物的玻璃轉移溫度呈現一個正偏差的行為($q>0$)。

3-4 結論

正偏差的玻璃轉移溫度趨勢存在於 PMAAM-co-PMMA 共聚物系統，這是因為有很強的氫鍵作用力存在於此系統。紅外線光譜及固態核磁共振提供了此一證據，而且固態核磁共振的($T_{1\rho}(H)$)分析顯示了此共聚物的每個組成都是單一的數值，並且比平均的值還低，此顯示兩種涵義，對於此共聚物它有非常好的均勻性且俱非常硬的結構。而利用 Kovacs 的自由體積理論發現，此共聚物的自由體積是下降的。因此 PMMA 提高其玻璃轉移溫度的方法，可以利用加入價廉之 PMAAM 單體來共聚，據此可大幅提升其 T_g ，本研究即利用此氫鍵作用力來大幅提升 T_g ，因此非常俱 Cost-effective 之訴求，此 Concept 未來可多樣化衍生應用於壓克力系 UV-Curable 樹脂之 T_g 的提升，或其它高 T_g 高分子系統的應用。

計畫成果自評部份:

本年度計劃總共發表十幾篇論文整理如下:

1. Shiao-Wei Kuo, Shih-Chi Chan and Feng-Chih Chang, "Effects of Hydrogen Bonding Strength on Microstructure and Crystallization Behavior in Crystalline Polymer Blends", *Macromolecules*, 2003, 36, 6653.
2. Shiao-Wei Kuo, Hsin-Ching Kao, and Feng-Chih Chang, "Thermal Behavior, Specific Interaction and Molecular Motion of High Glass Transition Temperature PMMA", *Polymer*, 44, 6873-6882, 2003.
3. Shiao-Wei Kuo, Wu-Jang Huang, Si-Bo Huang, Hsin-Ching Kao and Feng-Chih Chang "Syntheses and Characterization of In Situ Blended Metallocene Polyethylene/Clay Nanocomposites" *Polymer*, 2003, 44, 7709-7719.
4. Shiao-Wei Kuo, Shih-Chi Chan and Feng-Chih Chang, "Crystallization Kinetics and Morphology of Binary Phenolic/Poly(ϵ -caprolactone) Blends", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 2004, 42, 117-128.
5. Hongyao Xu, Shiao-Wei Kuo, Chih-Feng Huang and Feng-Chih Chang "Characterization of poly(vinyl pyrrolidone-co-isobutylstyryl polyhedral oligomeric silsesquioxane) nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 91, 2208-2215.
6. Shiao-Wei Kuo, Chung-Hsi Wu and Feng-Chih Chang "Thermal properties, interactions, morphologies, and conductivity behavior in blends of poly(vinylpyridine)s and zinc perchlorate" *Macromolecules* 2004, 37, 192-200.
7. Shiao-Wei Kuo and Feng-Chih Chang "Specific interactions in miscible polymer blends of poly(2-hydroxypropyl methacrylate) with poly(vinylpyrrolidone)" *Polymer International* 2004, 53, 218-224.

8. Yuan-Jyh Lee, Shiao-Wei Kuo, Wu-Jang Huang and Feng-Chih Chang "Miscibility, specific interactions, and self-assembly behavior of phenolic/polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrids" *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 2004, 42, 1127-1136.
9. Chih-Feng Huang, Shiao-Wei Kuo, Hongyao Xu and Feng-Chih Chang "Star polymers via atom transfer radical polymerization from adamantane-based cores" *Polymer* 2004, 45, 2261-2269.
10. Chih-Feng Huang, Shiao-Wei Kuo, Wu-Jang Huang and Feng-Chih Chang "Homopolymerization and copolymerization of tert-butyl methacrylate and norbornene with nickel-based methylaluminumoxane catalysts" *Journal of Applied Polymer Science* 2004, 92, 1824-1833.
11. Ding-Ru Yei, Shiao-Wei Kuo, Yi-Chi Su and Feng-Chih Chang "Enhanced thermal properties of PS nanocomposites formed from inorganic POSS-treated montmorillonite" *Polymer* 2004, 45, 2633-2640.
12. 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.
13. Yuan-Jyh Lee, Shiao-Wei Kuo, Yi-Che Su, Jem-Kun Chen, and Feng-Chih Chang "Syntheses, thermal properties, and phase morphologies of novel benzoxazines functionalized with polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites" *Polymer* 2004, in press.
14. Chih-Feng Huang, Shiao-Wei Kuo, Feng-Chih Chang "Thermal properties, Miscibility and Specific Interactions in Comparison of Linear and Star Poly(methyl methacrylate) Blend with Phenolic" *Polymer* 2004, in press.
15. 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, revised.

參考文獻

1. Yuichi, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 363.
2. Otsu, T.; Motsumoto, T. *Polym. Bull.* **1990**, *23*, 43.
3. Braun, D.; Czerwinski, W. K. *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 2389.
4. Dong, S.; Wang, Q.; Wei, Y.; Zhang, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1335.
5. Mishra, A.; Sinha, T. M. J.; Choudhary, V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 527.
6. Coleman, M. M.; Xu, Y.; Painter, P. C. *Macromolecules* **1994**, *27*, 127.
7. Kuo, S. W.; Xu, H.; Huang, C. F.; Chang, F. C. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2002**, *40*, 2313.
8. Painter, P. C.; Veytsman, B.; Kumar, S.; Graf, J. F.; Xu, Y.; Coleman, M. M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 932.
9. De Gennes, P. G. "Scaling Concept in Polymer Physics", Cornell University Press, **1979**.
10. Fernandez, M. J.; Valero, M.; Martinez, D. I.; Iruin, J. J. *Polymer* **1999**, *34*, 28.
11. Martinez, D.I.; Iruin, J.J.; Fernandez, J. M.J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3707.
12. Cesteros, L.C.; Meaurio, E.; Katime, I. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2323.
13. Prinos, A.; Dompros, A.; Panayiotou, A. *Polymer* **1998**, *39*, 3011.
14. Ma, C. C. M.; Wu, H. D.; Chu, P. C.; Han, T. T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5443.
15. Lau, C.; Zheng, S.; Zhong, Z.; Mi, Y. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7291.
16. Hill, D. J. T.; Whittaker, A. K.; Wong, K. W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5285.
17. Zhang, X.; Takegoshi, K.; Hikichi, K. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2336.
18. Zhang, X.; Takegoshi, K.; Hikichi, K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5756.
19. Jack, K. S.; Whittaker, A. K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3560.
20. Qin, C.; Pires, A. T. N.; Belfiore, L. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 666.
21. Kennedy, J. P.; Kelen, T.; Tudos, F. F. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1975**, *13*, 2277.
22. Kelen, T.; Tudos, F. F. *Macromol. Sci. Chem. (A)* **1975**, *9*, 1.
23. Kuo, S. W.; Chang, F. C. *Polymer* **2001**, *43*, 9843.
24. Harwood, H. J.; Ritchey, W. M. J. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1964**, *2*, 601.
25. San Roman, J.; Madruga, E. L.; del Puerto, M. A. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1983**, *21*, 691.
26. Utracki, L. A. "Polymer Alloy and Blends" Hanser Publishers; Munich, Germany, **1989**.
27. Fox, T. G. *J. Appl. Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123.
28. Johnston, N. W. *J. Macromol. Sci., Macromol. Chem.* **1976**, *C14*, 215.
29. Kwei T. J. *Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.* **1984**, *22*, 307.
30. Clauss, J.; Schmidr-Rohr, K.; Spiess, H. W. *Acta Polym.* **1993**, *44*, 1.

31. McBrierty, V. J.; Duglass, D. C.; Kwei, T. K. *Macromolecules* **1978**, *11*, 1265.
32. Dickson, L. C.; Yang, H.; Chu, C. W.; Stein, R. S.; Chien, J. C. W. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1757.
33. Lau, C.; Mi, Y. *Polymer* **2002**, *43*, 823.
34. Kovacs, A. J. *Adv. Polym. Sci.* **1963**, *3*, 394.
35. Braun, G.; Kovacs, A. J. “*Physics of Non-Crystalline Solids*” Prins, J. A. Ed.; North Holland, Amsterdam, **1965**.
36. Simha, R. Boyer, R. F. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 1003.

Table1 : Information on poly
(methacrylamide-co-methyl methacrylate) in this study

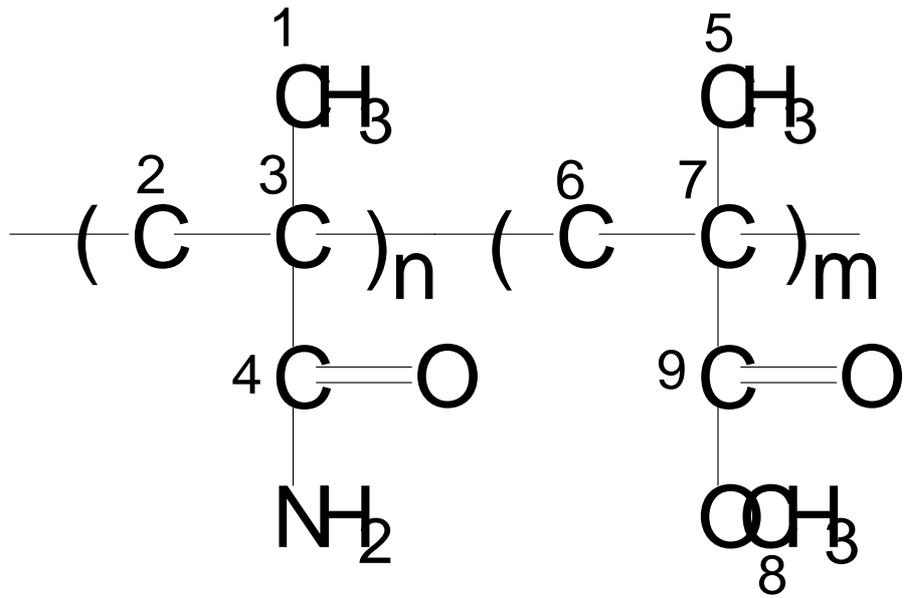
Polymer	Monomer feed	Polymer Composition	P ₁₂	P ₂₁	Mn	Tg (°C)
	MAAM (mol%)					
PMMA	0	0	0	0	25800	100
PMAAM3.7	5.83	3.70	0.985	0.043	24000	123
PMAAM8.4	11.56	8.40	0.969	0.086	19300	126
PMAAM13.2	17.19	13.20	0.952	0.131	42700	144
PMAAM15.0	22.72	15.07	0.934	0.175	23900	149
PMAAM32.3	43.95	32.34	0.841	0.362	26400	203
PMAAM39.1	54.05	39.06	0.779	0.460	25000	212
PMAAM45.2	63.83	45.22	0.702	0.561	26000	227
PMAAM56.2	82.47	56.14	0.469	0.773	27000	244
PMAAM	100	100	0	0	11000	251

Table 2: Curve fitting results of the carbonyl group and amide group in the PMAAM-co-PMMA copolymer at room temperature

Polymer	Carbonyl group in PMMA				Amide I group in PMAAM			
	Free C=O		H-bond C=O		Free Amide I		H-bond Amide I	
	ν (cm^{-1})	A_f (%)						
PMMA	1732.0	100	-	-	-	-	-	-
PMAAM3.7	1734.6	88.1	1724.6	11.9	ND	ND	ND	ND
PMAAM8.4	1734.6	74.5	1724.5	25.5	1682.2	42.8	1667.3	57.2
PMAAM13.2	1734.31	61.4	1724.4	38.6	1682.1	33.9	1666.7	66.1
PMAAM15.0	1733.7	50.2	1723.9	49.8	1681.6	28.4	1664.6	71.6
PMAAM32.3	1733.4	40.2	1720.6	59.8	1681.4	19.8	1661.4	80.2
PMAAM39.1	1732.9	35.8	1720.3	64.2	1681.1	16.7	1658.3	83.3
PMAAM45.2	1732.8	25.4	1719.7	74.6	1680.9	13.6	1655.4	86.4
PMAAM56.2	1732.7	21.7	1719.1	78.3	1678.9	11.7	1654.3	88.3
PMAAM	-	-	-	-	1677.9	7.4	1653.7	92.6

ND (non-detectable) : the signal to noise ratio is too small at lower amide content in PMAAM3.7.

Scheme 1:



Scheme1: Chemical structures of PMAAM-co-PMMA and their atom numbering schemes

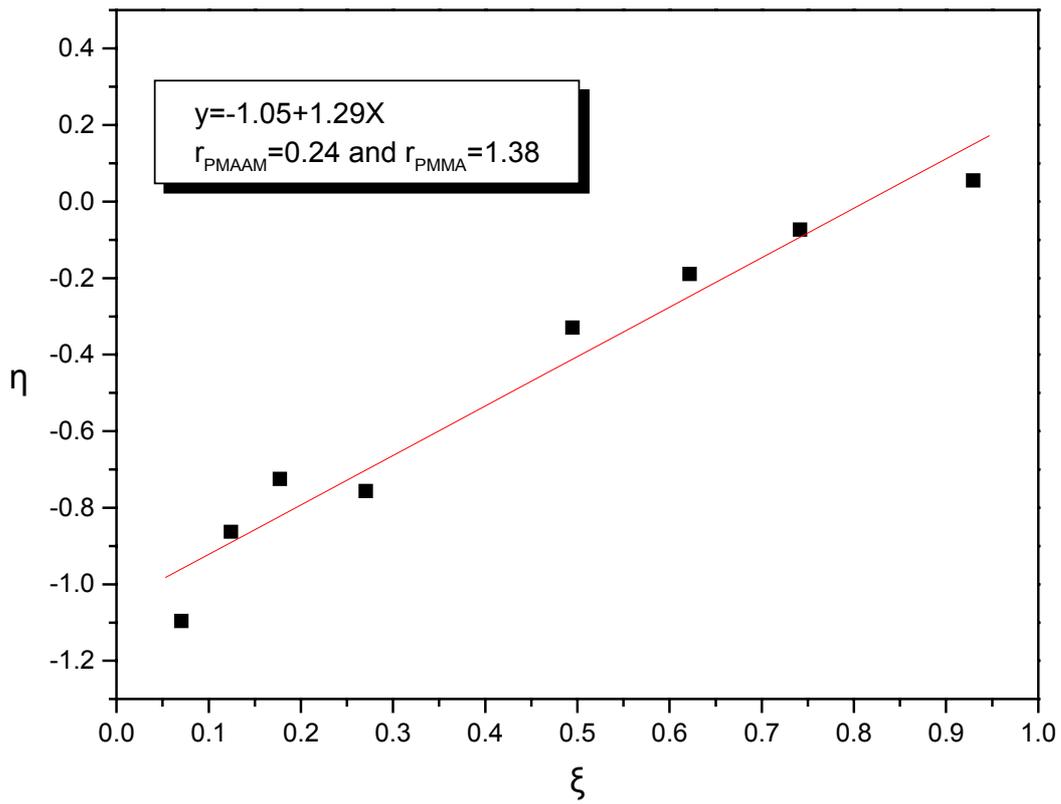


Figure 1: Kelen-Tudos plot for PMAAM-co-PMMA copolymers.

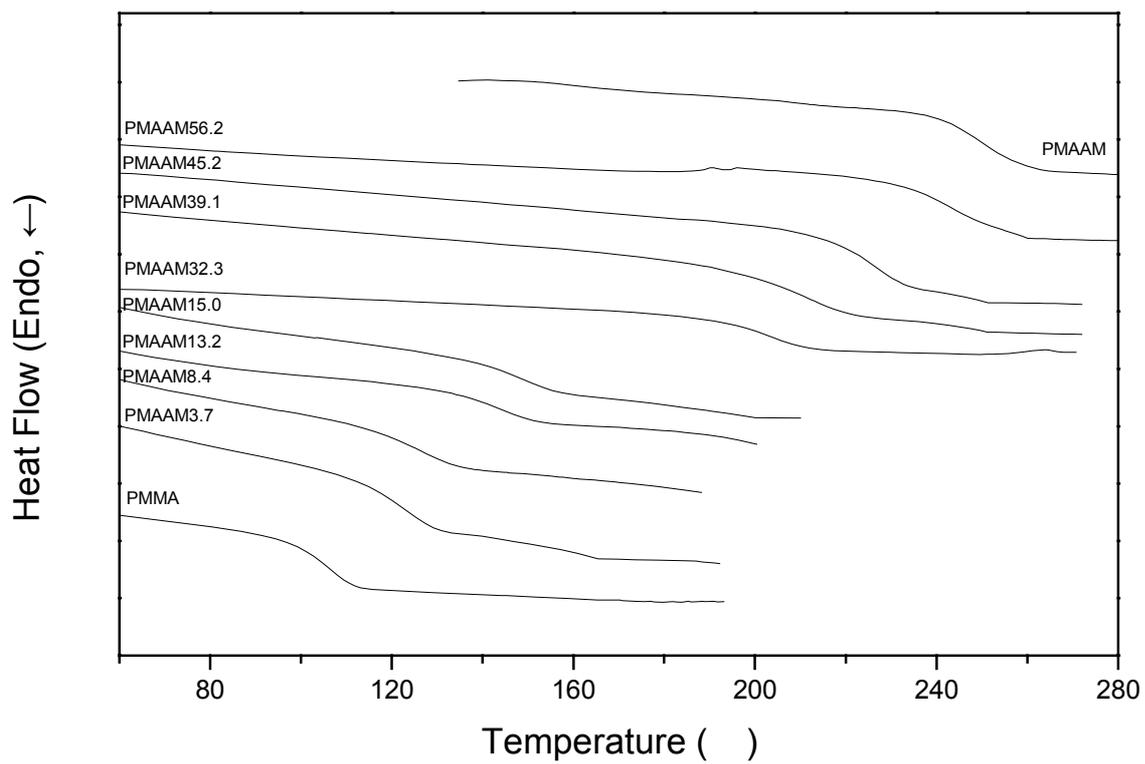
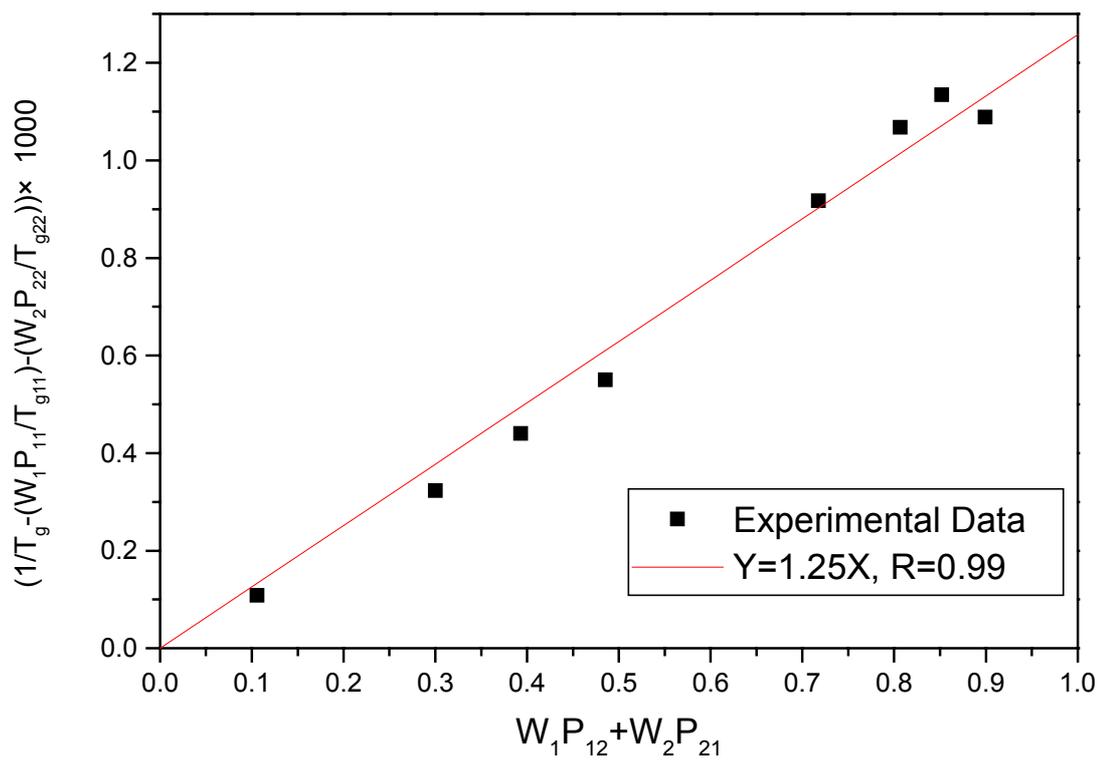


Figure 2: The DSC scans of PMAAM-co-PMMA copolymers.



Figure

3: Application of the linearized expression of Johnston's treatment of the PMAAM-co-PMMA copolymers.

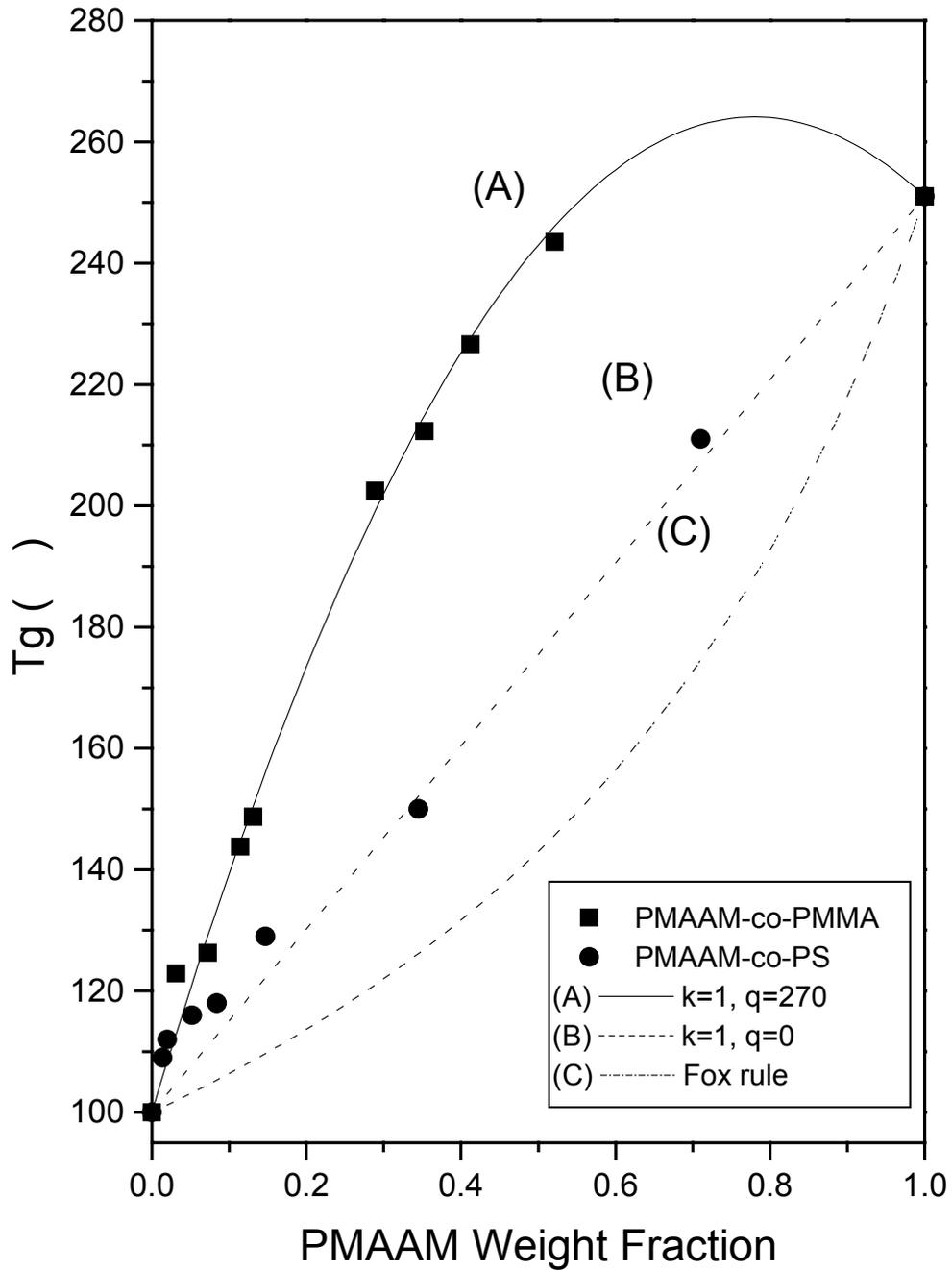


Figure 4: T_g versus composition curves of PMAAM-co-PMMA and PS-co-PMAAM copolymers based on experimental data, Fox equation and Kwei equation.

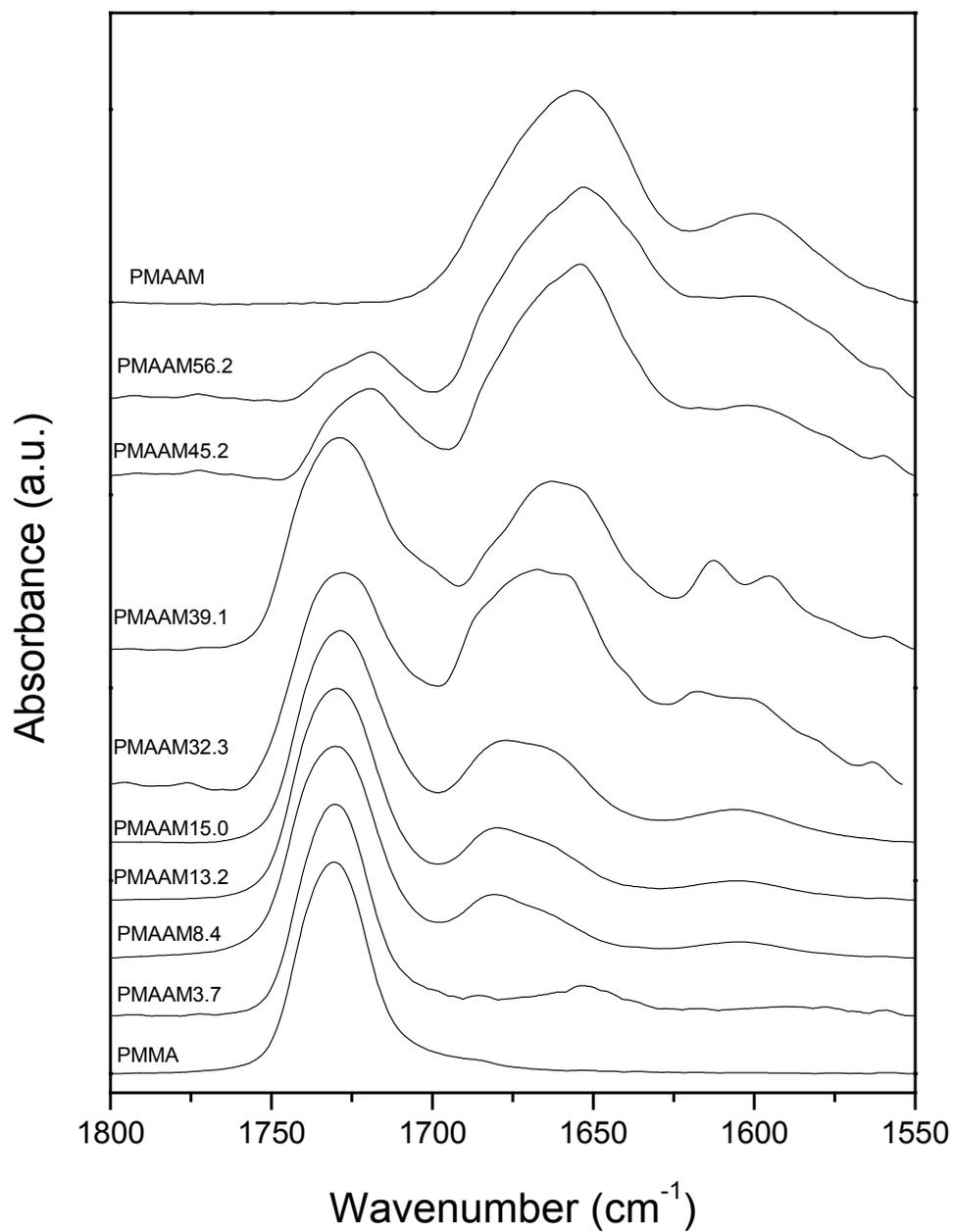


Figure 5:

The IR spectra at 1550cm^{-1} - 1800cm^{-1} of pure PMMA, pure PMAAM and PMAAM-co-PMMA copolymers with different PMAAM contents at room temperature.

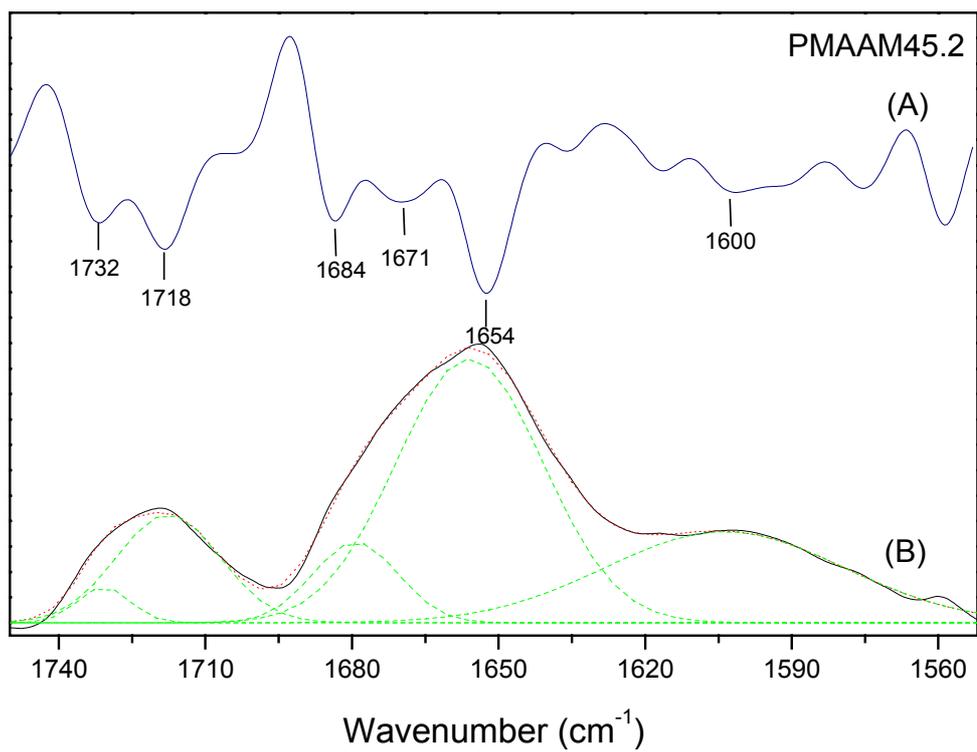


Figure 6: The IR spectrum at 1550cm^{-1} - 1800cm^{-1} and its second derivative spectrum of PMAAM45.2.

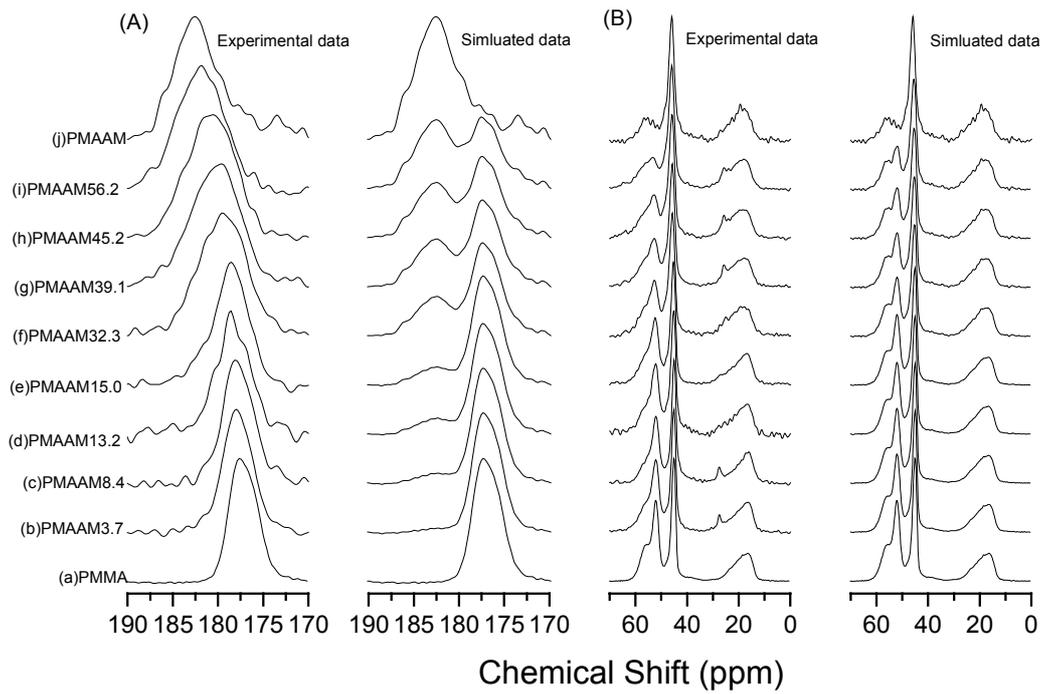


Figure 7: Experimental and simulated data of ^{13}C CPMAS spectra at room temperature for PMAAM-co-PMMA copolymers with different PMAAM contents.

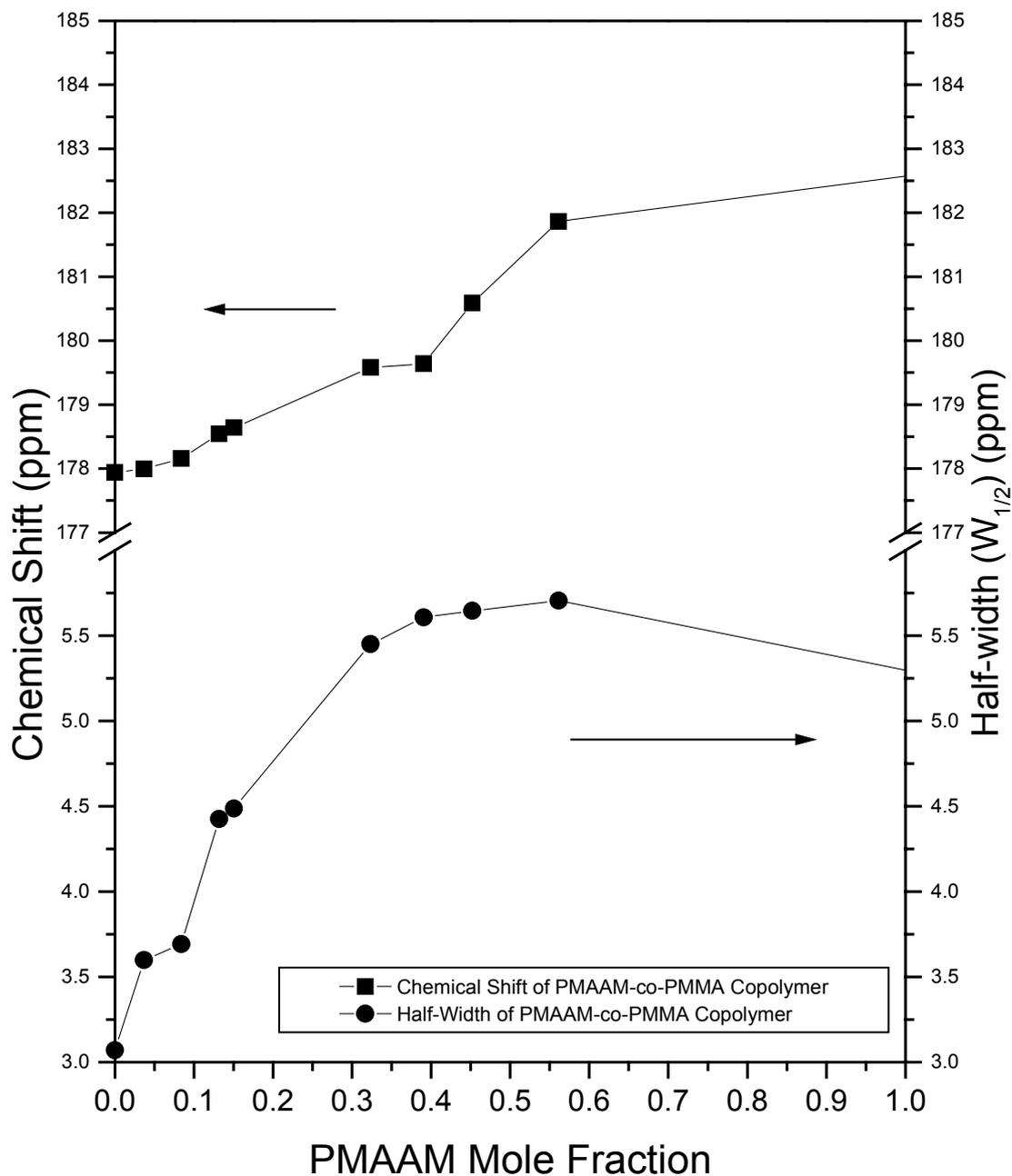


Figure 8: Chemical shift and half-width of ^{13}C CPMAS spectra at room temperature for PMAAM-co-PMMA copolymers with different PMAAM contents.

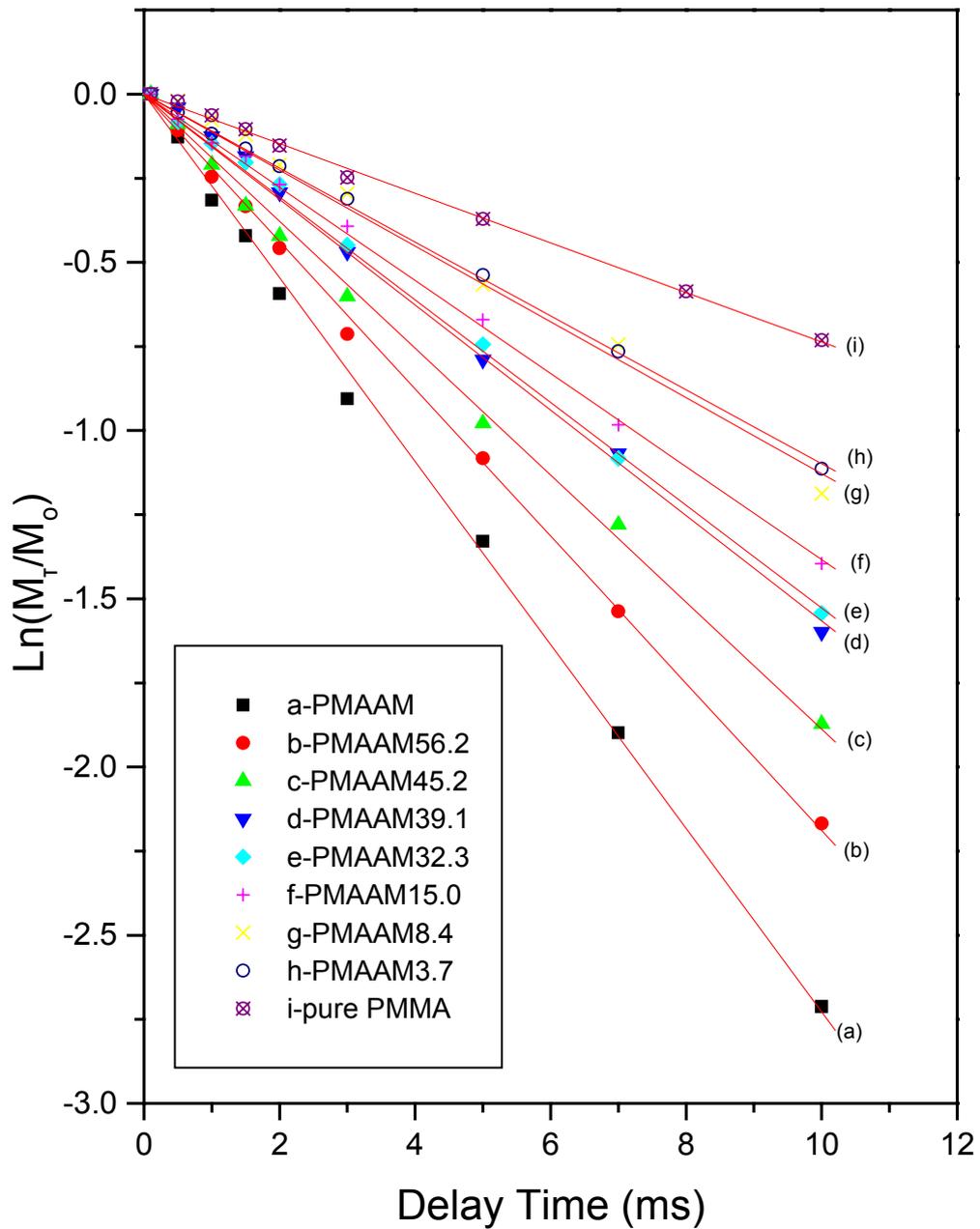


Figure 9: The semi-logarithmic plots of the magnetization intensities of 45 ppm versus delay time for PMAAM-co-PMMA copolymers at contact time of 1 ms.

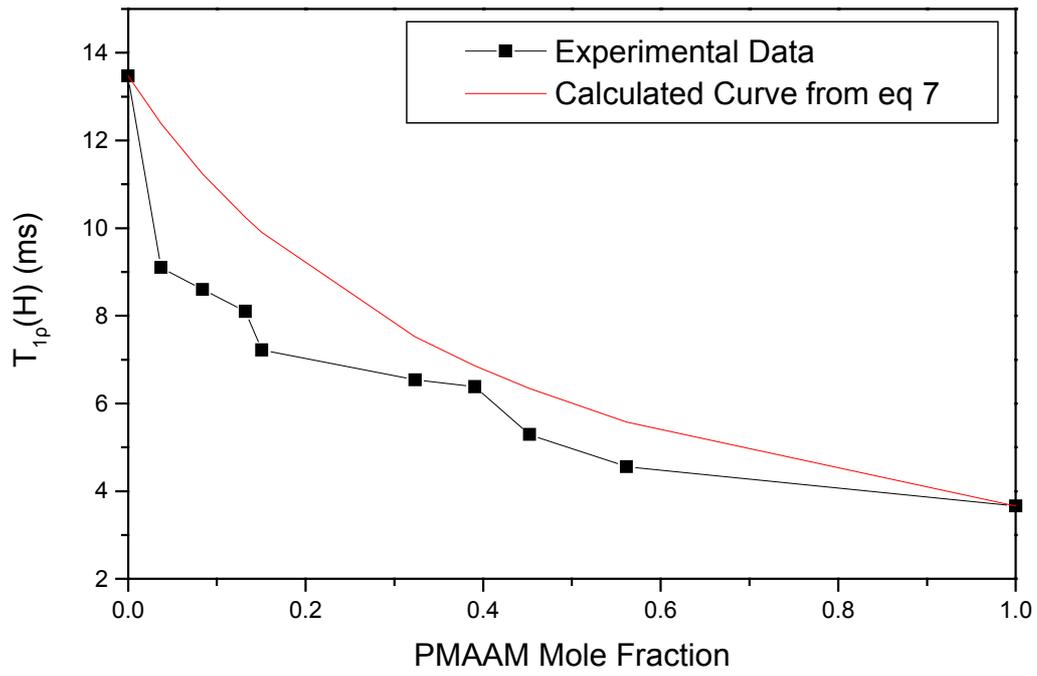


Figure 10: Plots of $T_{1\rho}(H)$ calculated from equation 8 versus different PMAAM contents in PMAAM-co-PMMA copolymers

可供推廣之研發成果資料表

 可申請專利 可技術移轉

日期：__年__月__日

國科會補助計畫	計畫名稱： 計畫主持人： 計畫編號： 學門領域：
技術/創作名稱	
發明人/創作人	
技術說明	中文： (100~500 字)
	英文：
可利用之產業 及 可開發之產品	
技術特點	
推廣及運用的價值	

1. 每項研發成果請填寫一式二份，一份隨成果報告送繳本會，一份送 貴單位研發成果推廣單位（如技術移轉中心）。

2. 本項研發成果若尚未申請專利，請勿揭露可申請專利之主要內容。

3. 本表若不敷使用，請自行影印使用。