

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

利用活性自由基聚合法合成具官能基團連共聚物之研究

(2/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2216-E-002-016-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：邱文英

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國92年6月3日

計劃題目：利用活性自由基聚合法合成具官能基團聯共聚合物之研究(2/3)

計劃編號：NSC90-2216-E-002-019

計劃主持人：邱文英

台灣大學化學工程研究所

Abstract

This study includes two parts, the first part is concerned with using 4-oxo-TEMPO to synthesize poly(butyl acrylate) (PBA) via nonisothermal process. At first, AIBN, 4-oxo-TEMPO, butyl acrylate, DDBSA and DMF were used to react under a two stage temperature, that is the reactants are hold at a temperature for hours then the temperature is raised to higher temperature, 147°C.

In order to control the molecular weight and its distribution, the effect of the concentration ratio of 4-oxo-TEMPO to AIBN, solvent amount effect, preheating time, preheating temperature and content of DDBSA on the molecular weight characteristics of PBA were investigated. In the second part, PS and PBA macroinitiators are used to synthesized PS-*b*-PBA and PBA-*b*-PS diblock copolymer, respectively.

In experiment analysis, conversions were measured by TGA, molecular weight and its distribution were measured by GPC, and the relation between molecular weight and conversion was used to ascertain if the polymerization is undergone in a living manner. NMR was used to identify the structure of PBA after the preheating step. NMR and UV are used to discuss the concentration change of initiator and stable free radical concentrations, respectively.

一、摘要

本研究包含兩部分，第一部分利用活性自由基合成方法，經由非恆溫過程合成聚丙烯酸丁酯(PBA)。首先以 AIBN，4-oxo-TEMPO，丙烯酸丁酯(BA)，以及少量 DDBSA 與溶劑 DMF 在兩階段的反應溫度下進行反應來合成活性 PBA，反應溫度先在某一預熱溫度下預熱再提升到最終反應溫度 147°C。

為了控制分子量的大小與分佈，本研究改變起始劑 AIBN 濃度、4-oxo-TEMPO/AIBN 比值、溶劑含量、預熱時間及加入有機酸 DDBSA 的含量，以探討其對分子量大小及分佈特性之影響。第二部分則分別使用 PS 及 PBA 巨起始劑合成 PS-*b*-PBA 以及 PBA-*b*-PS 雙區塊共聚合物。

實驗分析利用 TGA 測量活聚物的轉化率，利用 GPC 測量其分子量大小及分佈，藉由分子量大小與轉化率是否呈線性關係來判斷是否合成活聚物，再利用 NMR 鑑定預熱過後 PBA 之結構，NMR 及 UV 則分別用於研究起始劑及穩定自由基的濃度變化。實驗中並發現在第二段反應溫度再添加有機酸可以有效地促進分子量的成長，此外，穩定自由基與起始劑(或巨起始劑)的比值要大於或等於 1.3(1.2)方能有效的控制聚合反應。

二、簡介

以乙烯基為主的均一高分子及共聚高分子每年有數百萬公噸的產量，而其所運用的技術絕大部分為自由基聚合反應，高分子的化學組成，分子結構及分子量分佈與材料所展現的特性有緊密的關聯。因此，如何透過合成技術以有效的控制高分子的構造(architecture)為一相當重要的課題。

在過去，用於精確控制高分子分子量及其分佈的活性合成方法僅限於離子性^(1,2)及基轉移⁽³⁾(group-transfer)聚合反應，而這些方法對於反應條件的要求相當嚴格，容易產生鏈轉移與終結反應，而且在進行團聯聚合反應時亦有單體次序的問題⁴，第二段單體之電子親合力需比第一段大或是相當，方可形成團聯共聚合物。因此，可應用於較廣泛單體之控制性/活性自由基聚合乃成為高分子合成研究學者努力開發的目標。

活性聚合反應之定義是所有的鏈不具終結反應與鏈轉移，可合成分子量分佈趨近於一之高分子，且轉化率亦與分子量成正比，而控制性/活性自由基聚合反應與傳統自由基聚合反應之

起始系統相當，皆可利用加熱、光化學或過渡金屬之氧化還原來起始聚合反應^(4,5)，但在控制性/活性自由基聚合反應中多添加了一穩定自由基，此穩定自由基可捕捉在成長自由基之末端，使系統透過末端基脫離之可逆機制進行聚合反應。

此種活性自由基之聚合反應可在 60°C~130°C 中進行，最常使用的單體有苯乙烯⁽⁶⁾，丙烯酸甲酯⁽⁷⁾及丙烯酸系列⁽⁸⁾，即使反應中含有水及醇類，也可有效控制其分子量大小及分佈。文獻中，利用穩定自由基對壓力系列的單體進行活性自由基聚合反應並不多見，但經由本實驗室發現，用傳統的 TEMPO 在適當的反應條件下，還是可以對 BA 進行活性聚合，只是活性聚合通常發生在反應初期的冒煙期間(約 100°C 時)，但其反應時間相當短暫，難以控制⁽⁹⁾，本實驗為了改善過去利用傳統 TEMPO 聚合 BA 未能有效控制聚合速率的問題乃改採用 4-oxo-TEMPO 進行反應^(10,11)，並改用兩階段反應溫度以合成 PBA，並探討分子量隨反應條件的不同的成長狀況。

此外，在合成團聯共聚合物時探討是否額外添加穩定自由基對整體聚合反應之影響，亦利用非恆溫之反應過程進行聚合反應，以合成硬段為聚苯乙烯而軟段為聚丙烯酸丁酯之 AB 及 BA 型之團聯共聚合物。

三、實驗方法

實驗藥品：

單體：Butyl Acrylate (BA), ACROS, 試藥級

以 50°C 減壓蒸餾加以純化並加入分子篩除水並保存於 -5°C 以下備用

Styrene(St), ACROS, 試藥級

以 45°C 減壓蒸餾加以純化並加入分子篩除水並保存於 -5°C 以下備用

起始劑：2,2-Azobisisobutyronitrile (AIBN), SHOWA, 昭和特級，直接使用

有機酸：Dodecylbenzene-sulfonic acid (DDBSA), ACROS, 試藥級，直接使用

穩定自由基：4-oxo-2,2,6,6-Tetra-methyl-1-piperidinyloxy (4-oxo-TEMPO), ACROS, 試藥級，直接使用

甲醇：Methanol, TEDIA, HPLC/Spectro Class

四氫噁喃：Tetrahydrofuran, THF, ACROS, HPLC 級

DMF：Di-Methylformide

d-DMSO

d-CHCl₃

實驗方法：

(一) 活性聚丙烯酸丁酯之合成與變因探討：

本實驗利用活性自由基聚合法在溶劑存在下合成活性聚丙烯酸丁酯，並探討下列五組變因對聚丙烯酸丁酯成長的影響：

a. 預熱時間的影響

反應於三頸瓶中進行，由於 AIBN 不溶於 BA⁽⁹⁾，先將 15mg AIBN 溶於 0.475g DMF 中，再加入單體 13.5g，最後加入 4-oxo-TEMPO 82mg，此混合物先以氮氣 flush 15 至 20 分鐘，油浴先升溫至 95~100°C，反應器內部溫度約為 95°C，共進行四組實驗，其中三組預熱時間分別為 1、2 及 3 小時，預熱過後於 25 分鐘內將油浴溫度提升至 147°C，另一組實驗直接在 147°C 下進行，分別在反應進行 2, 4, 6 小時後取樣，反應器內通氮氣及上端架設冷凝裝置，冷凝水溫度設定在 -10°C。

b. 預熱溫度的影響

反應於三頸瓶中進行反應配方同 a，此混合物先以氮氣 flush

15 至 20 分鐘，反應器內部預熱溫度進行分別為 80°C、95°C 及 105°C，共進行三組實驗，其中 80°C 及 105°C 預熱時間是以 AIBN 的半生期推算相當於與 95°C 在 1、2 及 3 小時預熱後 AIBN 的殘存量相同之時間。根據文獻，利用 AIBN 之 $\ln(kd)$ 對 $1/T$ 做圖回歸，由於在高溫反應，在此忽略溶劑的效應不計，分別求出 80°C、95°C、105°C 之 kd ，並計算出相當於 95°C 時在 1、2、3hr 預熱後 AIBN 殘存量相同之預熱時間，預熱過後於二十五分鐘內將油浴溫度提升至 147°C，分別在反應進行 2,4,6 小時後取樣，反應器內通氮氣及架設冷凝裝置，冷凝水溫度設定在 -10°C。

b-1 起始劑分解之研究

以 50mg 之 AIBN 溶於 5ml 之甲苯，於 95°C 下反應 1、2 及 3 小時後立刻以液態氮 quench，再以水幫浦在室溫下去除甲苯，在 NMR tube 中以一指節高度之 d -DMSO 將殘餘物全數溶解，測定 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜。

b-2 穩定自由基濃度變化之探討

以 UV 量測穩定自由基在 95°C 預熱兩小時後以及 147°C 反應 2、4、6 小時後之吸收度。

c. 有機酸的效應

反應於三頸瓶中進行，先將 AIBN(50mg)溶於 0.5ml 的 DMF 中，再加入 BA 15ml 及 82mg 的 4-oxo-TEMPO，此混合物先以氮氣 flush 20 分鐘，反應器內部溫度約為 95°C，預熱 10 分鐘後，於三十分鐘內將油浴溫度提升至 147°C，當實驗在溫度提升到 147°C 再加入溶於 3ml DMF 之 DDBSA(0.02M)，分別在反應進行 2, 4, 6 小時後取樣，反應器內通氮氣及架設冷凝裝置，冷凝水溫度設定在 -10°C。

d. 穩定自由基濃度與起始劑濃度比值的影響

反應於三口瓶中進行，先將 AIBN(50mg)溶於 0.5ml 的 DMF 中，再加入 BA 15ml 及莫耳濃度比為 1.5, 1.4, 1.3 的 4-oxo-TEMPO，共三組，此混合物先以氮氣 flush 15-20 分鐘，以磁石攪拌，反應器內通氮氣及架設冷凝裝置，冷凝水溫度設定在 -10°C，反應器內部溫度約為 95°C，預熱 2 小時後，於 25 分鐘內將油浴溫度提升至 147°C，分別在反應進行 2, 4, 6 小時後取樣，測定合物的分子量及其分佈。

e. 溶劑添加量的影響

反應於三頸瓶中進行，先將 AIBN(50mg)溶於 0.5ml、5ml、15ml 的 DMF 中，再加入 BA 15ml 及莫耳濃度比為 1.6，起始劑之濃度為 0.02M，共三組，此混合物先以氮氣 flush 15-20 分鐘反應器內通氮氣及架設冷凝裝置，冷凝水溫度設定在 -10°C，反應器內部溫度約為 95°C，預熱 2 小時後，於 25 分鐘內將油浴溫度提升至 147°C，分別在反應進行 2, 4, 6 小時後取樣，測定合物的分子量及其分佈。

在 PBA 的純化部份是以甲醇/水(v/v)=3/2 之溶液傾析，將沉澱物離心，得淡黃色濕產物，並置於 50°C 烘箱內烘乾。

(二) 合成活性聚丙烯酸丁酯與聚苯乙烯團聯共聚物

(1) 合成活性聚苯乙烯聚起始劑

以減壓蒸餾過的苯乙烯為單體，AIBN 為起始劑，4-oxo-TEMPO 為穩定自由基，反應兩組。以 105°C 預熱 1 小時，提升溫度至 125°C 分別反應 1 小時及 2 小時，以少量的 THF 稀釋產物，慢慢將溶液滴入大量甲醇中，沉澱析出，將溶液離心得固體，此法重複 2~3 次，得濕產物，將固體置於 50°C 真空烘箱抽氣烘乾，再將乾燥之活聚物做 GPC 及 DSC 分析。

(2) 合成活性聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物(PS-*b*-PBA)

將合成之乾燥聚苯乙烯活性聚合物加入丙烯酸丁酯 BA 單體中溶解，部分配方中加入少量之 4-oxo-TEMPO，反應於 100°C~147°C 下進行恆溫或非恆溫反應，減壓抽除未反應單體以秤重法決定轉化率，並以少量的 THF 稀釋產物，慢慢將溶液滴入大量甲醇中，沉澱析出，將溶液離心得固體，此法重複 2~3 次，得濕產物，將固體置於 50°C 真空烘箱抽氣烘乾，再將乾燥之活聚物做 GPC 及 DSC 分析。

(3) 合成活性聚丙烯酸丁酯-*b*-聚苯乙烯團聯共聚物(PBA-*b*-PS)

將合成之乾燥聚丙烯酸丁酯活性聚合物加入苯乙烯單體中溶解，部分配方中加入少量之 4-oxo-TEMPO，反應於 100°C~147°C 下進行恆溫或非恆溫反應，減壓抽除未反應單體以秤重法決定轉化率，並以少量的 THF 稀釋產物，慢慢將溶液滴入大量甲醇中，沉澱析出，將溶液離心得固體，此法重複 2~3 次，得濕產物，將固體置於 50°C 真空烘箱抽氣烘乾，再將乾燥之活聚物做 GPC 及 DSC 分析。

實驗儀器

凝膠滲透層析儀(GPC)：用以測定分子量分佈及大小

熱重分析儀(TGA)：用以測定高分子轉化率

微差熱掃描卡計(DSC)：用以測定高分子玻璃轉移溫度

紫外線光譜儀(UV)：測定各成分化合物之濃度變化

核磁共振光譜(300MHz $^1\text{H-NMR}$)：測定化合物之氫之氫質子環境

四、結果與討論

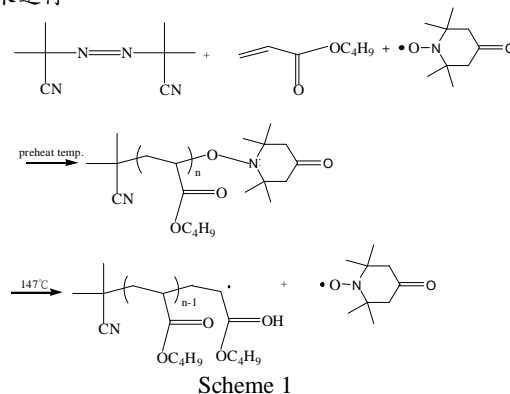
(一) 活性聚丙烯酸丁酯之合成與變因探討：

實驗中起始劑並不溶於單體，本實驗因而改用溶劑系統，使用 DMF 為溶劑改變單體的極性，溶劑的總量僅為單體的 1/30，利用減壓蒸餾即可將其餾出，因此並不會在反應的純化方面造成困難，有別一般溶液聚合之溶劑問題。此外，本實驗改為兩階段升溫聚合反應，混合物在反應前均先在預熱溫度下進行預熱，再提升到最終的反應溫度 147°C，分別就所探討的變因就結果討論如下：

a. 預熱時間的影響

圖一為活性 PBA 分別在有無預熱過後反應分子量成長的情形。預熱時間分別為 0, 1, 2 及 3 小時，GPC 圖中均有兩根 peak，其中左邊較強的是活性 PBA，而右邊較弱的峰是分子量較小的寡聚物，仔細觀察其強度均有減弱的趨勢，在 95°C 下反應的產物以甲醇及水之混合溶液傾析純化乾燥後之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜如圖二， $\delta=4.4\text{ppm}$ 化學位移的產生，可得知穩定自由基是捕捉在分子鏈的末端⁽¹²⁾可佐證 PBA 寡聚物的結構，其分子量約為數百，由圖一(b)及圖一(c)可看出預熱兩小時有較好之效果。因此，我們得知反應是如同 Scheme 1 中之機制，反應物先在 95°C 預熱，預熱可以使得起始劑充份分解，反應的機制為起始劑分解生成的自由基先與單體形成寡聚物後隨即被穩定自由基捕捉，此後當溫度提升到 147°C 時會造成 C—O bond 的不穩定而斷裂，穩定自由基有機會脫離，使得高分子鏈有機會藉由末端帶有自由基之機制持續成長。但在圖 1(d)中只看到少量的 PBA 生成，且分子量的成長並不顯著，只能形成寡聚物，可知預熱時間過長 PBA 會喪失其活性而無法進行可逆加成聚合反應。

由表一亦可清楚的看出分子量及轉化率皆成線性的成長，且聚分散度均介於 1.08~1.18 左右，可證明反應是經由活性聚合的方式來進行。



b. 預熱溫度的影響

圖 3、圖 1、圖 4 分別為在 80°C、95°C 及 105°C 預熱過後再以 147°C 所反應得之 GPC 圖。由圖 3(b)、圖 1(b)可看出均有最

好之效果，此乃是由於在此條件下，AIBN 所起始的寡聚物的存活量最大，且 4-oxo-TEMPO 能有效的捕捉自由鏈段。然而在圖 4 中則為(c)之效果為最佳，此乃由於起始劑在高溫下能夠立即分解，而穩定自由基亦能迅速的捕捉鏈段自由基，高溫下短時間的預熱亦較不會有末端鏈轉移終止反應之產生⁽¹³⁾。

b-1 起始劑分解之研究

將在 95°C 下預熱過後的 AIBN 殘餘物做 NMR 分析所得之圖譜如圖 5 所示，純 AIBN 的氫質子 $\delta=1.67\text{ppm}$ 經由預熱 1 小時可發現在 $\delta=1.39\sim 1.40\text{ppm}$ 有新的 peak 生成，而在 2 小時的圖 $\delta=1.67\text{ppm}$ 上可看到只剩下少許的訊號而 1.42ppm 變的很強，因此可以得知此時之 AIBN 已充分分解，而在預熱三小時後圖上只能觀察到的 $\delta=1.40\text{ppm}$ 的峰位。

b-2 穩定自由基濃度變化之探討

由圖 6 中可看出未反應之 4-oxo-TEMPO 有兩個吸收位置，分別在 330、450nm，而 AIBN 的吸收位於 345nm，首先可以看到預熱 2 小時後，AIBN 的吸收消失，而 4-oxo-TEMPO 的 450nm 上的吸收也消失，而且在 330nm 的強度也下降，這告訴我們在預熱期間內，穩定自由即開始捕捉由自由基起始反應所產生的自由基，但隨著反應溫度提升至 147°C，330nm 的強度逐漸增強，同時可觀察到反應物顏色由 95°C 的透明轉為 147°C 的淡黃，且隨時間增長，顏色亦深。

c. 有機酸的效應

本實驗之結果如圖 7 之 GPC 圖。分子量及其分佈與轉化率列於表 2。當 DDBSA 存在下，活聚物的分子量能更有效地隨時間增加而增加，在短時間內即產生聚合反應，重量平均分子量隨轉化率增加而增加，而且轉化率、分子量大小及 PDI 也隨之增加。但是加酸會促進起始劑的分解但亦會增加穩定自由基的脫離與死亡⁽¹⁰⁾。

d. TEMPO/AIBN 比例：

本實驗之結果如圖 8 之 GPC 圖。實驗發現，在經過相同的聚合時間之後，PBA 的分子量隨著穩定自由基的濃度增加而減少，而聚分散度亦隨之減少，如表 3，由此可知，此種穩定自由基確實能有效的控制丙烯酸丁酯之聚合速率，而且最佳的穩定自由基與起始劑之比值應控制在 $T/A \geq 1.3$ ，轉化率在此時可達到 13% 以上。但若是 $T/A < 1.3$ 則在 GPC 圖上會看見兩個 peak，此乃由於穩定自由及無法有效捕捉起始自由基所致。

e. 溶劑添加量的影響

在圖 9 之 MW vs conv. 圖中可看出若溶劑的量越多則分子量的成長會較大，此乃由於在極性的溶劑中會加速末端穩定自由基之脫離，但由於考量到溶劑的除去問題，亦不能採用大量的溶劑，故本實驗乃採可完全溶解起始劑的溶劑量來進行反應。

(二) 合成活性聚苯乙烯與聚丙烯酸丁酯團聯共聚物

(1) 合成活性聚苯乙烯巨起始劑

在聚合活性聚苯乙烯乃是採用 4-oxo-TEMPO 為穩定自由基，此穩定自由基在短時間內即可有效的控制聚苯乙烯之成長，圖 10 為以 AIBN 為起始劑，在 95°C 預熱一小時，在 125°C 分別聚合 1、2 及 3 小時所得之 GPC 圖。

(2) 合成活性聚苯乙烯-b-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物(PS-b-PBA)

本實驗採用在 125°C 反應 1、2 小時所得之 PS 活性聚合物為聚起始劑來聚合 BA，茲就以下的操作條件做探討：

(a) 另外添加 4-oxo-TEMPO

此實驗均有額外的添加 4-oxo-TEMPO，使整體反應物中穩定自由基的總數為聚起始鏈段的 1.3、1.6 倍，反應溫度為 147°C，因為在高溫下直接以 PS 巨起始劑做聚合，由於穩定自由基脫離的速度快亦會造成反應速率相當快，而會使得反應成為一般之熱起始聚合而無法達到控制之效果。圖 11 乃為其 GPC 圖，在比值為 1.3 時穩定自由基即可達到抑制熱聚合的效果，若穩定自由基添加至比值為 1.6 時會使得分子量成長的相當緩慢，分子量及其分佈列於表 4。

(b) PS 巨起始劑鏈段的長短

此實驗採用分子量分別為 7900 及 11200 的 PS 為起始劑與 BA 聚合 PS-b-PBA 團聯共聚物，圖 12 為 GPC 圖，表 5 為分子量及其分佈。由圖中可看出分子量皆有些許的成長約為數百至一千左右。由圖中可看出巨起始劑 PS 鏈段若分子量較大些，對於聚合團聯共聚物會有較好之效果。

(c) 非恆溫反應

此聚合方式乃是將反應物先在 100°C 反應一段時間，將溫度提升至最終反應溫度，我們希望藉由此法達到先將活性聚丙烯酸丁酯先帶有丙烯酸丁酯之環境，再逐步升溫聚合，圖 13 為在 100°C 下預熱半小時再升高溫度至 125°C 下進行反應，圖 14 為在 100°C 下預熱 1 小時再升溫至 125°C 下進行反應，均不額外添加穩定自由基。在圖 13 中可看出若在 100°C 下預熱半小時在 GPC 圖上 20 分鐘的位置是還看不到訊號的，共聚物在成長至 2.5 小時後即不成長(2.5hr 與 4.5hr 圖形重疊)，若是反應時間過長(6.5hr)，穩定自由基會因失去其活性而使得聚合程序成為熱聚合反應。圖 14 中，在預熱 1 小時後 GPC 圖上可以看到產物均有兩個峰值，分別在 20、25 分鐘左右的位置，比較 100°C 0min 及 100°C 60min 看出右邊的 peak 有成長，因此可以得知在 100°C 下穩定自由基即有機會脫離分子量末端，且高分子鏈自由基在 100°C 經過一小時後已有部分不受到穩定自由基之控制而進行傳統自由基聚合。

為了控制熱聚合反應，圖 15 為額外添加穩定自由基，使總體自由基濃度與巨起始劑之比值為 1.2，在 100°C 下預熱 1 小時再升溫至 125°C、135°C、145°C 個別反應兩小時，可看出額外添加穩定自由基可抑制熱聚合反應，而逐步升溫過程對分子量的成長亦有所幫助。

在圖 16 中，以活性 PS 巨起始劑及活性聚苯乙烯-b-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物做 DSC 分析可看出聚苯乙烯的 Tg 大約在 90°C，而活性聚苯乙烯-b-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物具有兩個 Tg，一個是在 -80°C 附近，而 PS 鏈段的 Tg 可觀察到有些許的下降，約在 85°C 及 55°C，可知此為一團聯共聚物。

(3) 合成活性聚丙烯酸丁酯-b-聚苯乙烯團聯共聚物

(1) 不額外添加 4-oxo-TEMPO

本實驗採用在第一部分所合成之聚丙烯酸丁酯為巨起始劑，分別以 0.001M 及 0.002M 之濃度合成 PBA-b-PS 之團聯共聚物，反應設定在 125°C 定溫下反應，0.002M 反應時間為 2 分鐘及 5 分鐘，而 0.001M 反應時間為 10、20、30 分鐘，反應產物之 GPC 圖如圖 17 所示。圖中巨起始劑濃度為 0.002M 時可看出在短時間內即產生聚合反應，產生了如圖上的三個峰值，但在 0.001M 的巨起始劑濃度下，分子量很快的就成長，在不同的時間下取樣，亦可看到分子有持續的成長，可知在此時高分子鏈還是具有活性，比較兩組不同濃度巨起始劑合成出的團聯共聚物可知巨起始劑濃度高所獲得團聯共聚物之分子量會較小。

(2) 額外添加 0.0006M 之 4-oxo-TEMPO

巨起始劑濃度為 0.001M，實驗結果如圖 18 所示，表 6 為分子量及其分佈，分子量亦是隨著時間成長且聚分散度並沒有明顯的增加，可看出額外添加穩定自由基亦對實驗的控制有所幫助。

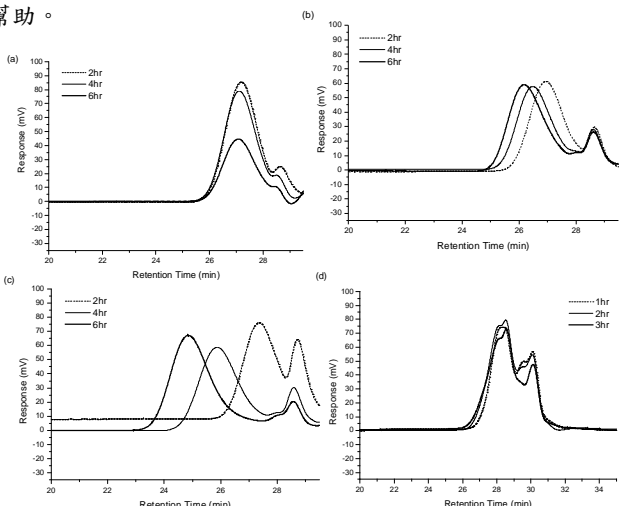


圖 1 (a) 無預熱 (b) 95°C 預熱 1 小時
(c) 95°C 預熱 2 小時 (d) 95°C 預熱 3 小時

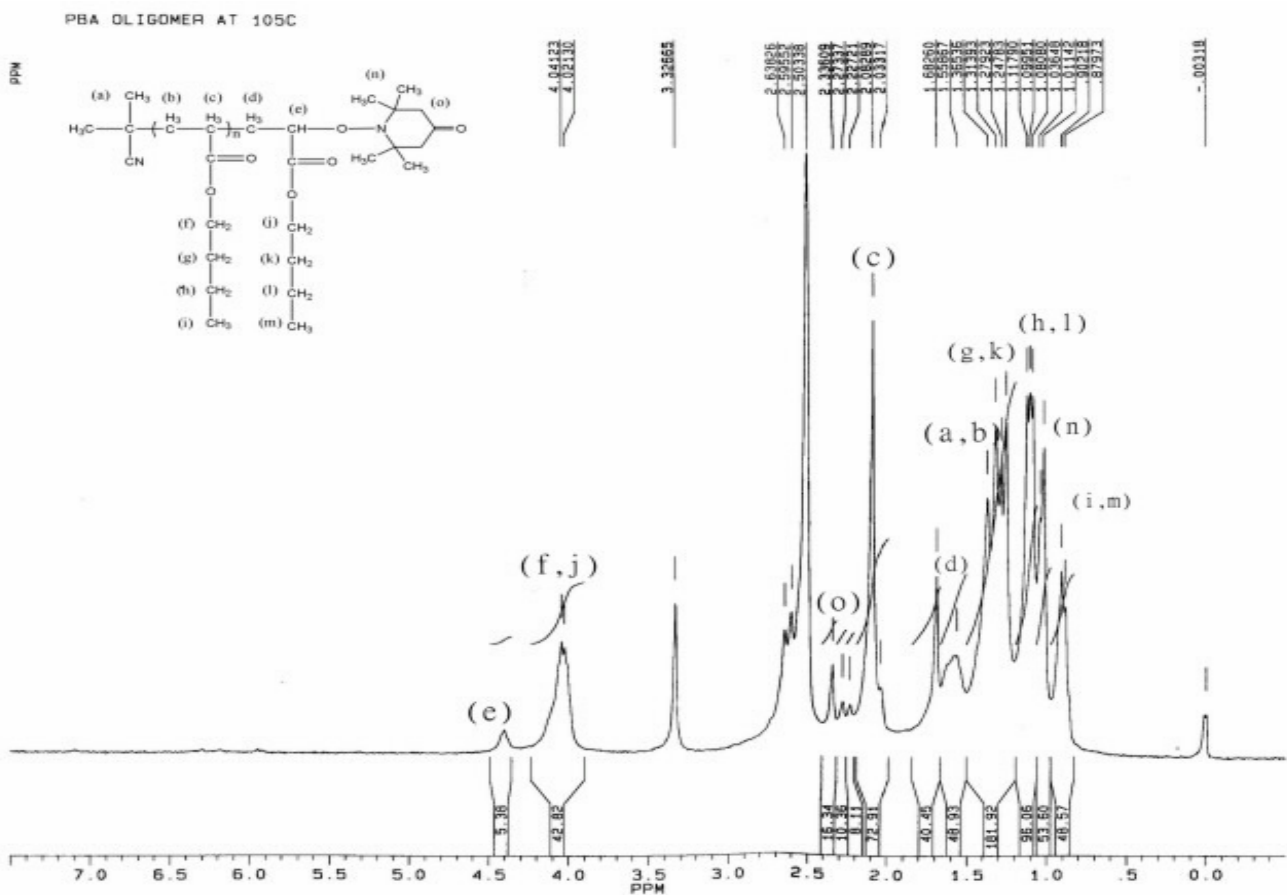


圖 2 在 95°C 時反應兩小時 PBA 寡聚物的 NMR 圖譜

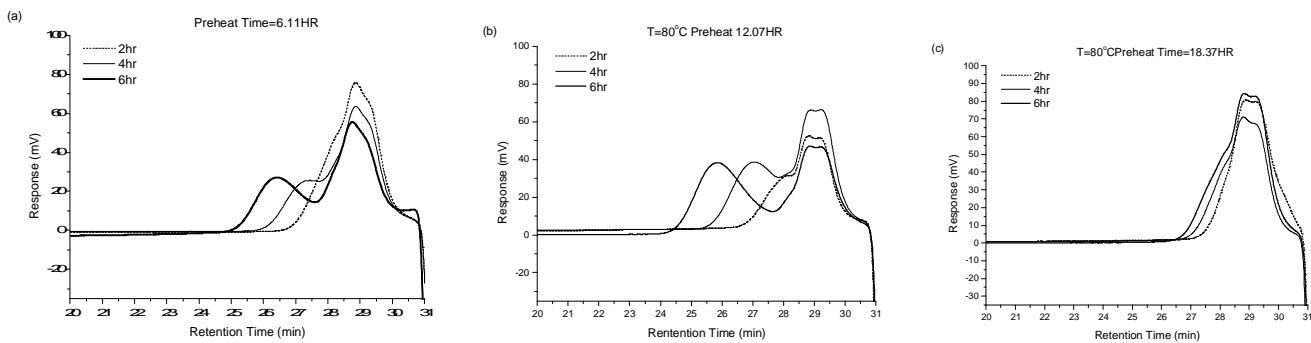


圖 3 在 80°C 下預熱(a)6.11hr, (b)12.07hr, (c)18.37hr 再升溫至 147°C 反應所得之 GPC 圖

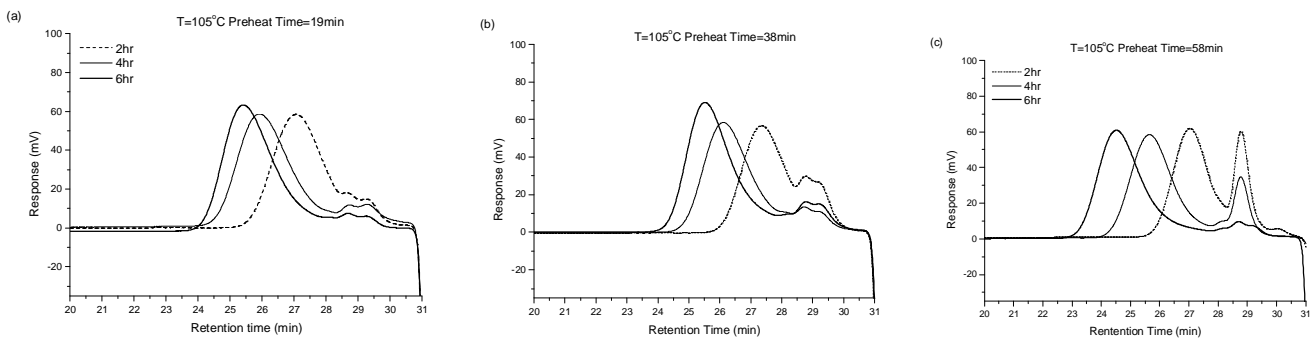
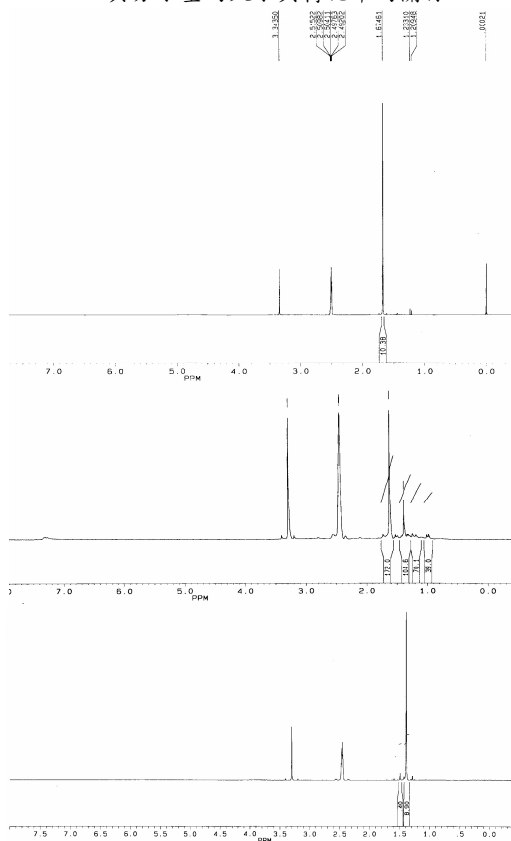


圖 4 在 105°C 下預熱(a)19min, (b)38min, (c)58min 再升溫至 147°C 反應所得之 GPC 圖

Pre. Time	Reaction Time(hr)	Mw	Mn	PDI	Conv. (%)
0	2	1686	1552	1.08	2.0
	4	1733	1593	1.08	2.8
	6	1769	1622	1.09	3.4
1	2	1920	1762	1.09	2.6
	4	2440	2212	1.10	3.6
	6	2933	2642	1.11	3.7
2	2	1523	1428	1.07	1.9
	4	3610	3176	1.14	4.0
	6	6538	5506	1.19	6.0
3	2	890	837	1.06	0.9
	4	925	846	1.09	1.0
	6	932	820	1.14	1.2

表 1 預熱溫度為 95°C，在不同預熱時間下，反應溫度為 147°C，PBA 隨時間的變化，其分子量大小與轉化率的關係

Pure AIBN



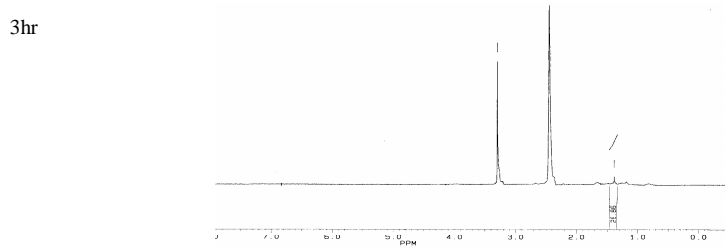


圖 5 純 AIBN 及 95°C 下將 AIBN 在甲苯中預熱 1、2、3hr 殘餘物之 300MHz ¹H-NMR 圖譜

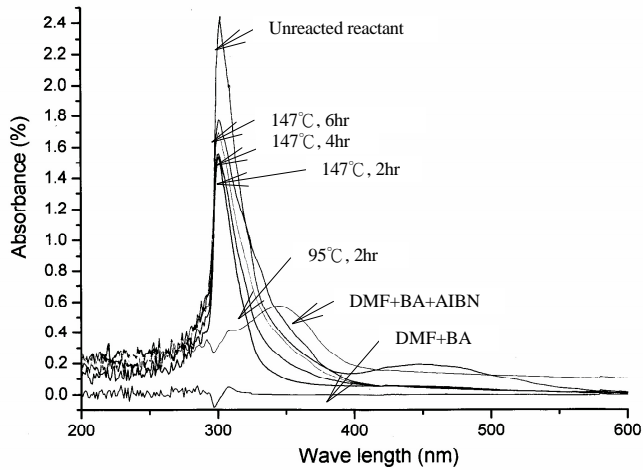


圖 6 在不同時間反應時間取樣之 UV 圖

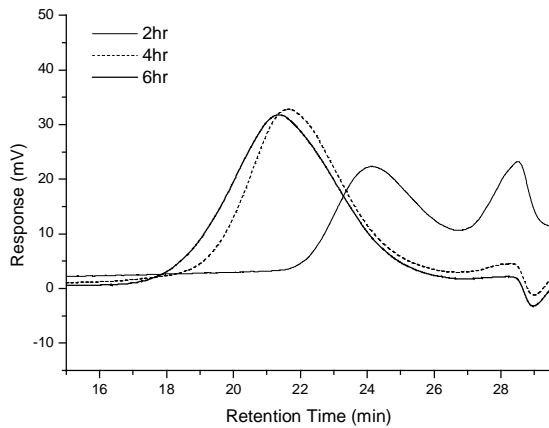


圖 7 預熱溫度為 95°C，預熱十分鐘後，在 147°C 再添加 0.02M 的有機酸後反應 2, 4, 6 小時的 GPC 圖

Reaction Time(hr)	Mw	Mn	PDI	Conv.(%)
2	11447	8460	1.35	2.5
4	55991	27766	2.02	21.9
6	77268	31096	2.48	63.0

表 2. 預熱溫度為 95°C，預熱十分鐘後，在 147°C 再添加 0.02M 的有機酸後反應 2, 4, 6 小時 PBA 分子量特性與轉化率隨時間的變化關係

No	T/A	Time(hr)	Mw	Mn	PDI	Conv.(%)
a	1.5	2	1581	1477	1.07	2.5

		4	1797	1659	1.08	2.6
		6	1894	1743	1.09	2.6
b	1.4	2	4168	3130	1.33	7.1
		4	4633	3630	1.28	8.8
		6	4802	3817	1.26	13.4
c	1.3	2	48214	9932	4.85*	25.5
		4	39074	9428	4.14*	27.8
		6	41694	10360	4.02*	28.3

表 3. 不同穩定自由基與起始劑濃度比，預熱溫度為 95°C，預熱 2 小時，在 147°C 反應後，PBA 的分子量及其分佈

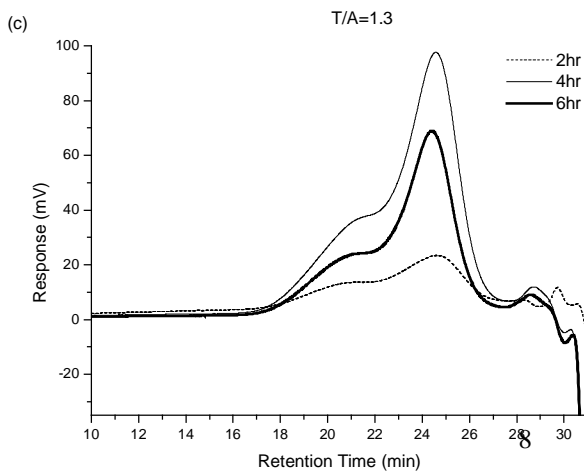
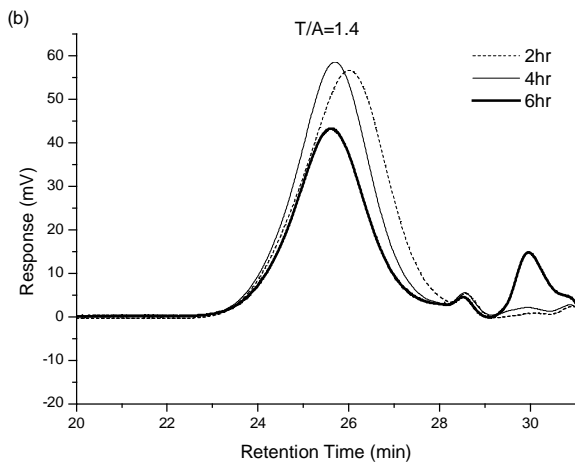
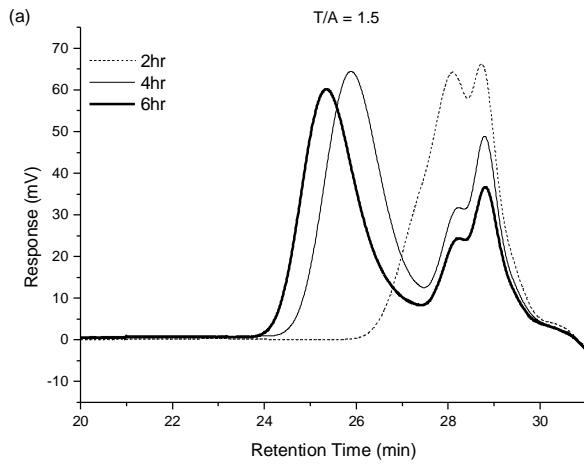


圖 8 改變 4-oxo-TEMPO/AIBN 的比值，預熱溫度為 95°C，預熱 2 小時，在 147°C 反應 2,4,6 小時後的 GPC 圖
(a) T/A=1.5, (b) T/A=1.4, (c) T/A=1.3

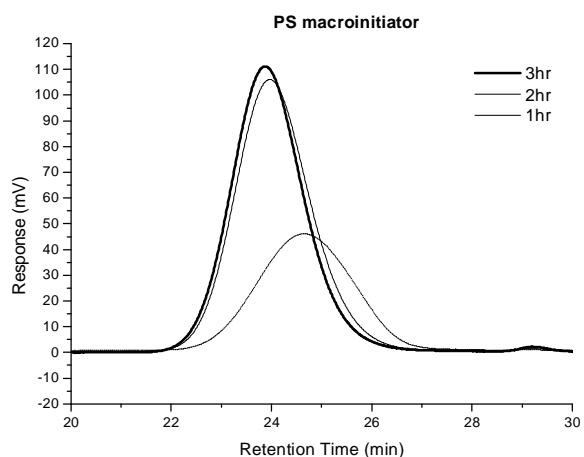


圖 10 以 AIBN 為起始劑 4-oxo-TEMPO 為穩定自由基 95°C 預熱 1hr, 125°C 反應 1, 2, 3hr 聚合苯乙烯之 GPC 圖譜

No	MW of PS	T/MI	Time(min)	Mw	Mn	PDI	Conv.(%)
a	7900	1.3	10	7960	6050	1.32	2.2
			30	8000	6150	1.30	2.4
			120	8450	6650	1.27	4.4
b	7900	1.6	120	7940	6150	1.29	1.3
			240	8180	6370	1.29	2.4
			360	8420	6540	1.29	3.4

表四 以分子量為 7900 之活性 PS 為巨起始劑並添加不同比例之 4-oxo-TEMPO 聚合聚苯乙烯-b-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物

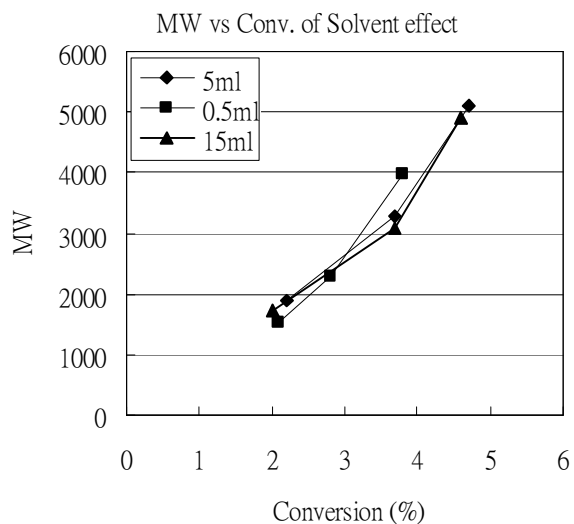


圖 9 改變 DMF 的含量，預熱溫度為 95°C，預熱 2 小時，在 147°C 反應 2,4,6 小時後的 GPC 圖反應 2,4,6 小時的分子量對轉化率做圖

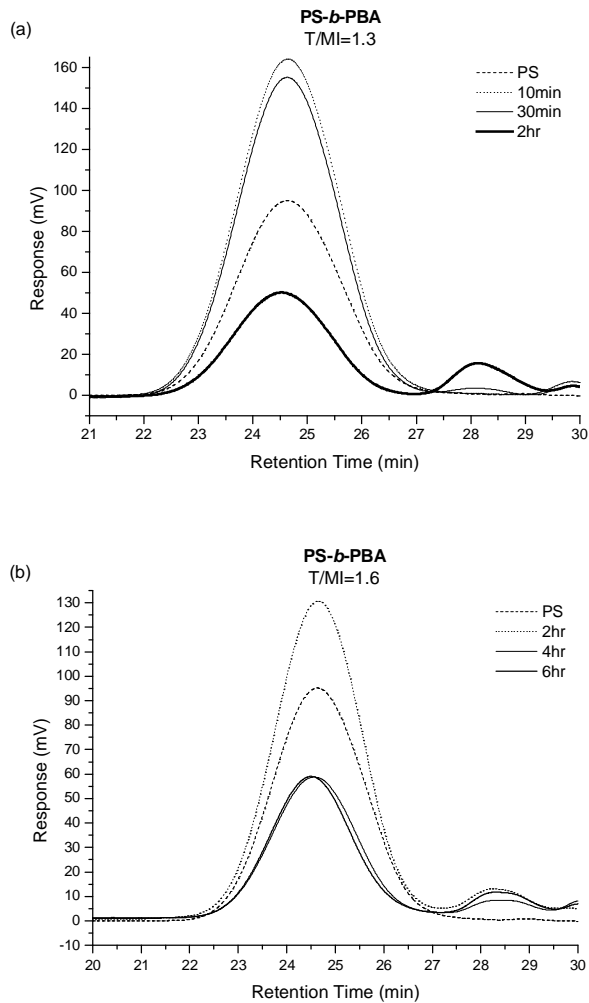


圖 11 以分子量為 7900 之 PS 為巨起始劑額

外添加不同比例之 4-oxo-TEMPO 在 147°C 下合成聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物

No	MW of PS	T/Ml	Time(min)	Mw	Mn	PDI	Conv.(%)
a	7900	1.5	10	8450	6170	1.26	1.1
			20	8540	6870	1.24	1.3
			30	8460	7020	1.23	1.5
b	11200	1.5	10	11320	9290	1.22	1.6
			30	12270	10130	1.21	1.9
			120	12440	10300	1.21	2.0

表 5 以不同鏈長之活性聚苯乙烯為巨起始劑並個別額外添加 0.001M 之 4-oxo-TEMPO 在 147°C 下聚合聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物

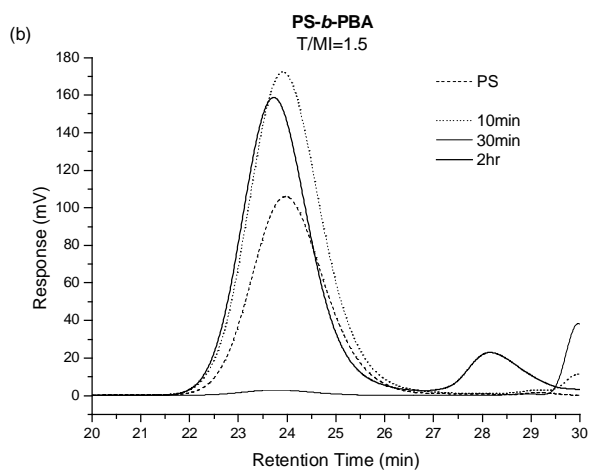
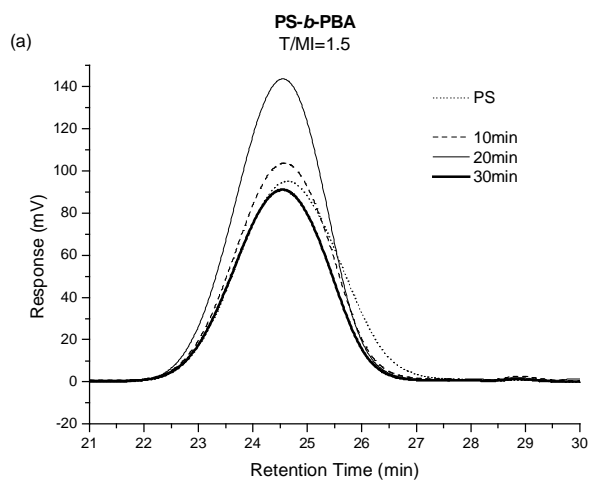


圖 12 以不同鏈長之活性聚苯乙烯為巨起始劑並添加比例相同之 4-oxo-TEMPO 聚合聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物之 GPC 圖(a)Mw of PS=7900 (b)Mw of PS=11200

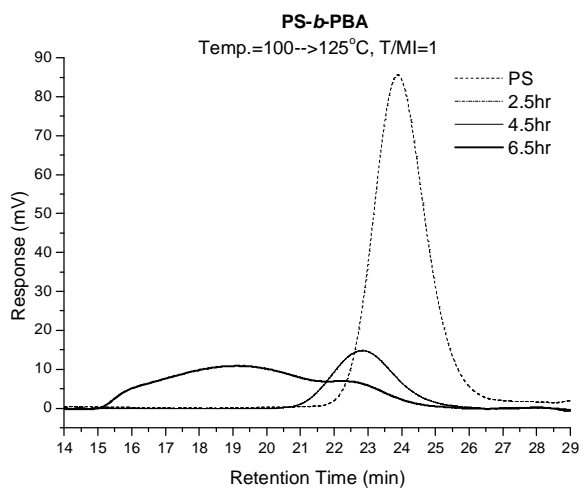


圖 13 以活性聚苯乙烯為巨起始劑在 100°C 預熱半小時再升高溫度至 125°C 聚合聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物之 GPC 圖

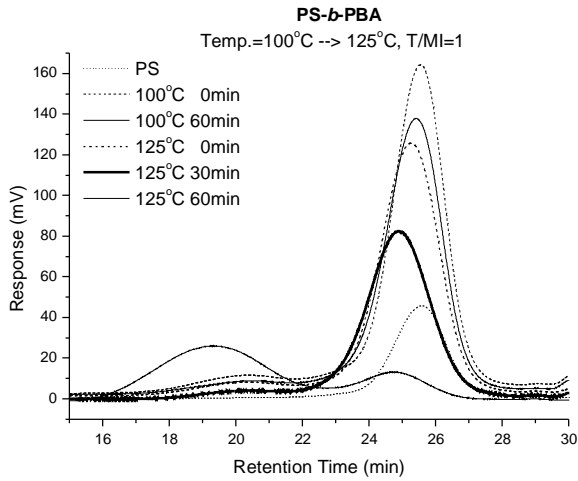


圖 14 以活性聚苯乙烯為巨起始劑在 100°C 預熱一小時再升高溫度至 125°C 聚合聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物之 GPC 圖

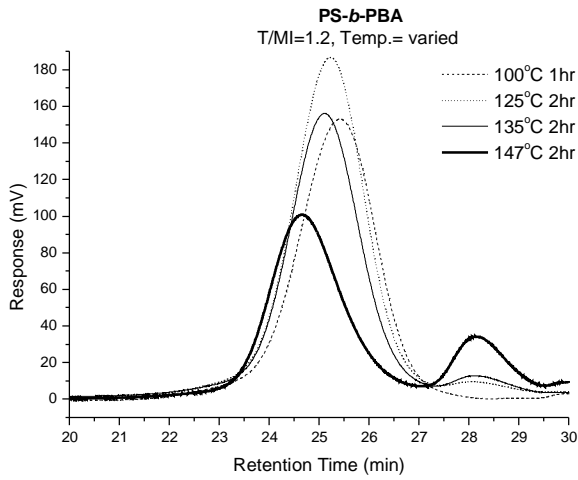


圖 15 以活性聚苯乙烯為巨起始劑在 100°C 預熱一小時再升高溫度至 125°C、135°C、147°C 各維持兩小時聚合聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物之 GPC 圖

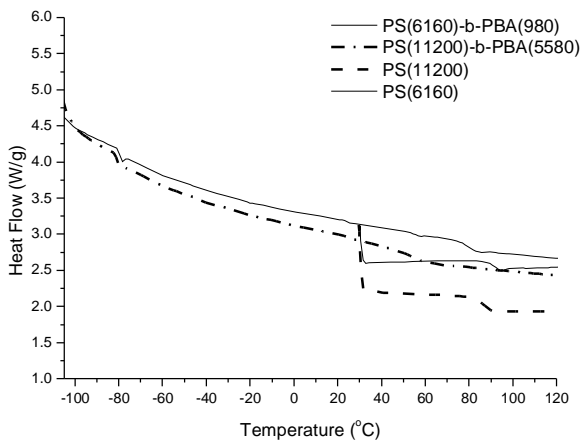


圖 16 以 $M_w=6160$ 及 11200 的活性聚苯乙烯為巨起始劑聚合聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸丁酯團聯共聚物之 DSC 圖(括弧內為分子量)

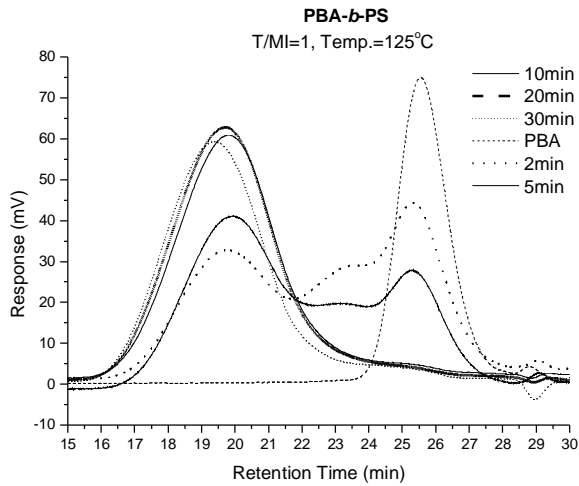


圖 17 以活性聚丙烯酸丁酯為巨起始劑在 125°C 下反應聚合聚丙烯酸丁酯-*b*-聚苯乙烯團聯共聚物之 GPC 圖

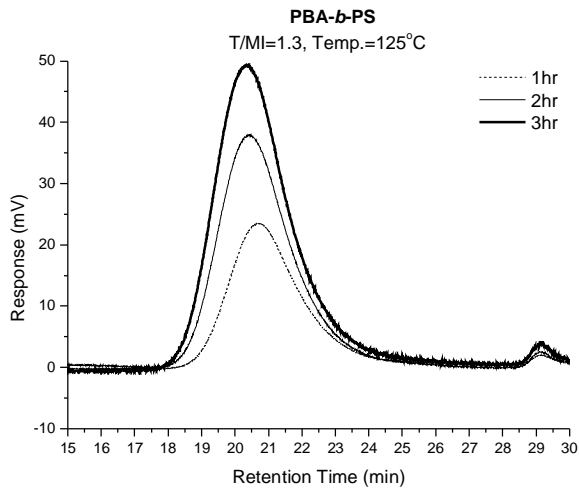


圖 18 以活性聚丙烯酸丁酯為巨起始劑額外添加 0.006M 之 4-oxo-TEMPO 在 125°C 下反應聚合聚丙烯酸丁酯-*b*-聚苯乙烯團聯共聚物之 GPC 圖

No	MW of PBA	T/MI	Time(min)	Mw	Mn	PDI	Conv.(%)	
圖 17	4340	1	A	2	-	-	*	2.4
				5	-	-	*	3.6
			B	10	200015	98960	1.97	-
				20	213350	99876	2.02	-
				30	244200	123700	2.14	-
圖 18	4340	1.3	60	88830	47240	1.88	20.2	
			120	104950	57390	1.82	36.7	
			180	119700	56790	1.95	44.3	

*表示有兩個 peaks 故不取 PDI

表 6 有無添加 4-oxo-TEMPO 對於聚合聚丙烯酸丁酯-*b*-聚苯乙烯團聯共聚物之影響之分子量及其分佈

A 組為 PBA 濃度為 0.002M， B 組為 PBA 濃度為 0.001M

五、結論

以上我們利用兩段式升溫法成功地合成聚分散度相當小(1.08~1.18)的活性聚丙烯酸丁酯，若能控制反應時間、溫度及穩定自由基與起始劑間的濃度比，即能有效的控制聚丙烯酸丁酯的分子量及轉化率，若在預熱過後再添加有機酸亦較能有效的增進反應速率。

在團聯共聚物方面，亦成功的合成聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸丁酯之團聯共聚物，反應的操作條件須先在 100 °C 下預熱，在逐步提升溫度反應，DSC 之分析中可看出 PS 的 T_g 明顯的下降。加以 GPC 圖可證明活性 PS-*b*-PBA 的合成。

在聚合聚丙烯酸丁酯-*b*-聚苯乙烯之團聯共聚物方面亦成功的合成，反應需設定在 125 °C，並須添加額外的 4-oxo-TEMPO，方能穩定的反應。

六、參考文獻

1. M. Schneider and R. Mulhaupt, *Polym. Bull.*, 32, 545 (1994)
2. H. Fukui, M. Sawamoto and T. Higashimura, *Macromolecules*, 26, 7315 (1993)
3. A. D. Jenkins, D. Maxfield, C. G. dos Santos, D. R. M. Stejskal and P. Kratochvil, *Macromolecules*, 13, 61 (1992)
4. Tsuyoshi Ando *et al.*, *Macromolecules*, 29, 1070 (1996)
5. T.C. Chung. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 705 (1996)
6. George. K *et al.*, *Macromolecules*, 26, 2987 (1993)
7. Takeshi Fukuda *et al.*, *Macromolecules*, 29, 3050 (1996)
8. Craig J. Hawker *et al.*, *Macromolecules*, 29, 2686 (1996)
9. 陳俊錚, 碩士論文 (2002)
10. George K. *et al.*, *Macromolecules*, 29, 8992 (1996)
11. 黎佩玲, 碩士論文 (2001)
12. Didier Benoit *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5929 (2000)
13. C. J. Hawker *et al.*, *Chem. Rev.*, 101, 3661 (2001)

