

# 探究共聚合物系統之多元化結構衍變

黃慶怡

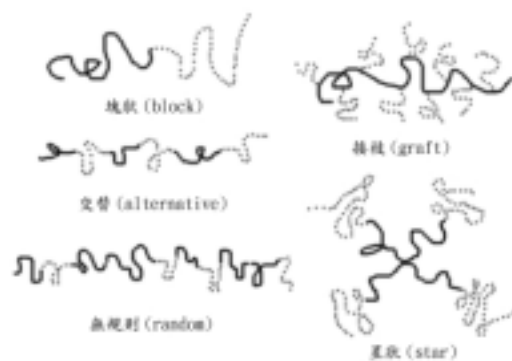
國立台灣科技大學

工程技術研究所材料科技學程

e-mail: chingi@mail.ntust.edu.tw

由於分子生物、物理、化學、材料科學等的蓬勃發展與應用，對於物質之分子或分子集團其結構的了解日益重要。高分子混摻系統，由於包含了如何控制其結構及相對的物性，長期以來持續地引起注意。隨著高分子種類的不同，所呈現的材料結構及其性質也就大不相同。舉例而言，在一般的均聚物(homopolymer)高分子混摻系統中，由於各成分間多半不易相容，因此巨觀的液態-液態相分離(macroscopic phase separation)行為是可預期的。然而當不同種類的高分子以化學鍵將其結合在一起時，我們稱之為共聚合物(copolymer)，其所呈現的相行為則與均聚物有大大不同。

共聚合物依其構造(architecture)一般可分為：塊狀共聚合物(block copolymer)、無規則共聚合物(random copolymer)、接枝共聚合物(graft copolymer)、交替共聚合物(alternative copolymer)、以及星狀共聚合物(star copolymer)，如圖一所示。例如在 AB 塊狀共聚合物(block copolymer)中，由於化學鍵在兩個塊狀之間形成，因此來自於不同分子種類的相容性，並不會促使巨觀相分離的產生，取而代之的是奈米級微結構(nano-microstructure)的形成(10-1000Å)；然而無規則共聚合物(random copolymer)則可視為如同

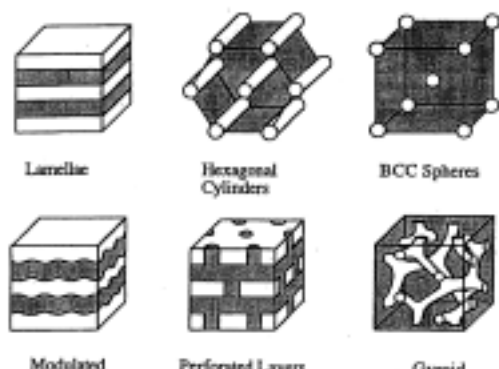


圖一 一般共聚合物依其構造的分類。

均聚物一樣。目前對於共聚物的結構研究，主要集中在於塊狀的構造，其主要原因在於它們所展現的奈米級微結構非常多元化，這些型態具有新穎的材料特性和高價值的科技應用。例如：大家所熟悉的聚氨酯 (polyurethane) 屬於一塊狀共聚物的熱塑彈性體，由於它同時具有高溫回彈性 (resilience) 和低溫柔順性 (flexibility)，因此常被使用為室內裝潢的泡沫膠；再者，塊狀共聚物也被廣泛使用為膠帶、柏油添加物、膠體安定劑、界面活性劑、等等。現在僅就其微結構的形成原因以及種類，作一簡單介紹。

試舉一最簡單的線性 AB 塊狀共聚物而言，來自於 A 與 B 之間的不相容性  $\chi$  會驅使材料進行微

觀的相分離，此不相容參數  $\chi$  通常與溫度成反比的關係 ( $\chi = C/T + D$ )，因此，當溫度降低時各種不同型態的微結構衍然形成 (如圖二所示)。甚者，我們可用一簡單的理論，也就是從能量的觀點，來探討分析 AB 塊狀共聚物產生微觀相分離的原因<sup>[1]</sup>。假設  $N_A$  和  $N_B$  各自代表 A 與 B 的聚合度，組



圖二 線性 AB 塊狀共聚物的微結構型態。

成  $f = N_A / N = N_A / (N_A + N_B)$ ，當一對稱性的 AB 塊狀共聚物 ( $f = 0.5$ ) 降到溫度非常低 ( $\chi N$  值非常高) 時，由於不相容性非常大，因此 A 與 B 自然是分離成一具有非常陡峭界面的層狀 (lamellar) 結構，假設長週期尺寸為  $L$ ，則平均每條高分子鏈侷限於層狀結構下其能量為

$$fe_{lam} = k_B T \frac{3(L/2)^2}{2Na^2} + \gamma \Sigma \quad (1)$$

其中第一項為一條高分子鏈上  $N$  個單體伸展在  $L/2$  空間下的能量 (stretching energy)，第二項則代表 A 與 B 侷限在界面的接觸能量。在第一式中， $k_B$  為波茲曼 (Boltzmann) 常數， $a$  為單體鏈段長度， $\gamma$  為界面張力，其關係式通常為  $\gamma = \frac{k_B T}{a^2} \sqrt{\frac{\chi}{6}}$ ，而平均每條高分子鏈下之界面面

積， $\Sigma$ ，可由關係式  $\Sigma \times \frac{L}{2} = Na^3$  得到。經由能

量對於  $L$  微分的極小化後，我們得到長週期尺寸

$$L \approx 1.03a\chi^{1/6}N^{2/3} \quad (2)$$

以及

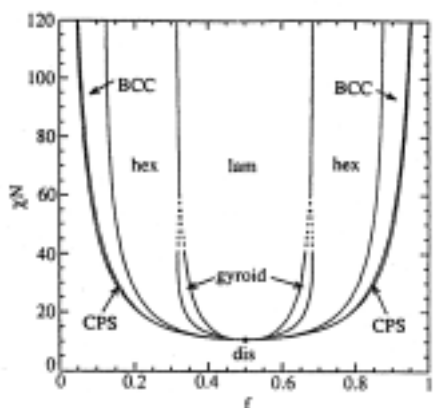
$$fe_{lam} \approx 1.19k_B T(\chi N)^{1/3} \quad (3)$$

此預測結果已經由實驗而確認<sup>[2]</sup>。甚者，若 AB 塊狀共聚物為一無序狀態時，其平均每條高分子鏈能量為

$$fe_{dis} \approx k_B T \chi f(1-f)N = k_B T \times \chi N / 4 \quad (4)$$

注意在第四式中已忽略極小的 entropy 值。由以上第三和第四式，可決定出當  $\chi N$  達到臨界值  $\approx 10.4$  時，對稱的線性 AB 塊狀共聚物會分離成微觀的層狀結構。值得注意的是，經由此一簡單理論分析而得的有序 無序狀態轉變 (order-disorder transition) 之邊界值，非常接近於 Leibler 運用平均場理論 (mean-field theory) 而得的值 10.5<sup>[3]</sup>。關於塊狀共聚物微觀相分離的理論研究，除了上述以外，Eugene 和 Noolandi 等人將自洽平均場理論 (self-consistent mean-field theory) 應用在 AB 塊狀共聚物以及 ABA 塊狀共聚物的相圖建構上<sup>[4]</sup>，此理論最主要能計算在一溫度 (或  $\chi N$ ) 下，組成為  $f$  的塊狀共聚物在各種可能的微結構下，其各成分鏈段在空間上的分佈以及能量，因而決定出何者為所對應的最穩定結構；接著，Leibler 預測有序 無序狀態轉變 (order-disorder transition) 之  $\chi N$  值隨著組成  $f$  的變化以及建構了塊狀共聚物的相圖<sup>[3]</sup>；然而它們的計算結果只適用於微弱相分離 (weak segregation) 的情況下。目前相關於自洽平均場理

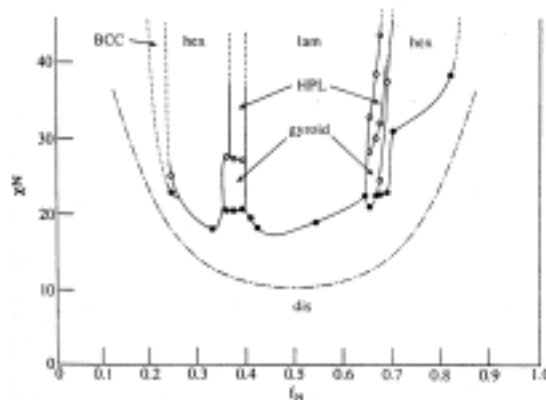
論應用在 AB 塊狀共聚物上最大的突破，在於 Matsen 和 Schick 發展了一套強而有力的計算方式<sup>[5]</sup>，使得塊狀共聚物微觀相分離的研究得以推展至中間程度 (intermediate) 甚至強烈程度 (strong) 相分離區域；圖三即為他們所計算而得的相圖。



圖三 經由自洽平均場理論 (self-consistent mean-field theory) 計算而得的線性 AB 塊狀共聚物之相圖 (取自文獻五)。圖中的 lam 代表層狀、hex 代表六方堆積圓柱狀、BCC 代表體心立方堆積球狀、CPS 代表立方堆積球狀、以及 dis 代表無序相。

一般來說 A 與 B 鏈段的長度比例決定平衡之下微結構的型態，當 A 與 B 的比例相當時 ( $f \cong 0.5$ ) 最對稱的穩定結構自然是層狀 (lamellar) 的，隨著 B 含量 ( $f < 1/2$ ) 的增加，為了減少 A 鏈段與 B 鏈段在驅使微觀相分離的情況下所伸展開的能量 (stretching energy)，少量的 A 塊狀會堆積成圓柱狀，因而六方堆積的圓柱成為最穩定的結構；隨著 B 含量繼續的增加，圓柱狀  $\rightarrow$  球狀的結構轉變是可預期的。最後，Matsen 和 Schick 預測在層狀以及圓柱狀之間，存在著一個界面曲率居於兩者之間的穩定微結構 gyroid (見圖二)，此結構為一個 A 與 B 相均屬連續性的微結構，目前已被發現普遍存在於軟性材料上。

關於實驗方面的研究，首推 1995 年的聚本乙 烯 聚異物二烯 (PS-PI) 塊狀共聚物隨著溫度 (或



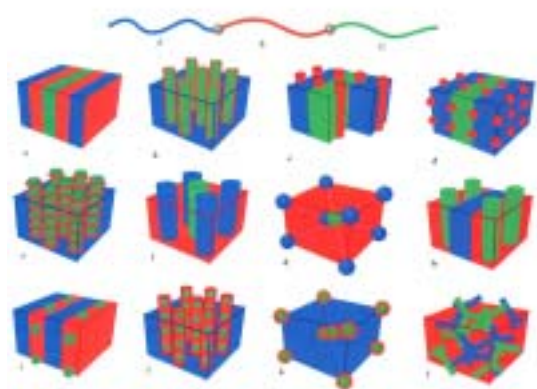
圖四 聚本乙 烯 聚異物二烯 (PS-PI) 線性塊狀共聚物隨著溫度 (或  $\chi N$ ) 以及組成  $f_B$  改變的相圖 (取自文獻六)。圖中的 ( ) 曲線為理論計算而得的有序 無序狀態轉變 (order-disorder transition) 之  $\chi N$  臨界值。

$\chi N$ ) 以及組成  $f$  改變的相圖 (見圖四)<sup>[6]</sup>。要得到一完整的相圖，可用小角 X 光散射 (SAXS)、小角中子散射 (SANS)、或者電子顯微觀察 (TEM) 儀器來鑑定微結構的型態；再者，從材料所對應的流變性質找到有序 無序狀態轉變 (ODT) 溫度，並進而轉化溫度為所對應的  $\chi N$  值。比較圖三與圖四的相圖結果，發現到整體上理論與實驗結果非常配合；然而值得注意的是，實驗相圖並不如理論所預測的對稱於  $f = 0.5$ ，這主要是由於 PS 與 PI 二種成分其單體大小並不一致；另外，在實驗結果中，有一部份區域其微結構 perforated layers (PL) (見圖二) 並沒有存在於理論相圖中，也就是根據 Matsen 和 Schick 的預測，PL 在任何情況下都不是能量最低、最穩定的結構；隨後更有來自理論<sup>[7]</sup>以及實驗<sup>[8]</sup>的驗證，支持 PL 相實際上並非靜態穩定的結構，但是卻可長久存在於層狀與圓柱狀間的過度性微

結構。

對於其他構造的雙成分塊狀共聚物，例如：ABA、 $(AB)_n$ 星狀、或者  $A_2B$  之類的接枝共聚物，雖然也有部分相關於結構衍變的理論和實驗研究<sup>[9]</sup>，然而就筆者所知道的，目前並沒有完整且結論性的相圖結果出現；定性上來說，所發現的微結構型態與上述的線性 AB 塊狀共聚物大致雷同。

隨著共聚物內所包含的高分子種類數目愈多，其所展現的微結構型態也更多元化。舉例來說，從 Zheng 和 Wang 在 1995 年所發表的關於三成分 ABC 線性塊狀共聚物可能出現的微結構型態(見圖五)來看<sup>[10]</sup>，除了在二成分的系統中所發現的層



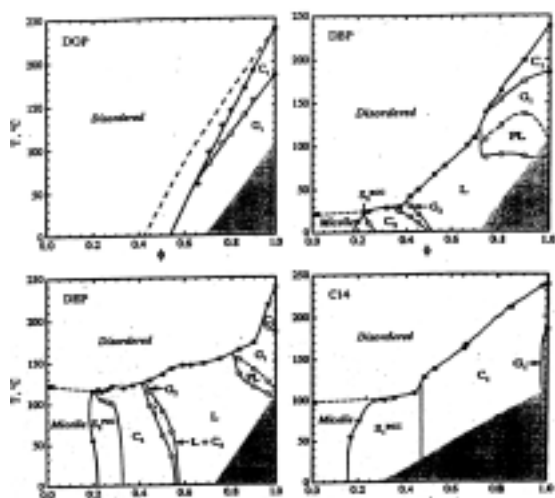
圖五 線性ABC塊狀共聚物可能產生之微結構示意圖(取自文獻十)。

狀、gyroid、六方堆積圓柱狀、以及立方堆積球狀等型態以外，也發現了其他型態的微結構，例如：六方堆積的核心殼(core-shell)圓柱狀、立方堆積的核心殼球狀、正方(tetragonal)晶系的圓柱狀、等。相行為之所以變的如此複雜，乃是由於微結構型態深受組成 ( $f_A$ ,  $f_B$ ) 以及兩兩成分間的不相容參數 ( $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BC}$ ,  $\chi_{AC}$ ) 之影響。正因參數增加，而且所需考慮的型態數目增加，使得理論計算

變得繁瑣，以致目前相關的理論研究，仍停留在定性的分析；另外，由於合成技術上的困難，目前實驗上所得之結果也就相對的較不完整<sup>[11]</sup>。

最後，我們來談談共聚物溶液的相行為，隨著溶劑的量與溶劑選擇性的不同，微結構型態也有顯著的不同。試舉線性 AB 塊狀共聚物在一溶劑(S)之下，其相行為和單一的塊狀共聚物比較起來，除了原本已存在的微結構之外，尚有所謂的“倒轉(inverted)”微結構產生。一般而言，在不對稱的 AB 塊狀共聚物中，通常由少量的塊狀成分蜷縮成圓柱或球，然而當我們加入一溶劑其喜歡少量成分的程度遠遠大於主要成分，此時如果溶劑的含量夠多的話，主要成分為了減少與溶劑的接觸能量，它寧可縮成圓柱或球，此即為所謂的“倒轉(inverted)”微結構。目前，溶劑的含量以及溶劑選擇性對於共聚物溶液微結構的影響，已有來自自洽場理論計算的分析<sup>[12]</sup>；甚者，這些計算結果與目前來自 Lodge 研究群的實驗結果互相應證<sup>[13]</sup>。圖六即為聚本乙稀-聚異物二烯(PS-PI) 塊狀共聚物在 dioctyl phthalate(DOP)(中性)、dibutyl phthalate(DBP) (PS-選擇性)、diethyl phthalate(DEP) (PS-選擇性)、以及 tetradecane(C14) (PI-選擇性) 溶劑之下所得的相圖，由於此共聚物的分子量 PS 部分為 11000、PI 部分為 21000，PS 的組成大約為 0.31，因此所形成的穩定結構為 PS 圓柱狀，隨著中性 DOP 溶劑的加入(高分子濃度  $\phi$  的減少)，結構沒有太大的變化，除了增加無序相的區域以外，這是由於中性溶劑的加入，等於緩和 PS 與 PI 二者間的不相容程度，以致要發生相分離的溫度必須降低；另外，當 PS 為少量的成份時，若加入 PI-選擇性的 C14 溶劑

時，由於 C14 較喜歡主要的成分 PI，因此添加溶劑的效應，如同增加共聚物的不對稱性，因此相行為的轉變由六方堆積 PS 圓柱狀 體心立方 PS 球狀 PS 核心微胞；然而若加入一 PS-選擇性的溶劑時，例如 DBP 或 DEP，則我們可預期“倒轉”微結構的形成(如圖六所示)。值得注意的是，在選擇性較大的 DEP 溶劑情況下，倒轉的球狀微結構排列



圖六 聚本乙稀 聚異物二烯(PS-PI)其分子量為(11000-21000)之線性塊狀共聚物在不同溶劑下隨著溫度以及組成  $f_{PS}$  改變的相圖(取自文獻六)。圖中的  $\phi$  為高分子濃度，L, C, S, G, 各自代表層狀、圓柱狀、球狀、以及 gyroid 微結構，下標為 1 者代表“正常(normal)”的結構，亦即母體(matrix)由主要成分 PI 形成；下標為 2 者代表“倒轉(inverted)”的結構，亦即母體反而由少量成分 PS 以及溶劑形成之微結構。

成面心立方堆積而非體心立方，甚者，出現了理論計算並沒有預測到的兩相(層狀和倒轉圓柱狀)共存區域。

總而言之，共聚合物所展現的微結構，隨著聚合時種類數目的增加，變得更加多元化。由於其尺寸可達奈米級，因此無庸置疑地，為強化發展二十

一世紀奈米結構材料的世界，共聚合物系統扮演著非常重要的角色，它仍將持續地吸引大量學界以及業界人士投注研究的心力。

#### 參考文獻

1. F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics Today* **52:2**, 32 (1999).
2. T. Hashimoto, M. Shibayama, H. Kawai, *Macromolecules* **13**, 1237 (1980).
3. L. Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
4. E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **9**, 879 (1976); **11**, 960 (1978); **13**, 994 (1980).
5. M. W. Matsen, M. Schick, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2660 (1994); *Macromolecules* **27**, 6761 (1994); **27**, 7157 (1994). M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **29**, 1091 (1996).
6. A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **28**, 8796 (1995).
7. S. Qi, Z. G. Wang, *Phys. Rev. E* **55**, 1682 (1997).
8. D. A. Hajduk, H. Takenouchi, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, M. E. Vigild, K. Almdal, *Macromolecules* **30**, 3788 (1997).
9. S. T. Milner, *Macromolecules* **27**, 2333 (1994).
10. W. Zheng, Z. G. Wang, *Macromolecules* **28**, 7215 (1995).
11. Y. Mogi, H. Kotsuji, Y. Kanebo, K. Mori, Y. Matsushita, I. Noda, *Macromolecules* **25**, 5408 (1992). S. P. Gido, D. W. Schwark, E. L. Thomas, M. C. Goncalves, *Macromolecules* **26**, 2636 (1993). C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules* **26**, 2171 (1993). R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler, *Macromolecules* **28**, 3080 (1995). U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromolecular Chem. Phys.* **198**, 1051 (1997).
12. C. I. Huang, T. P. Lodge, *Macromolecules* **31**, 3556 (1998).
13. K. J. Hanley, T. P. Lodge, C. I. Huang, *Macromolecules* **33**, 5918 (2000).