

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

利用活性自由基聚合法合成具官能基團連共聚物之研究

(3/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2216-E-002-009-

執行期間：92年08月01日至93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

計畫參與人員：郭國輝

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 11 月 2 日

# 計畫題目：利用活性自由基聚合法合成具官能基之團聯共聚物之研究(3/3)

計畫編號：NSC 92-2216-E-002-002

主持人：邱文英

執行機關：國立台灣大學 執行期限：92/08/01~93/07/31

## 一、摘要

本實驗主要目的是合成具有官能基之活性團聯共聚物。首先，藉由穩定自由基：TEMPO、4-oxo-TEMPO，以及起始劑：BPO、AIBN，穩定自由基與起始劑的比值是 1.2~1.4，先在 95°C 先預熱使起始劑完全分解，之後再提高溫度到 130°C 進行 styrene 的聚合反應，合成聚苯乙烯的巨起始劑，PDI 在 1.2 左右。

之後利用聚苯乙烯巨起始劑來聚合第二種不同的壓克力單體，例如 BA、tBA、GMA，在高溫下進行第二段的聚合反應，合成團聯共聚物。探討巨起始劑的大小、濃度、不同種類的巨起始劑、反應時間、反應溫度對反應的影響，並發現添加少量的極性溶劑 DMF 可以提高反應速率。合成出 PS-b-PBA、PS-b-PtBA、PS-b-PGMA 等團聯共聚物，第二段壓克力的分子量成長可以超過一萬，其分子量分佈為 1.2~1.4，並將 PS-b-PtBA 水解成 PS-b-PAA 兩性團聯共聚物。並利用 DSC、NMR、IR、TGA 等來鑑定團聯共聚物。

此外我們針對團聯共聚物 PS-b-PtBA 之合成的反應動力探討，討論其反應機構。最後，我們利用 AFM 來觀察團聯共聚物之微相結構。

關鍵詞：穩定自由基、團聯共聚物、聚苯乙烯、聚丙稀酸丁酯、聚新丙稀酸丁酯、聚丙稀酸、聚甲基丙稀酸脫水甘油酯、活性聚合法。反應動力、微相結構

## 二、簡介

最近有不少研究是利用此穩定自由基聚合物來合成二段及三段式之團聯共聚物。傳統之團聯共聚物是利用陰離子聚合法，而一般之離子聚合反應之條件非常嚴苛，容易產生鏈轉移與終結反應，而且對單體具有選擇性，第二段單體之電子親和力須比第一段大或者相當，才可形成團聯共聚物。而一般穩定自由基之定義是所有的鏈不具終結反應與鏈轉移，可合成分子量分佈狹窄的聚合物，並可在第二階段反應中加入不同之單體，合成團聯共聚物、末端具有特殊官能基與多支鏈之聚合物。此方法合成之活性自由基聚合物在室溫下相當安定，易於保存，當將此聚合物加熱時，其末端之氮氧自由基可逆反應，讓不同之單體接上<sup>(1)</sup>。

一般使用的穩定自由基為 TEMPO，利用 TEMPO 系列之氮氧自由基對 styrene 系列的單體聚合非常的容易，但是對於壓克力系列的單體聚合極為困難，文獻上大部分都是利用新合成的氮氧自由基來進行壓克力系列的單體聚合<sup>(2)</sup>。本實驗是利用 TEMPO 或是 4-oxo-TEMPO 為氮氧自由基，BPO 或是 AIBN 之起始劑來聚合苯乙烯形成聚苯乙烯的巨起始劑，之後利用此巨起始劑在高溫下來聚合不同的壓克力單體，例如 BA、tBA、GMA 合成出具官能基之團聯共聚物，形成軟硬段不同、親水疏水鏈段、含特殊官能基團聯共聚物。並探討其反應動力研究以及團聯共聚物的微相型態。

## 三、實驗

### 3-1 實驗藥品：

丙烯酸丁酯(Butyl acrylate) (BA)，新丙稀酸丁酯 (tert-Butyl acrylate) (tBA)，甲基丙稀酸脫水甘油酯 (Glycidyl methacrylate)(GMA)，苯乙烯 (Styrene)，所有的單體都有經過減壓蒸餾除去抑制劑。2,2'-偶氮雙 2-氰化異丁基 (2,2'-Azobisisobutyronitrile) (AIBN)，苯甲醯過氧化物

(Benzoyl peroxide)，2,2,6,6-四甲基-4-嘓啶氮氧自由基 (TEMPO)，4-氧-2, 2, 6, 6-四甲基-4-嘓啶氮氧自由基 (4-oxo-TEMPO)，甲醇 (Methanol)，四氫呋喃 (Tetrahydrofuran, THF)，DMF。

### 3-2 PS<sub>Oxo</sub>之製備<sup>(3)</sup>

將 4-oxo-TEMPO、AIBN 以及 Styrene 加入反應器中，使 4-oxo-TEMPO 的濃度為 0.028M、AIBN 濃度為 0.02M，放入磁石攪拌，並通以氮氣以提供惰性環境。首先在 95°C 下預熱 1 小時以形成巨起始劑，再將反應溫度提高到 130°C，反應不同的時間合成不同分子量的 PS<sub>Oxo</sub>。反應結束，將高分子溶液滴入 THF 稀釋，再將此高分子溶液滴入甲醇中，會有白色固體析出，將產物離心取沈澱物，並重複加甲醇離心清洗以除去單體。最後將產物以 50°C 真空烘乾，得到 PS<sub>Oxo</sub>。

### 3-3 PS<sub>Oxo</sub>-b-PBA 之製備<sup>(4)</sup>

取適量的 PS<sub>Oxo</sub> 的巨起始劑、BA 加入反應器中，先以氮氣 Purge 15 分鐘再將反應器完全密封，添加 4-oxo-TEMPO 以抑制熱起始反應。反應溫度為 165°C。反應結束，滴入甲醇離心取沈澱物，重複數次，最後將產物 50°C 真空烘乾，得到 PS<sub>Oxo</sub>-b-PBA。

### 3-4 PS<sub>Oxo</sub>-b-PtBA 之製備

取適量的 PS<sub>Oxo</sub> 的巨起始劑、tBA 加入反應器中，先以氮氣 Purge 15 分鐘再將反應器完全密封，因為極性溶劑可以增加反應速率，所以添加少量的 DMF。反應溫度為 135°C。反應結束，滴入甲醇/水的混合溶液，離心取沈澱物，重複數次，最後將產物 50°C 真空烘乾，得到 PS<sub>Oxo</sub>-b-PtBA。

### 3-5 PS<sub>Oxo</sub>-b-PAA 之製備

取 0.5g 的 PS-b-PtBA，首先，加入 15ml 的醋酸中，利用超音波震盪，使 PS-b-PtBA 完全溶解在醋酸中，之後加入鹽酸 0.5ml，再用超音波震盪數次，使得 PS-b-PtBA 分散均勻，再加入鹽酸 0.5ml，也是再用超音波震盪，之後再加入 6ml 的水，以利於水解反應進行，室溫下攪拌一天。之後用減壓濃縮機將鹽酸和醋酸水溶液抽掉，將殘留的溶液裝入透析膜，放入去離子水以除去殘留的醋酸以及鹽酸，之後 50°C 烘乾，得到乾燥的 PS<sub>Oxo</sub>-b-PAA。

### 3-6 PS<sub>Oxo</sub>-b-PGMA 之製備

取 PS 巨起始劑、GMA 加入反應器中，先以氮氣 Purge 15 分鐘再將反應器完全密封，反應溫度為 170°C，反應結束，滴入甲醇，離心取沈澱物，50°C 真空烘乾，得到 PS<sub>Oxo</sub>-b-PGMA。

### 3-7 PS<sub>Oxo</sub>-b-PAA 之表面型態<sup>(5)</sup>

將 PS-b-PAA 溶到 THF 中，濃度為 20mg/ml，並利用超音波震盪加速高分子溶解，將少量溶液滴到 wafer 上，利用 spin coator 1600rpm 持續一分鐘。形成高分子薄膜。

將高分子薄膜放入真空烘箱在 130°C 下真空三天，再將高分子薄膜用 CF<sub>4</sub> etching 20 秒，將表層高分子去除，最後用 AFM 觀察高分子薄膜的型態。

## 四、結果與討論

### 4-1 合成活性聚苯乙烯巨起始劑

在合成活性聚苯乙烯採用 4-oxo-TEMPO 為穩定自由基，穩定自由基與起始劑的比值必須大於 1 才行，若小於 1 的話，反而進行傳統自由基聚合反應。AIBN 為起始劑，因為 AIBN 的分

解速率比較快，故在 95°C 下預熱 1 小時，而 BPO 分解速率比較慢，所以必須預熱 3.5 小時。之後再升溫到 130°C 下進行聚合反應。表 4.1 為實驗結果。圖 4.1 為不同反應時間下 PS 的 GPC 圖。圖 4.2 為 PS<sub>OxO</sub>(Mw/Mn=14500/11700 PDI=1.24)之 NMR 圖譜。都可以看到 PS 的特性峰。也可以看到 4-oxo-TEMPO 以及 AIBN 的特性峰，表示為 PS 活性高分子。

#### 4-2 PS<sub>OxO</sub>-b-PBA 團聯共聚物的製備

##### 額外添加不同濃度的 4-oxo-TEMPO 的效應

PS 巨起始劑的濃度為 0.009M，添加不同濃度的 4-oxo-TEMPO(0.0004M~0)，反應溫度為 165°C，反應時間為 1 小時。表 4.2 為實驗結果，圖 4.3 為不同 4-oxo-TEMPO 濃度影響對於 PS<sub>OxO</sub>-b-PBA 的 GPC 圖。當 4-oxo-TEMPO 的添加量越多的話，分子量成長越慢，也就是說 4-oxo-TEMPO 越多的話，可分解出來的自由基就越少，導致抑制高分子的成長。但是如果完全不加 4-oxo-TEMPO，PBA 成長的非常的快，但是 PDI 也僅有 1.32。

##### NMR 分析：

圖 4.4 為 PS<sub>OxO</sub>-b-PBA 之 NMR 圖譜，PS 以及 PBA 的分子量分別為 11800、12200。7 以及 6.5ppm 左右為 styrene 上苯環的 5 個氫，面積=(152.9+111.4)÷5=52.86，4ppm 左右的位置為 butyl acrylate 上 6 上面的兩個氫，面積=97.2÷2=48.6，styrene:butyl acrylate=52.86:48.6=1:0.92，由 GPC 計算為 11800:12200=1:1.03。兩者相差不多。

#### 4-3 PS<sub>OxO</sub>-b-PtBA 團聯共聚物的製備

##### 反應時間的影響

在添加 DMF 的情況下，可以發現轉化率隨著時間增加，而分子量的成長與轉化率呈線性關係。表 4.3 為實驗結果，圖 4.5 為不同反應時間下，PS-b-PtBA 的 GPC 圖形。圖 4.6 為分子量成長與轉化率的關係圖，為線性關係。但是發現反應時間再拉更長，反應溶液的顏色也漸漸變淡橘色，分子量的成長越來越緩慢，這可能是因為穩定自由基越來越多，而成長自由基則相對的減少所導致的。

##### NMR 分析：

圖 4.7 為 PS<sub>OxO</sub>-b-PtBA 圖譜，PS 以及 PtBA 的分子量分別為 14500、15300，7 以及 6.5ppm 左右為 styrene 上苯環的 5 個氫，面積=(17.37+9.53)÷5=5.38。2.23ppm 左右的位置為 tert-butyl acrylate 上 5 上面的一個氫，面積=7.33。styrene:butyl acrylate=5.38:7.33=1:1.36，由 GPC 計算為 14500:15300=1:1.1，兩者相差不多。

#### 4-4 PS<sub>OxO</sub>-b-PtBA 水解成 PS<sub>OxO</sub>-b-PAA

利用醋酸與鹽酸的混和水溶液可以成功的將 PS<sub>OxO</sub>-b-PtBA 水解成 PS<sub>OxO</sub>-b-PAA，藉以由 IR，TGA，DSC 之分析，可以得知酯基水解成酸基。

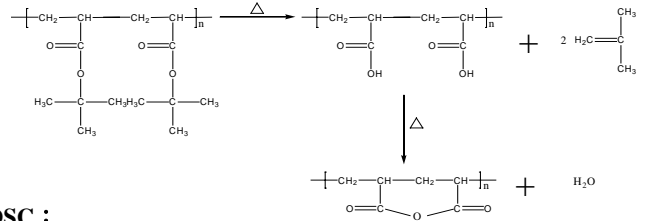
##### IR:

如圖 4.8，PS<sub>OxO</sub>-b-PtBA 在 1392 以及 1367(cm<sup>-1</sup>)為酯基上 -CH<sub>3</sub> 拉伸震動之吸收，但是在完全水解成 PS<sub>OxO</sub>-b-PAA 後，此吸收峰消失，而且在 2800~3800(cm<sup>-1</sup>)出現酸基的 OH 之寬吸收峰，代表酯基水解成酸基。

##### TGA :

如圖 4.9，由 TGA 可以發現，PS<sub>OxO</sub>-b-PtBA 與 PS<sub>OxO</sub>-b-PAA 的裂解溫度約為 275°C，這是因為酯基在此溫度下，有兩步驟的裂解，裂解示意圖如下：(1)酯基被裂解成酸基、(2)相鄰的兩個酸基脫水變成酸酐。由 TGA 可以發現 PS-b-PtBA 在 300°C 的重量損失比 PS-b-PAA 大的多，因為 PS-b-PtBA 的酯基經過

兩步驟的裂解變成酸酐，而 PS-b-PAA 在此一溫度下，相鄰的兩個酸基失去水變成酸酐，故重量損失比較少。



##### DSC :

文獻上查得 PtBA 的 Tg 約在 48°C 左右，PAA 的 Tg 大約在 106°C，圖 4.10 為 DSC 圖形，可以得知原本 PS<sub>OxO</sub>-b-PtBA 之兩個 Tg 分別為 96.31°C 以及 47.77°C，而水解後成為 PS<sub>OxO</sub>-b-PAA 之 Tg 為 101.84°C，表示 PS<sub>OxO</sub>-b-PtBA 水解成 PS<sub>OxO</sub>-b-PAA。

#### 4-5 PS<sub>OxO</sub>-b-PGMA 之合成

此反應溫度為 170°C，反應過程中，發現溶液變成橘紅色，表示有許多的 free 的穩定自由基產。改變的變因有：不同巨起始劑的濃度以及不同的反應時間。表 4.4 為 PS<sub>OxO</sub> 巨起始劑濃度為 0.009M 的實驗結果，圖 4.11 為 PS<sub>OxO</sub> 濃度為 0.009M，合成出 PS<sub>OxO</sub>-b-PGMA 的 GPC 圖形，表 4.5 為 PS<sub>OxO</sub> 巨起始劑濃度為 0.018M 的實驗結果，圖 4.12 為 PS<sub>OxO</sub> 濃度為 0.018M，合成出 PS<sub>OxO</sub>-b-PGMA 的 GPC 圖形。

由實驗結果可以發現，當 PS 巨起始劑的濃度越高的話，分子量成長比較少，但是轉化率比較高，這是因為在同一時間內成長的自由基比較多，轉化率會比較高，但相對的分子量成長會變小。而且反應時間在半小時以後，分子量成長就漸漸的趨於平緩，這是因為有許多的高分子鏈段死去，而產生過多的穩定自由基，相對的正在成長的自由基就會變少。實驗上觀察發現，溶液變成橘色，表示產生過多穩定自由基會抑制分子量的成長，使得高分子的成長趨於緩慢。

##### NMR 分析：

圖 4.13 為 PS<sub>OxO</sub>-b-PGMA 圖譜，PS 以及 PGMA 的分子量分別為 17000、10700，7.0 與 6.5ppm 左右為 styrene 上苯環的 5 個氫，面積=(4.115+2.619)÷5=1.3468，4.3 以及 3.8ppm 左右為 GMA 上 6、7 的位置的 2 個氫，面積=(0.877+0.893)÷2=0.855，Styrene:GMA=1.3468:0.855=1.575:1，由 GPC 計算:Styrene:GMA=17000:10700=1.588:1，兩者相差不多。

##### DSC 分析：

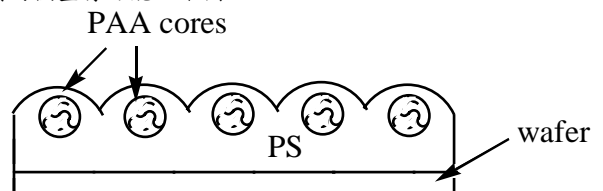
文獻上查得 PS 以及 PGMA 的 Tg 分別為 100°C 以及 70°C 左右，圖 4.14 為 DSC 圖形，可以得到兩個 Tg 分別為 102.1°C 以及 72.35°C，符合文獻值。符合團聯共聚物有兩個 Tg。

##### IR 分析：

圖 4.15 為 IR 圖譜，可以發現在 1257.5 以及 907 皆有環氧基的特性峰，表示環氧基的存在。

#### 4-6 PS<sub>OxO</sub>-b-PAA 之表面型態

圖 4.16 為 PS-b-PAA，PS 以及 PAA 的分子量分別為 14600、2400，PDI=1.195 之 AFM 圖形，其中 PAA 佔的比例為 15%，理論上為球狀結構。可以觀察到有許多的圓球，每一個小圓球大小大約是 20nm，最大的球大約有 40nm 左右，這有可能是因為部分的高分子鏈段聚集的比較嚴重所導致的。推論的高分子排列的模型有可能如下圖：



## 五、反應動力探討

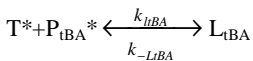
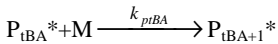
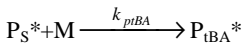
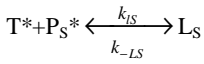
### 合成 PS<sub>OXO</sub>-b-PtBA

#### 添加不同 DMF 濃度的影響

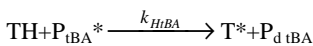
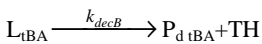
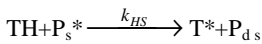
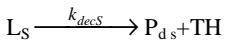
根據實驗，進行模擬，取 PS<sub>OXO</sub> 巨起始劑，並添加不同濃度的 DMF 以提高反應速率，反應溫度為 135°C。

#### 反應方程式：

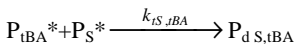
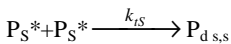
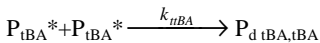
Propagation and reversible reaction：



side reaction：



termination：



其中：

$L_S$  表示末端為 styrene 的活性高分子

$T^*$  表示為 4-oxo-TEMPO

$P_S^*$  表示末端為 styrene 的自由基

$M$  表示單體 tert butyl acrylate

$P_{tBA}^*$  表示末端為 tert butyl acrylate 的自由基

$L_{tBA}$  表示末端為 tert butyl acrylate 的活性高分子

$TH$  表示 4-oxo- hydroxyl TEMPO

$P_{dS}$  表示  $L_S$  裂解產生  $P_{dS}$  以及 4-oxo- hydroxyl TEMPO 消耗  $P_S^*$  產生  $P_{dS}$  的死去高分子。

$P_{d tBA}$  表示  $L_{tBA}$  裂解產生  $P_{d tBA}$  以及 4-oxo- hydroxyl TEMPO 消耗  $P_{tBA}^*$  產生  $P_{d tBA}$  的死去高分子。

$P_{d tBA, tBA}$  表示  $P_{tBA}^*$  與  $P_{tBA}^*$  結合產生的死去高分子

$P_{d, S, S}$  表示  $P_S^*$  與  $P_S^*$  結合產生的死去高分子

$P_{d, S, tBA}$  表示  $P_{tBA}^*$  與  $P_S^*$  結合產生的死去高分子

#### 反應速率常數

$k_{pS}$  表示 propagation rate constant for styrene

$k_{ptBA}$  表示 propagation rate constant for tert butyl acrylate

$k_{LS}$  表示 4-oxo-TEMPO 抓住  $P_S^*$  的速率常數

$k_{-LS}$  表示  $L$  變成  $T^*$  與  $P_S^*$  的速率常數

$k_{L_tBA}$  表示 4-oxo-TEMPO 抓住  $P_{tBA}^*$  的速率常數

$k_{-L_tBA}$  表示  $L_{tBA}$  變成  $T^*$  與  $P_{tBA}^*$  的速率常數

$k_{dec S}$  表示  $L_S$  裂解成  $TH$  與  $P_{dS}$  的速率常數

$k_{dec tBA}$  表示  $L_{tBA}$  裂解成  $TH$  與  $P_{d tBA}$  的速率常數

$k_{HS}$  表示  $TH$  與  $P_S^*$  反應之速率常數

$k_{H tBA}$  表示  $TH$  與  $P_{tBA}^*$  反應之速率常數

$k_{t, S, S}$  表示  $P_S^*$  與  $P_S^*$  之 termination rate constant

$k_{t, tBA, tBA}$  表示  $P_{tBA}^*$  與  $P_{tBA}^*$  之 termination rate constant

$k_{t, S, tBA}$  表示  $P_S^*$  與  $P_{tBA}^*$  之 termination rate constant

反應溫度為 135°C，速率常數分別為：

$$k_{LS} = 7.86 \times 10^7 \quad [1]$$

$$k_{-LS} = 2.5 \times 10^{-3} \times \alpha \quad \text{因為添加 DMF 使得 } k_{-LS} \text{ 增加為原來的 } \alpha \text{ 倍} \quad [1][5][*]$$

$$k_{ptBA} = 4.3 \times 10^4 \times \beta \quad \text{因為添加 DMF 使得 } k_{ptBA} \text{ 會增加為原來的 } \beta \text{ 倍} \quad [1]$$

$$k_{L_tBA} = 3.93 \times 10^9 \quad [*]$$

$$k_{-L_tBA} = 1.2 \times 10^{-4} \times \alpha \quad \text{因為添加 DMF 使得 } k_{-L_tBA} \text{ 會增加為原來的 } \alpha \text{ 倍} \quad [4][5][*]$$

$$k_{t, tBA, tBA} = 1.72 \times 10^8 \quad [1]$$

$$k_{t, S, S} = 1.16 \times 10^8 \quad [1]$$

$$k_{t, S, tBA} = 1.41 \times 10^8 = (k_{t, tBA, tBA} \times k_{t, S, S})^{1/2}$$

$$k_{pS} = 1494 \quad [1]$$

$$k_{dec S} = P \times k_{LS} \quad , P \text{ 為機率, 其值遠小於 } 1, P = 29 \exp\left[\frac{-29 \times 10^3}{RT}\right] \quad [2]$$

[2]

$$k_{HS} = 0.043 \times k_{pS} = 64 \quad [3]$$

$$k_{dec tBA} = P \times k_{-L_tBA} \quad , P \text{ 為機率, 其值遠小於 } 1, \text{故假設 } P = 7 \times 10^{-2} \quad [2]$$

$$k_{H tBA} = 0.043 \times k_{ptBA} = 1849 \quad [3]$$

其中 DMF 與  $\alpha$ 、 $\beta$  的關係如下表

	$\alpha$	$\beta$
DMF = 0	1	1
DMF = 4.5%	1.5	1.5
DMF = 9.0%	2	2

[1]Journal of Applied Polymer Science, Vol.86, 1630, 2002、  
[2]Macromolecules 1997, 30, 2503、[3]Macromolecules 1997, 30, 7651、  
[4]Macromolecules 2000, 33, 4403、[5]Journal of organic chemistry 2001, 66, 1146、[\*]自行粗略估計

#### 自行粗略估計部分：

對於合成 PS<sub>OXO</sub>-b-PtBA 的系統而言，文獻上有提到  $k_{L_tBA}$  約為  $1.2 \times 10^{-4}$ ，但是並沒有提到  $k_{L_tBA}$ ，且文獻上只有提到添加極性溶劑可以提高  $k_{L_tBA}$ ，並沒有提到本實驗所用的極性溶劑 DMF 對於反應速率的影響有多大，故必須自行估計  $k_{L_tBA}$ ，以及極性溶劑 DMF 對於反應速率增加的效應為何。

由 *Macromolecules* 2002 35 5801 這篇文獻導出下列方程式：

$$\ln\left(\frac{M_0}{M}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = \frac{2}{3} k_{ptBA} \left(\frac{K[P-X]_0}{3k_{t tBA, tBA}}\right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{2}{3}}$$

for  $R_i = [X^*]_0 = 0$

$R_i$ ：起使反應速率，例如起始劑或是單體的熱起始效應。

$[X^*]_0$ ：初始穩定自由基的濃度。

$[P-X]$ ：巨起始劑的濃度。

$K$ ：平衡常數 ( $= k_{-L_tBA} / k_{L_tBA}$ )

$M_0$ ：初始的單體濃度

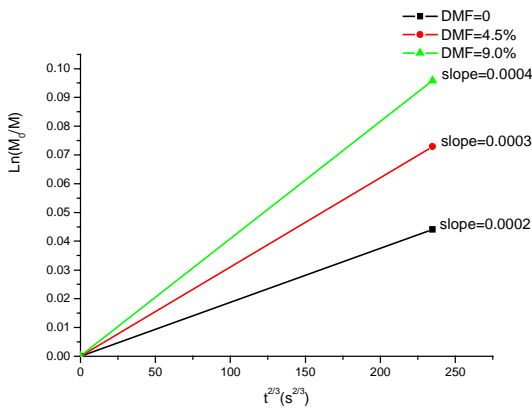
$X$ ：轉化率

合成 PS<sub>OXO</sub>-b-PtBA 的系統而言，因為 tBA 並無熱起始效應，以及一開始並無外加額外的 4-oxo-TEMPO，故符合上面的方程式。

$$\text{由 } \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \text{ 對 } t^{\frac{2}{3}} \text{ 做圖，求得斜率為 } \frac{2}{3} k_{PtBA} \left( \frac{K[P-X]_0}{3k_{tBA,tBA}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

因為此方程式並沒有探討副反應的影響，而反應時間越長，副反應的影響越大，故我們只取反應初期的數據來做估計，並探討 DMF 對反應的影響，由下列實驗數據，取最初始的實驗數據來做圖：(PS 巨起始劑分子量為 Mw/Mn=9870/7750)

反應時間(hr)	DMF=0	DMF=4.5%	DMF=9%
	轉化率%	轉化率%	轉化率%
1	4.31	7.03	9.14



在未添加 DMF 的情況下，Slope=0.0002，代入上式，已

$$\text{知反應速率常數：} k_{PtBA} = 4.3 \times 10^4, k_{tBA,tBA} = \frac{k_{PtBA}}{2.5 \times 10^{-4}} =$$

$$1.72 \times 10^8, k_{LBA} = 1.2 \times 10^{-4}$$

求得之  $k_{LBA} = 6 \times 10^9$ ，為了與實驗符合，我們自行假設為  $k_{LBA} = 3.93 \times 10^9$

在添加 DMF 的情況下：DMF=9%，Slope=0.0004，因為

$$\text{slope} = \frac{2}{3} k_{PtBA} \left( \frac{K[P-X]_0}{3k_{tBA,tBA}} \right)^{\frac{1}{3}}, \text{ 且 } k_{tBA,tBA} = \frac{k_{PtBA}}{2.5 \times 10^{-4}}, \text{ 故我}$$

$$\text{們可以簡化為 } \text{slope} = 7.33 k_{PtBA}^{\frac{2}{3}} (K[P-X]_0)^{\frac{1}{3}} \circ k_{PtBA} =$$

$4.3 \times 10^4 \times g, k_{LBA} = 1.2 \times 10^{-4} \times f$ ，可列出下列兩式：

DMF=0，Slope=

$$0.0002 = 7.33 \times (4.3 \times 10^4)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{1.2 \times 10^{-4}}{3.93 \times 10^9} [P-X]_0 \right)^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (1)$$

DMF=9%，Slope=

$$0.0004 = 7.33 \times (4.3 \times 10^4 \times \beta)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{1.2 \times 10^{-4} \times \alpha}{3.93 \times 10^9} [P-X]_0 \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$\frac{(2)}{(1)} = \beta^{\frac{2}{3}} \alpha^{\frac{1}{3}} = 2, \text{ 參考 Journal of organic chemistry 2001, 66,}$$

1146，再自行假設  $\alpha = 2, \beta = 2$ 。

同理當 DMF=4.5%時，slope=0.0003，求得  $\alpha = 1.5, \beta = 1.5$

反應速率定律式：

$$\frac{d[P_S^*]}{dt} = -k_{LS}[P_S^*][T^*] + k_{LS}[L_S] - k_{PtBA}[P_S^*][M] - k_{tS,tBA}[P_S^*][P_{tBA}^*] - 2k_{tS,S}[P_S^*]^2 - k_{HS}[P_S^*][TH] \dots \dots \dots (9)$$

$$\frac{d[T^*]}{dt} = -k_{LS}[P_S^*][T^*] + k_{LS}[L_S] - k_{LBA}[T^*][P_{tBA}^*] + k_{LBA}[L_{tBA}] + k_{HS}[T^*][P_{dS}] + k_{HtBA}[T^*][P_{dtBA}] \dots \dots \dots (10)$$

$$\frac{d[L_S]}{dt} = k_{LS}[P_S^*][T^*] - k_{LS}[L_S] - k_{decS}[L_S] \dots \dots \dots (11)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{PtBA}[P_S^*][M] - k_{PtBA}[M][P_{tBA}^*] \dots \dots \dots (12)$$

$$\frac{d[P_{tBA}^*]}{dt} = k_{PtBA}[P_S^*][M] - k_{LBA}[T^*][P_{tBA}^*] + k_{LBA}[L_{tBA}] - k_{tS,tBA}[P_S^*][P_{tBA}^*] - 2k_{tBA,tBA}[P_{tBA}^*]^2 - k_{HtBA}[P_{tBA}^*][TH] \dots \dots (13)$$

$$\frac{d[L_{tBA}]}{dt} = k_{LBA}[T^*][P_{tBA}^*] - k_{LBA}[L_{tBA}] - k_{dec tBA}[L_{tBA}] \dots \dots (14)$$

$$\frac{d[P_{dS,tBA}]}{dt} = k_{tS,tBA}[P_S^*][P_{tBA}^*] \dots \dots \dots (15)$$

$$\frac{d[P_{dS,S}]}{dt} = k_{tS,S}[P_S^*]^2 \dots \dots \dots (16)$$

$$\frac{d[P_{dtBA,tBA}]}{dt} = k_{tBA,tBA}[P_{tBA}^*]^2 \dots \dots \dots (17)$$

$$\frac{d[TH]}{dt} = k_{decS}[L_S] - k_{HS}[P_S^*][TH] + k_{dec tBA}[L_{tBA}] - k_{HtBA}[P_{tBA}^*][TH] \dots \dots \dots (18)$$

$$\frac{d[P_{dS}]}{dt} = k_{decS}[L_S] + k_{HS}[P_S^*][TH] \dots \dots \dots (19)$$

$$\frac{d[P_{dtBA}]}{dt} = k_{dec tBA}[L_{tBA}] + k_{HtBA}[P_{tBA}^*][TH] \dots \dots \dots (20)$$

$$\text{轉化率的計算方式：} \left( 1 - \frac{[M]_t}{[M]_0} \right) \times 100\%$$

分子量的計算方式：

7000+

$$\left[ \frac{[M]_0 - [M]_t}{\left( [P_S^*] + [L_S] + [P_{tBA}^*] + [L_{tBA}] + [P_{dS,tBA}] + [P_{dS,S}] + [P_{dtBA,tBA}] + [P_{dS}] + [P_{dtBA}] \right)} \right] \times 128.17$$

### 初始條件：

PS<sub>OXO</sub> 巨起始劑濃度=0.009M

DMF 濃度=0%、4.5%、9%

tBA 濃度=6.975M、6.661M、6.347M

其餘濃度均為 0

下表為實驗結果，PS 巨起始劑(Mw/Mn=9870/7750)

反應時間 (hr)	DMF=0		DMF=4.5%		DMF=9%	
	轉化率 %	分子量 Mw/Mn	轉化率 %	分子量 Mw/Mn	轉化率 %	分子量 Mw/Mn
1	4.3	14900/11500	7.0	17600/12900	9.1	19100/13900
2	5.0	15200/11900	8.2	18300/13600	10.3	19500/14200
4	8.1	18400/14200	11.4	21500/15300	13.7	22800/16900
8	11.0	21000/15500	12.6	21800/16000	15.1	23600/16800

圖 5.1 為 P<sub>S</sub>\*對反應時間的關係，當 DMF 添加的量越多的話，則 P<sub>S</sub>\*消失的速率越快，這是因為添加 DMF 可以使 kp 增加，使得 P<sub>S</sub>\*與單體 tBA 反應變成 P<sub>tBA</sub>\*的速率越快所導致的。

圖 5.2 為 L<sub>S</sub>/total polymer chains 對反應時間的關係，當 DMF 添加的量越多的話，L<sub>S</sub> 裂解成 P<sub>S</sub>\*以及 T\*的速率越快，這是因為添加 DMF 可以使 k<sub>LS</sub> 增加所導致的。

圖 5.3 為 P<sub>tBA</sub>\*對反應時間的關係，可以發現 P<sub>tBA</sub>\*在反應開始一瞬間會到達最大，之後立刻減小，DMF 添加量對於 P<sub>tBA</sub>\* 濃度會比未添加 DMF 時來的少，這是因為添加極性溶劑可以提高 k<sub>LtBA</sub>，使得 L<sub>tBA</sub> 分解 P<sub>tBA</sub>\*以及 T\*的速率增加，但是添加 DMF 使得副反應的效應會消耗更多的 P<sub>tBA</sub>\*，故添加 DMF 使得 P<sub>tBA</sub>\*的濃度會比較低。

圖 5.4 為 L<sub>tBA</sub>/total polymer chains 對反應時間的關係，發現當 L<sub>tBA</sub> 在反應開始不久，可以到達一個最大值，之後 L<sub>tBA</sub> 會慢慢遞減，當 DMF 添加的量越大的話，L<sub>tBA</sub> 會遞減越快，這是因為添加 DMF 會使得 k<sub>LtBA</sub> 以及 k<sub>ptBA</sub> 增加，連帶的也使得副反應的反應速率增加，所以 L<sub>tBA</sub> 就會減少的越快。我們可以發現，當 DMF=9%時，反應時間 8 小時，L<sub>tBA</sub> 占的所有的高分子鏈段的的比例約為 60%，表示有許多死去的高分子生成。

圖 5.5 為 4-oxo-TEMPO 對反應時間作圖，4-oxo-TEMPO 隨著時間其濃度會越來越高，而且添加 DMF 則 4-oxo-TEMPO 的濃度會比為添加 DMF 來的要高，主要是因為有 termination reaction 以及副反應所導致的而導致 4-oxo-TEMPO 會越來越多，添加 DMF 會使得 termination reaction 以及副反應的影響會越來越大，使得 4-oxo-TEMPO 會越多。

圖 5.6 為 hydroxyamine 對反應時間作圖，發現 hydroxyamine 隨著時間增加而增加，主要是副反應所導致。如果添加 DMF 會使得副反應的影響越大，導致 hydroxyamine 會生成越多。

圖 5.7 為 P<sub>d,s,tBA</sub>/total polymer chains 對反應時間的關係，可以發現當 DMF 添加的量越多的話，P<sub>d,s,tBA</sub> 產生的量越少，這是因為添加 DMF 可使 P<sub>S</sub>\*與 tBA 加速反應，產生 P<sub>tBA</sub>\*。因此添加 DMF 使得 P<sub>S</sub>\*的濃度較低，因此 P<sub>d,s,tBA</sub> 產生的比較少。由模擬結果可以發現，P<sub>d,s,tBA</sub> 占所有高分子的比例非常的低。

圖 5.8 為 P<sub>dtBA,tBA</sub>/total polymer chains 對反應時間的關係可以發現當 DMF 添加的量越多的話，P<sub>dtBA,tBA</sub> 產生的量越多，這是因為添加 DMF 使得速率常數 k<sub>tBA</sub> 變大，因此 P<sub>dtBA,tBA</sub> 產生的比較多。我們可以發現，當 DMF=9%時，反應時間 8 小時，P<sub>dtBA,tBA</sub> 占的所有的高分子鏈段的的比例約為 10%。

圖 5.9 為 P<sub>d,s,tBA</sub>/total polymer chains 對反應時間的關係，可以發現 DMF 添加的越多的話，P<sub>d,s,tBA</sub> 產生的量越少，這主要

受制於 P<sub>S</sub>\*，當添加 DMF 使得 P<sub>S</sub>\*越少，故 P<sub>d,s,tBA</sub> 越少。由模擬結果可以發現，P<sub>d,s,tBA</sub> 占所有高分子的比例非常的低。

圖 5.10 為 P<sub>d,s</sub>/total polymer chains 對反應時間的關係，發現 DMF 對於 P<sub>d,s</sub> 的影響並不大，也就是在反應初期就達到平衡。P<sub>d,s</sub> 占所有高分子鏈的比例約 0.5%，影響並不大。

圖 5.11 為 P<sub>dtBA</sub>/total polymer chains 對反應時間的關係，P<sub>dtBA</sub> 隨時間增加而增加，添加越多的 DMF 使得 P<sub>dtBA</sub> 增加的更多。這是因為添加 DMF 使得 k<sub>dectBA</sub> 變大，也就是說 L<sub>tBA</sub> 更容易被裂解成 hydroxy amine 以及 P<sub>dtBA</sub>。我們可以發現，當 DMF=9% 時，P<sub>dtBA</sub> 占所有高分子的比例 37% 左右，表示有許多的 P<sub>dtBA</sub> 生成。

圖 5.12 為轉化率對反應時間的關係，發現轉化率在反應初期瞬間到達 5% 左右，之後轉化率則是緩慢增加，因為受到副反應以及終止反應的影響，使得 radical 漸漸的減少，而 4-oxo-TEMPO 則是一直在增加，故反應速率受到抑制所導致。添加 DMF 可以提高轉化率，這是因為添加 DMF 而提高了 k<sub>ptBA</sub> 以及 k<sub>LtBA</sub> 所導致的。

圖 5.13 為分子量對反應時間的關係，PS 巨起始劑的分子量假設是 7000，而分子量在反應初期可以達到 12000 左右，之後分子量的成長就漸漸趨於緩慢，因為受到副反應以及終止反應的影響，使得 radical 漸漸的減少，而 4-oxo-TEMPO 則是一直在增加，故分子量成長漸漸緩慢。添加 DMF 也可以增加分子量的成長，是因為添加 DMF 而提高了 k<sub>ptBA</sub> 以及 k<sub>LtBA</sub> 所導致的。

添加 DMF 雖然可以促使分子量的成長，但是相對的副反應的效應也會變大，使得 4-oxo-TEMPO 到了反應末期則是產生越來越多，實驗觀察也可已知道添加較多的 DMF，到了反應後期，溶液變淡橘色，這是因為 4-oxo-TEMPO 的顏色。推論副反應對於 PS-b-PtBA 對於分子量的成長有很大的影響。

添加越多的 DMF，對於副反應的效應則越大，會影響到分子量分佈，由實驗結果得知，添加越多的 DMF 則會使得分子量分佈越大。

實驗數據與模擬的相比較，在合理範圍之內。

## 六、結論

本實驗最主要是先合成 PS 巨起始劑，再利用 PS 巨起始劑，在高溫的環境下，可以成功的聚合不同的壓克力單體，合成出含不同官能基的團聯共聚物。

在合成 PS<sub>OXO</sub>-b-PBA 方面，調整 PS<sub>OXO</sub> 巨起始劑至適當的濃度，反應溫度為 165°C，BA 分子量的成長可以到達一萬，PDI 僅 1.2~1.3 左右。但是當反應時間超過一個小時以後，分子量的成長就非常的緩慢。DSC 分析可以發現有兩個 Tg，NMR 可以看到 PS 以及 PBA 的特性峰。

在合成 PS<sub>OXO</sub>-b-PtBA 方面，反應溫度為 135°C，並且添加少量的 DMF 可以增加反應速率，tBA 的分子量的成長可以超過一萬，PDI 僅 1.2~1.4 左右。DSC 分析可以發現有兩個 Tg，NMR 觀察到 PS 以及 PtBA 的特性峰。之後利用醋酸以及鹽酸水溶液將 PS<sub>OXO</sub>-b-PtBA 水解成 PS<sub>OXO</sub>-b-PAA，DSC 分析發現 Tg 提升，IR 分析酯基上的 -CH<sub>3</sub> 的吸收峰消失，並且多出酸基 -OH 的寬吸收峰。說明了 PS<sub>OXO</sub>-b-PtBA 水解成 PS<sub>OXO</sub>-b-PAA。

在合成 PS<sub>OXO</sub>-b-PGMA 方面，反應溫度為 170°C，GMA 分子量的成長不會超過一萬，PDI 僅 1.2~1.3 左右，這是因為在反應過程中，產生過多的穩定自由基所導致分子量的成長被抑制。DSC 分析發現有兩個 Tg，NMR 分析也可以看到 PS 以

及 GMA 的特性峰，IR 分析也有看到酯基以及環氧基的吸收。

以 PS 巨起始劑來聚合 PtBA 部分，由於平衡常數  $K(k_{LiBA}/k_{LiBA} = 1.2 \times 10^{-4} / 3.93 \times 10^9 = 3 \times 10^{-14})$  比 styrene 之平衡常數  $K(k_{LS}/k_{LS} \sim 2 \times 10^{-11})$  來的小很多，而且  $P_{tBA}^*$  radical 受到 side reaction 以及 termination 的影響一直在減少，而且對於 tBA 相較於 styrene 而言，並無熱起始效應的影響使得 radical 減少的更快，故當時間越長，轉化率並無法有顯著的增加。添加 DMF 可以促使反應速率增加，這是因為  $k_{LiBA}$  提高，且  $k_{ptBA}$  也增加所導致的。當 PS 巨起始劑濃度越高的話，在轉化率差不多的情況下，分子量相對的就會成長比較少。

由 AFM 觀察 PS-b-PAA 薄膜的表面型態，可以觀察到圓球結構，每一顆圓球大約為 20nm，故利用 PS-b-PAA 之團聯共聚物也可以製作自組薄膜。

### 五、參考文獻

- Otsu, T.; Yoshida, M.; Makromol. Chem., Rapid Commun., 1982, 3, 127.
- Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K., Macromolecules, 1993, 26, 2987.
- 楊承哲碩士論文，台大化工所，2002。
- 鍾秉憲碩士論文，台大化工所，2003。
- Park M., Harrison C., Chaikin, P. M., Register R. A., Adams D. H. Science, 1997, 276, 1401.

表 4.1: 不同反應時間下 PS<sub>OXO</sub> 巨起始劑的分子量以及分子量分佈

4-oxo-TEMPO 濃度(M)	AIBN 濃度 (M)	反應時間(hr)	Mw/Mn	PDI	轉化率
0.028	0.020	1	5680/4690	1.21	25.0%
0.028	0.020	2	9870/7750	1.27	37.5%
0.028	0.020	4	14500/11700	1.24	45.9%
0.028	0.020	6	17000/14600	1.16	51.5%

表 4.2: 不同 4-oxo-TEMPO 濃度對 PS<sub>OXO</sub>-b-PBA 的影響。其中 PS 巨起始劑分子量(Mw/Mn=11800/9680 PDI=1.22)

PS 濃度(M)	4-oxo-TEMPO 濃度(M)	反應時間 (hr)	Mw/Mn	PDI
0.009	0.0004	1	14900/12000	1.24
0.009	0.0003	1	14800/11900	1.24
0.009	0.0002	1	16700/13500	1.24
0.009	0.0001	1	17400/13900	1.25
0.009	0	1	23800/18000	1.32

表 4.3: 為不同反應時間對於 PS<sub>OXO</sub>-b-PtBA 的影響，PS 巨起始劑分子量(Mw/Mn=9870/7750)PDI=1.27。

PS 濃度(M)	DMF	反應時間(hr)	Mw/Mn	PDI	轉化率
0.009	9%	1	19100/13900	1.37	9.1%
0.009	9%	2	19500/14200	1.37	10.3%
0.009	9%	4	22800/16900	1.35	13.7%
0.009	9%	8	23600/16800	1.41	15.1%

表 4.4: PS<sub>OXO</sub> 巨起始劑分子量(Mw/Mn=17000/14600 PDI=1.16), PS<sub>OXO</sub> 濃度為 0.009M, 合成出 PS<sub>OXO</sub>-b-PGMA。

PS 濃度	反應時間(hr)	Mw/Mn	PDI	轉化率
0.009	0.5	26100/19800	1.32	8.2%
0.009	1.0	27700/20700	1.33	9.0%
0.009	1.5	27300/19700	1.39	9.3%
0.009	2.0	26500/19300	1.37	9.2%

表 4.5: PS<sub>OXO</sub> 巨起始劑分子量(Mw/Mn=17000/14600 PDI=1.16), PS<sub>OXO</sub> 濃度為 0.018M, 合成出 PS<sub>OXO</sub>-b-PGMA。

PS 濃度	反應時間(hr)	Mw/Mn	PDI	轉化率
0.018	0.5	22800/18300	1.25	11.5%
0.018	1.0	23400/18500	1.27	12.8%
0.018	1.5	22600/17500	1.29	12.9%
0.018	2.0	22200/17300	1.28	12.7%

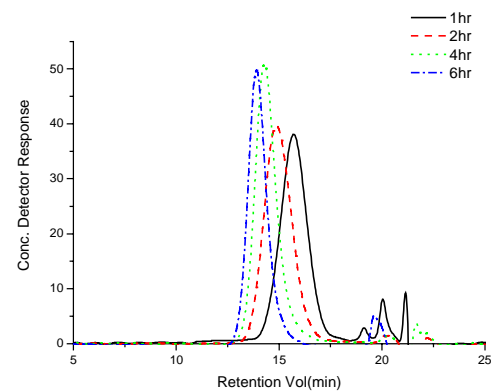


圖 4.1 為不同反應時間下 PS 的 GPC 圖

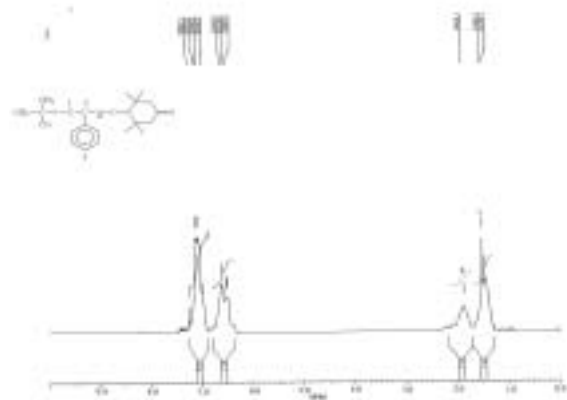


圖 4.2 為 PS<sub>OXO</sub>(Mw/Mn = 14500/11700 PDI=1.24)之 NMR 圖譜

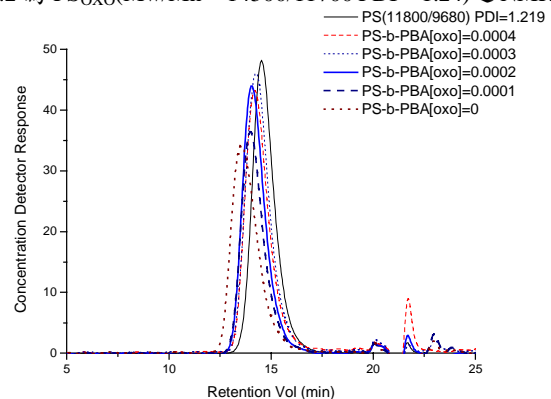


圖 4.3 為不同 4-oxo-TEMPO 濃度影響對於 PS<sub>OXO</sub>-b-PBA 的 GPC 圖。

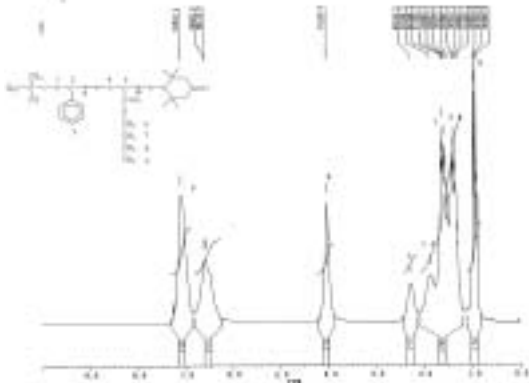


圖 4.4 為 PS<sub>OXO</sub>-b-PBA 之 NMR 圖譜

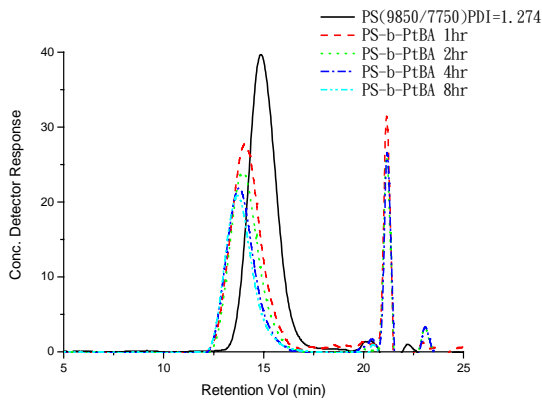


圖 4.5 為不同反應時間下，PS-b-PtBA 的 GPC 圖形。

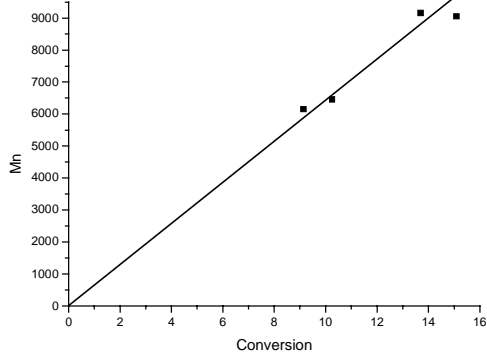


圖 4.6 為分子量成長與轉化率的關係圖，為線性關係。

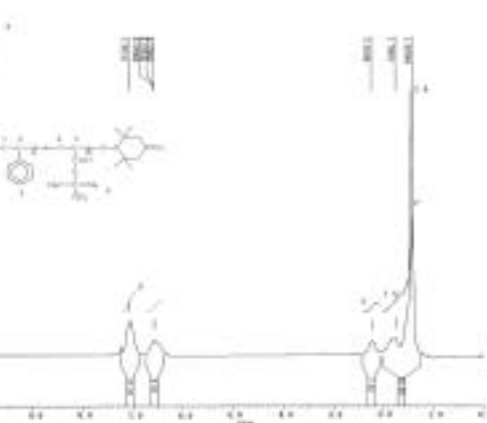


圖 4.7 為 PS<sub>OXO</sub>-b-PtBA 圖譜。

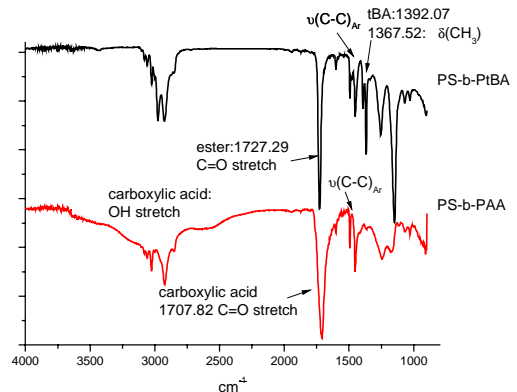


圖 4.8 為 PS-b-PtBA 水解成 PS-b-PAA 的 IR 圖形。

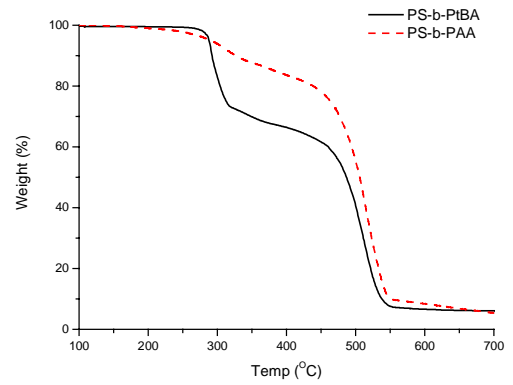


圖 4.9 為 PS-b-PtBA 以及 PS-b-PAA 的 TGA 圖形。

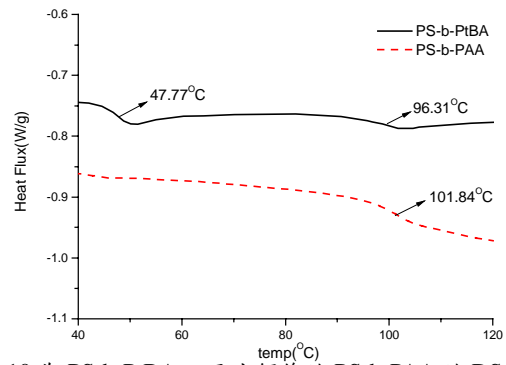


圖 4.10 為 PS-b-PtBA 以及水解後的 PS-b-PAA 的 DSC 圖形。

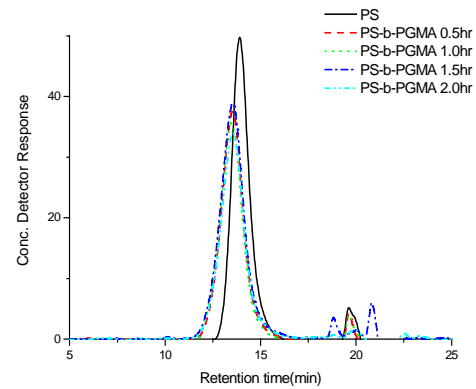


圖 4.11 為 PS<sub>OXO</sub> 濃度為 0.009M，合成出 PS<sub>OXO</sub>-b-PGMA 的 GPC 圖形

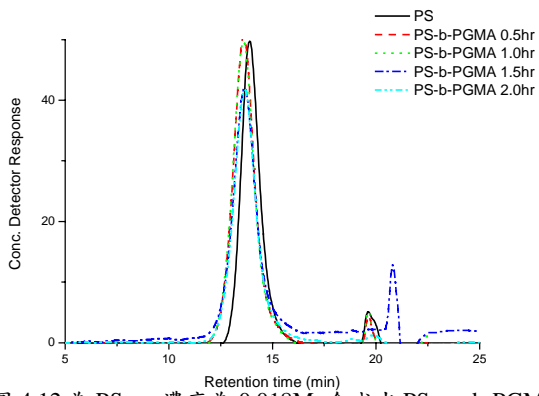


圖 4.12 為  $PS_{OXO}$  濃度為 0.018M 合成出  $PS_{OXO}$ -b-PGMA 的 GPC 圖形

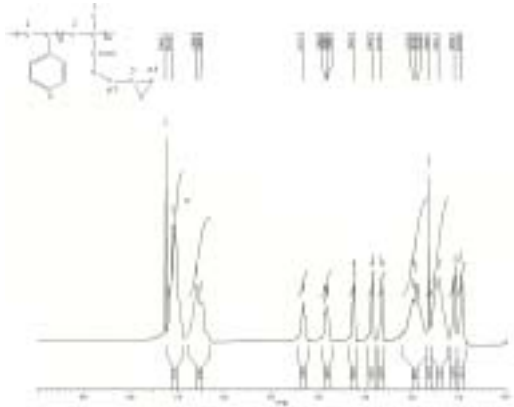


圖 4.13 為 PS-b-PGMA 圖譜

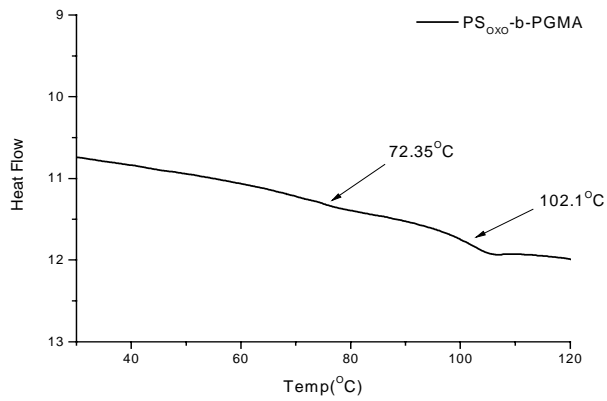


圖 4.14 為  $PS_{OXO}$ -b-PGMA 的 DSC 圖形

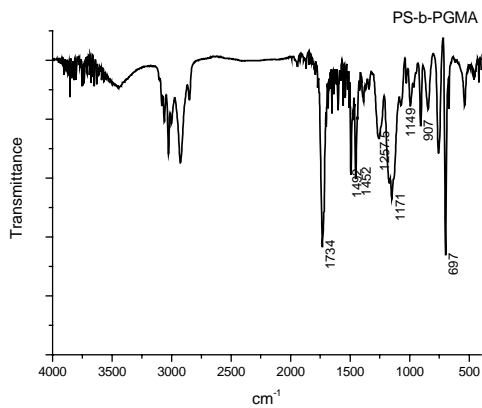


圖 4.15 為  $PS_{OXO}$ -b-PGMA 的 IR 圖譜。

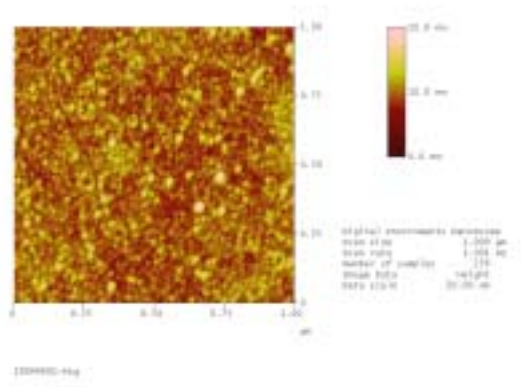


圖 4.16 為 PS-b-PAA, PS 以及 PAA 的分子量分別為 14600、2400, PDI=1.195 之 AFM 圖形

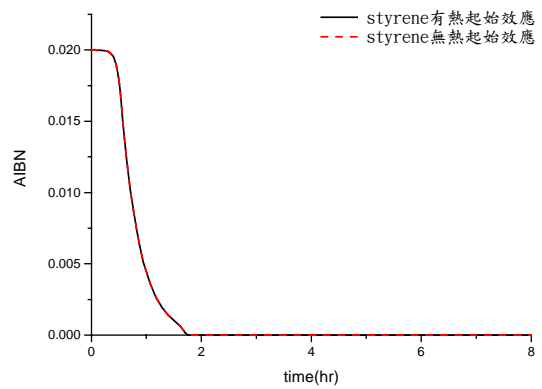


圖 5.1 :  $P_S^*$  對反應時間的關係

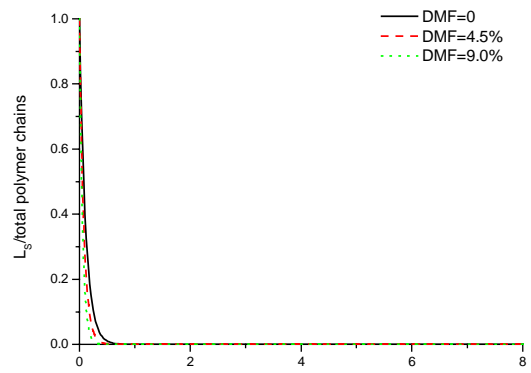


圖 5.2 :  $L_S$  / total polymer chains 對反應時間的關係

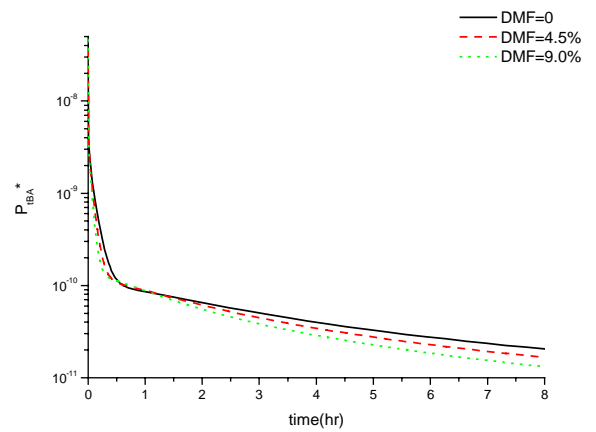


圖 5.3 :  $P_{tBA}^*$  對反應時間的關係

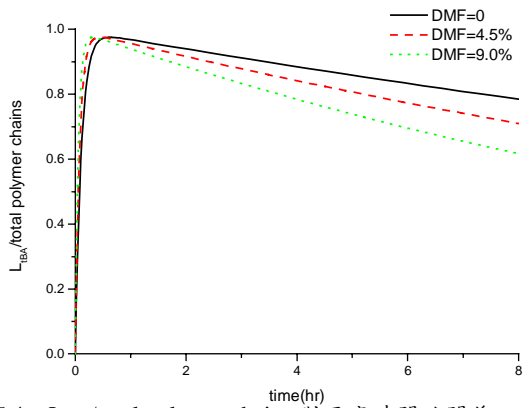


圖 5.4 :  $L_{tBA}/\text{total polymer chains}$  對反應時間的關係

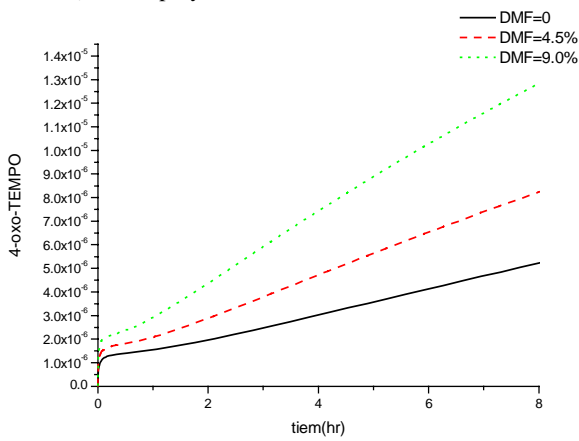


圖 5.5 : 4-oxo-TEMPO 對反應時間作圖

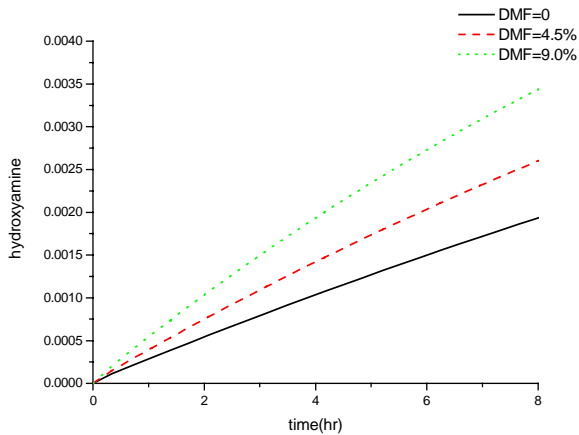


圖 5.6 : hydroxyamine 對反應時間作圖

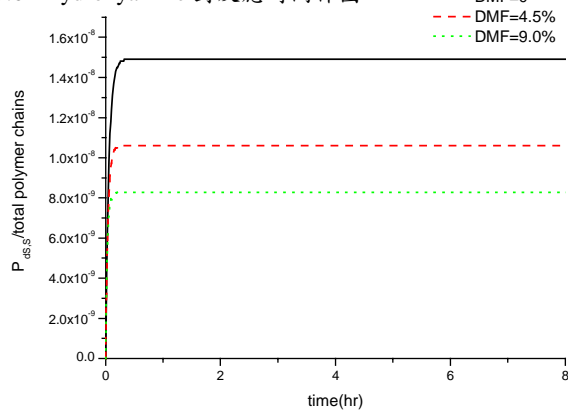


圖 5.7 :  $P_{dS,S}/\text{total polymer chains}$  對反應時間的關係

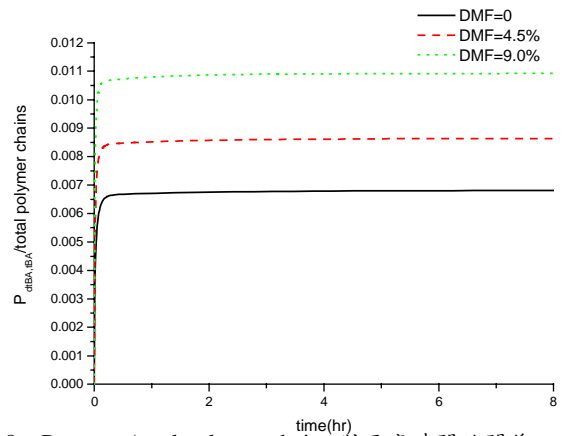


圖 5.8 :  $P_{d tBA,tBA}/\text{total polymer chains}$  對反應時間的關係

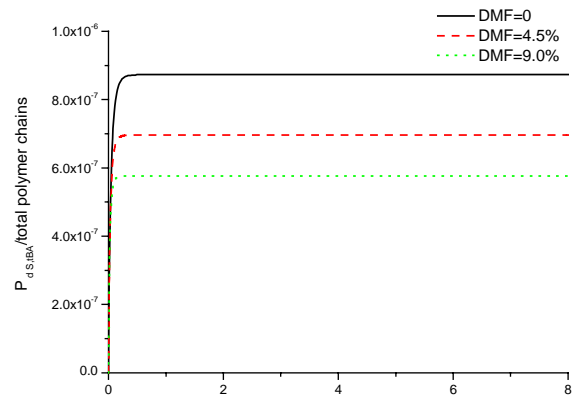


圖 5.9 :  $P_{d S,tBA}/\text{total polymer chains}$  對反應時間的關係

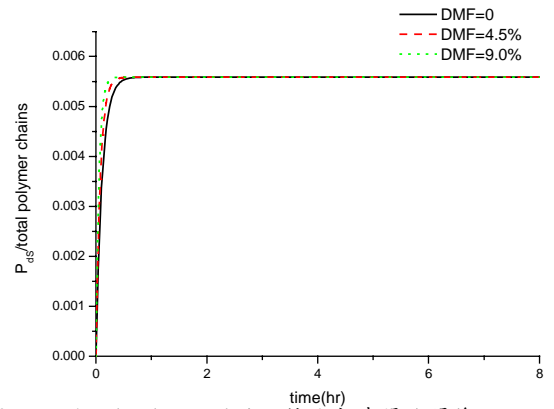


圖 5.10 :  $P_{dS}/\text{total polymer chains}$  對反應時間的關係

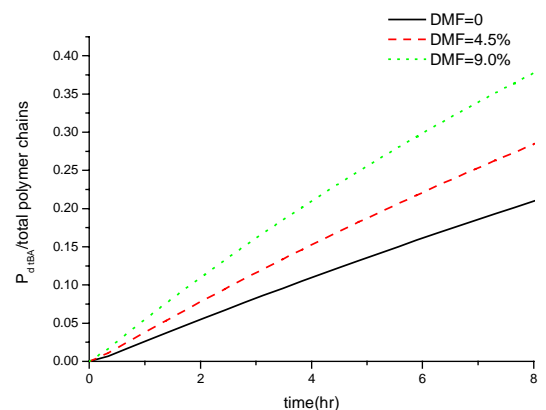


圖 5.11 :  $P_{d tBA}/\text{total polymer chains}$  對反應時間的關係

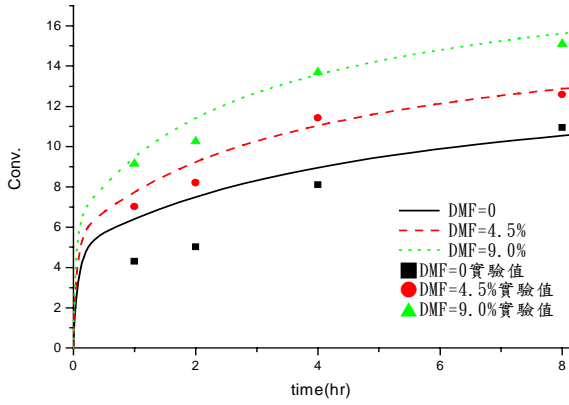


圖 5.12：轉化率對反應時間的關係

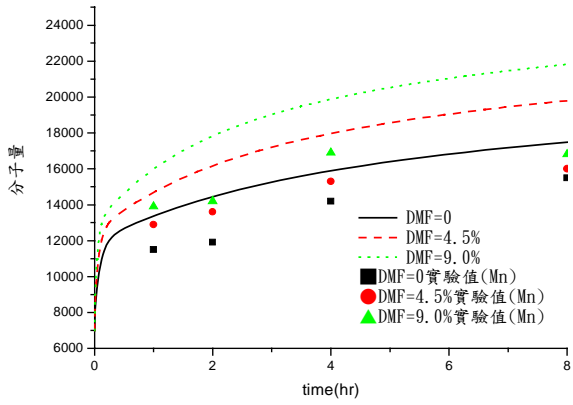


圖 5.13：分子量對反應時間的關係