



國立臺灣大學工學院高分子科學與工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Polymer Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

含金剛烷規則樹枝狀形狀記憶聚氨酯的合成與鑑定

Preparation and Characterization of Shape Memory

Polyurethanes Based on Adamantane-containing Dendrons

陳緯倫

Wei-Lun Chen

指導教授：鄭如忠 博士

Advisor : Ru-Jong Jeng, Ph.D.

中華民國 105 年 6 月

June 2016





## 誌謝

本論文的完成，首先要感謝鄭如忠教授兩年來的悉心教導與指引，除了在研究上給予充份的發揮空間，在科學素養或是為人處事上，均讓學生收穫豐富。並感謝戴憲宏教授、邱文英教授、童世煌副教授與蘇文炯博士對於本論文的指教，使論文得以更加完善。

研究期間，感謝高分子化學實驗室的所有成員，讓實驗生活更加充實有趣。感謝建欣學長在實驗方向上的引導，英捷學長在實驗室種種眉角上的幫助與碎嘴交流，總是把實驗室的設備與財務打理得很好，讓我們無後顧之憂。郁文學姐的熱情讓實驗室的氣氛更加熱絡，各種揪團吃飯讓我的研究所生活比大學生活還熱血，我永遠無法忘記你載著志聖穿越馬路被抓的模樣。胖妹佳晏讓我見識到原來有人比有毅更傻、蝦妹玉如很有效率地承接藥品管理工作、御華的話題，讓我們實驗之餘不無聊。有為、伯瑜、翔林、昱清、芳瑩、儀君、孟緯、裕婷、書惟、Kumar

最後，有毅在無數假日的兩人相伴，陪著我度過最艱難的一段時期，而且比我還早交到女朋友，不時在臉書po文放閃，激勵我奮發向上。與念庭的無數促膝長談，帶著我逐漸了解女生的世界，讓我知道原來女生會看BL。志聖帶著我涉獵有機化學的世界，還告訴我那些化工系老同學又偷爆我什麼料。謝謝大家在這兩年的陪伴，讓我成長不少



## 摘要

本論文利用具有反應選擇性的雙官能基單體 (4-isocyanato-4'-(3,3-dimethyl-2,4-azetidino)diphenylmethan) (IDD)，以收斂法製備出一系列以金剛烷為末端基團的 poly(urea/malonamide)規則樹枝狀分子，探討其應用在形狀記憶聚胺酯的效果。

以 IDD 和構築單元交替反應，isocyanate 和一級胺在低溫下反應成 urea 鍵結，再以 azetidine-2,4-dione 和一級胺在高溫下形成 malonamide 鍵結，可免除催化劑添加、活化、去保護等步驟，逐步得到一系列具有窄分子量分布特性的樹枝狀分子，urea/malonamide 的分子設計賦予樹枝狀分子豐富的氫鍵。將規則樹枝狀分子改質成聚胺酯的雙醇鏈延長劑接在側鏈，或單醇封端劑接在主鏈，經由豐富的 urea/malonamide 鍵結增加硬鏈段氫鍵密度，加強材料性質。

由 IR、NMR、Mass、EA 分析 poly(urea/malonamide)，證實確實製備出樹枝狀分子，並以 GPC 確認規則樹枝狀分子擁有窄分子量分佈。TGA 與 DSC 分析 poly(urea/malonamide)與聚胺酯的熱性質，確認 poly(urea/malonamide)的玻璃轉移溫度隨代數而上升，並由 DSC 了解聚胺酯的相轉變行為。由萬能拉力機、DMA 分析聚胺酯，萬能拉力機顯示聚胺酯在室溫下的機械性質，發現結晶與硬鏈段含量皆對聚胺酯的機械性質有影響。DMA 觀察聚胺酯在不同溫度下的儲存模數，發現高溫儲存模數會隨著物理交聯密度的增加而提高，低溫則受到材料結晶能力的影響。形狀記憶能力同樣以 DMA 量測，發現擁有高代數側鏈的聚胺酯具有較穩定氫鍵物理交聯，因此在多次拉伸後仍擁有良好的形狀記憶能力，本實驗以 SPU35-G2.5、SPU40-G2.5、SPU45-G2.5 的性質最佳，擁有 97% 以上的高形狀維持率，且經過多次拉伸，形狀回復率維持在 94% 以上，並在手拉測試中可在瞬間完成形狀回復。

關鍵字: Poly(urea/malonamide)、物理交聯、形狀記憶聚胺酯

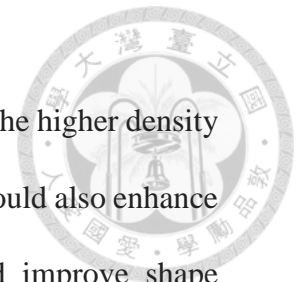


## Abstract

A series of poly(urea/malonamide) dendrons with peripheral adamantyl groups were incorporated into polyurethanes to investigate their shape memory behavior. The dual functional (4-isocyanato-4'(3,3-dimethyl-2,4-azetidino)diphenylmethan) (IDD) was used to synthesize a series of hydrogen bond-rich poly(urea/malonamide) dendrons via convergent route. With high reactivity of isocyanate and reaction selectivity of azetidine-2,4-dione, a sequential method to prepare dendrons without protection-deprotection process was developed under mild condition. The dendrons were further introduced into polyurethanes, providing physical crosslinking interactions to polyurethanes.

Well-defined poly(urea/malonamide) dendrons were successfully prepared as evidenced by analyses of IR, NMR, and Mass spectroscopy, and EA. GPC analysis showed that the molecular weights of dendrons in this study are mono-dispersed. Differential scanning calorimeter (DSC) revealed that with the increasing generation of dendritic poly (urea/malonamide), the glass transition temperature rose as a result of increasing hydrogen bonding interactions.

Universal tensile machine (UTM) and dynamic mechanical analysis (DMA) were utilized for evaluating mechanical and shape memory properties of side-chain dendritic polyurethanes (SPUs) and end-capped polyurethanes (EPUs). A series of linear polyurethanes (LPUs) were prepared for comparison. All the EPUs were fragile under room temperature, which were not available for mechanical testing. UTM shows that SPUs are more rigid than LPUs under room temperature due to better crystallinity or stronger physical crosslinking interactions. DMA shows that SPUs exhibited higher storage modulus than did LPU at low temperatures owing to higher crystallinity. This



would further enhance shape retention properties. On the other hand, the higher density of physical crosslinks in SPU-G2.5 than those in SPU-G1.5 and LPU would also enhance storage modulus of SPUs-G2.5 at high temperatures. This would improve shape recovery properties. The result of cyclic shape memory test shows that shape memory process of SPUs took less than 3 seconds. Furthermore, SPUs with high soft segment content exhibited excellent shape retention over 97%, and the SPU40-G2.5 sample exhibit shape recovery over 95% even after 3 rounds of cyclic shape memory test. It is concluded that the enhanced physical crosslinking interactions improved shape memory effect in polyurethanes, along with a proper tuning of hard segment content. A series of PUs with excellent shape-memory effect have been successfully developed in this work.



## 目錄

摘要 .....	I
Abstract.....	II
目錄 .....	IV
圖目錄 .....	VII
表目錄 .....	XI
壹、緒論 .....	1
貳、文獻回顧 .....	3
2.1 形狀記憶材料之簡介 .....	3
2.1.1 形狀記憶高分子的原理 .....	6
2.1.2 熱感應型(thermo-responsive)形狀記憶高分子 .....	8
2.2 聚胺酯樹脂之簡介 .....	11
2.2.1 聚胺酯之原料及特性 <sup>31</sup> .....	12
2.2.2 形狀記憶聚胺酯的設計 .....	18
2.3 規則樹枝狀分子(dendrimer)簡介 .....	18
2.3.1 規則樹枝狀分子合成路徑 .....	20
2.3.2 規則樹枝狀衍生物 .....	22
2.4 Poly(urea/malonamide)規則樹枝狀分子 .....	23
2.4.1 Azetidine-2,4-dione 反應選擇性 .....	23
2.4.2 反應選擇性 IDD 製備 poly(urea/malonamide)規則樹枝狀分子 .....	24
2.4.3 Poly(urea/malonamide)規則樹枝狀分子應用於聚胺酯 .....	25
2.4.4 poly(urea/malonamide)側鏈規則樹枝狀形狀記憶聚胺酯 .....	26
2.5 形狀記憶高分子之應用 .....	26
2.6 金剛烷補強高分子 .....	30
2.7 研究動機 .....	31
參、實驗內容 .....	33



3.1 藥品及溶劑.....	33
3.2 實驗儀器.....	36
3.3 實驗流程圖.....	38
3.4 合成步驟.....	40
3.4.1 IDD 之製備.....	40
3.4.2 末端含金剛烷 Poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合成.....	41
3.4.3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide)鏈延長劑之製備.....	46
3.4.4 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide)封端劑之製備.....	49
3.4.5 線性聚胺酯 (LPU)之製備.....	51
3.4.6 含金剛烷之側鏈規則樹枝狀聚胺酯材料 (SPU)之製備.....	52
3.4.7 含金剛烷之封閉型末端規則樹枝狀聚胺酯材料 (EPU)之製備.....	53
肆、結果與討論.....	55
4.1 合成具反應選擇性單體 IDD.....	55
4.2 規則樹枝狀 poly(urea/malonamide)分子之合成.....	58
4.2.1 G0.5-Ada 之合成與結構鑑定.....	58
4.2.2 G1.0-Ada 之合成與結構鑑定.....	61
4.2.3 G1.5-Ada 之合成與結構鑑定.....	63
4.2.4 G2.0-Ada 合成與結構鑑定.....	66
4.2.5 G2.5-Ada 之合成與結構鑑定.....	68
4.3 金剛烷系列鏈延長劑之合成與鑑定.....	71
4.3.1 A-G0.5-Ada 之合成與結構鑑定.....	71
4.3.2 A-G1.5-Ada 之合成與結構鑑定.....	74
4.3.3 A-G2.5-Ada 之合成與結構鑑定.....	76
4.3.4 E-G0.5-Ada 之合成與結構鑑定.....	79
4.3.5 E-G1.5-Ada 之合成與結構鑑定.....	82
4.3.6 E-G2.5-Ada 之合成與結構鑑定.....	85
4.4 規則樹枝狀 poly(urea/malonamide) 聚合物之熱性質分析.....	89
4.4.1 TGA 熱重分析.....	89
4.4.2 DSC 微差掃描熱分析.....	90





4.5 形狀記憶聚胺酯材料之合成與鑑定 .....	92
4.5.1 線性聚胺酯 (LPU)之合成 .....	92
4.5.1 側鏈含金剛烷形狀記憶聚胺酯 (SPU)之合成 .....	93
4.5.2 末端含金剛烷形狀記憶聚胺酯 (EPU)之合成 .....	94
4.6 聚胺酯之 FT-IR 光譜之比較 .....	95
4.7 聚胺酯之熱性質分析 .....	99
4.7.1 TGA 熱重分析 .....	99
4.7.2 DSC 微差掃描熱分析 .....	100
4.8 聚胺酯之機械性質分析 .....	108
4.9 聚胺酯之動態機械性質分析 (DMA).....	112
4.10 聚胺酯形狀記憶測試.....	117
4.10.1 LPU 系列聚胺酯之形狀記憶測試.....	118
4.10.1 SPU 系列聚胺酯之形狀記憶測試.....	119
伍、結論 .....	123
陸、參考文獻 .....	124



## 圖目錄

圖 2-1 形狀記憶合金的形狀記憶效應 <sup>3</sup> .....	3
圖 2-2 形狀記憶陶瓷的形狀記憶 <sup>5</sup> .....	4
圖 2-3 UPy 的氫鍵偶合 <sup>11</sup> .....	5
圖 2-4 形狀記憶效應示意圖 <sup>17</sup> .....	6
圖 2-5 形狀記憶高分子的材料結構示意圖 <sup>19</sup> .....	7
圖 2-6 形變及回復過程分子運動示意圖 <sup>21</sup> .....	8
圖 2-7 四種類型形狀記憶高分子之 DMA 示意圖 .....	9
圖 2-8 常見聚胺酯的原料 .....	14
圖 2-9 線性聚胺酯與 SBS 共聚物的黏彈性比較 <sup>31</sup> .....	17
圖 2-10 不同尺度下生物結構特性示意圖 <sup>37</sup> .....	19
圖 2-11 (a)超分枝高分子及 (b)dendrimer 示意圖 .....	20
圖 2-12 發散式與收斂式 dendrimer 合成示意圖 <sup>45</sup> .....	21
圖 2-13 Dendrimer 相關衍生物 <sup>45</sup> .....	22
圖 2-14 側鏈樹枝狀聚合物示意圖 <sup>55</sup> .....	23
圖 2-15 Azetidine-2,4-dione 對活性氫的反應性比較表 <sup>57</sup> .....	24
圖 2-16 構築單元 IDD 的反應選擇性 <sup>58</sup> .....	25
圖 2-17 末端樹枝化聚胺酯 <sup>59</sup> .....	26
圖 2-18 線性聚胺酯與側鏈規則樹枝狀聚胺酯 <sup>60</sup> .....	26
圖 2-19 生醫材料應用示意圖 <sup>61</sup> .....	27
圖 2-20 牙齒矯正應用示意圖 <sup>62</sup> .....	28
圖 2-21 微光學元件應用圖示 <sup>64</sup> .....	28
圖 2-22 可逆形狀記憶應用圖示 .....	29
圖 2-23 以金剛烷為基本單位的金剛烴 <sup>66</sup> .....	30



圖 2-24 含類金剛烷聚胺酯之示意圖 <sup>68</sup> .....	31
圖 2-25 金剛烷系列氫鍵物理交聯側鏈聚胺酯之示意圖 .....	32
圖 3-1 實驗流程圖 .....	39
圖 3-2 IDD 的反應過程示意圖 .....	41
圖 3-3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合 .....	42
圖 3-4 金剛烷 poly(urea/malonamide) 鏈延長劑之合成 .....	47
圖 3-5 金剛烷 poly(urea/malonamide) 封端劑之合成 .....	49
圖 3-6 LPU 反應示意圖 .....	52
圖 3-7 SPU 反應示意圖 .....	53
圖 3-8 EPU 反應示意圖 .....	54
圖 4-1 IDD 的合成反應機制 .....	55
圖 4-2 合成 IDD 反應過程之 FT-IR 光譜圖 .....	56
圖 4-3 反應過程中 isocyanate 可能發生之副反應示意圖 .....	57
圖 4-4 IDD 之 FT-IR 光譜圖 .....	57
圖 4-5 IDD 之 <sup>1</sup> H-NMR 光譜圖 .....	58
圖 4-6 G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	60
圖 4-7 G0.5-Ada 之 <sup>1</sup> H-NMR 光譜圖 .....	60
圖 4-8 G0.5-Ada 的 ESI MS 圖 .....	61
圖 4-9 G1.0-Ada 之 TLC .....	62
圖 4-10 G1.0-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	62
圖 4-11 G1.0-Ada 的 ESI MS 圖 .....	63
圖 4-12 G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	65
圖 4-13 G1.5-Ada 之 <sup>1</sup> H-NMR 光譜圖 .....	65
圖 4-14 G1.5-Ada 的 ESI MS 圖 .....	66
圖 4-15 G2.0-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	67
圖 4-16 G2.0-Ada 之 <sup>1</sup> H-NMR 光譜圖 .....	68
圖 4-17 G2.0-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖 .....	68
圖 4-18 G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	70

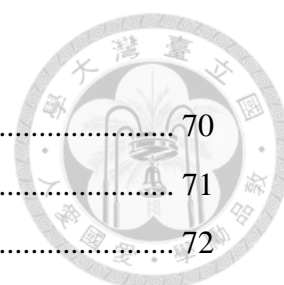


圖 4- 19 G2.5-Ada 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖 .....	70
圖 4- 20 G2.5-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖 .....	71
圖 4- 21 A-G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	72
圖 4- 22 A-G0.5-Ada 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖 .....	73
圖 4- 23 A-G0.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖 .....	73
圖 4- 24 A-G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	75
圖 4- 25 A-G1.5-Ada 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖 .....	76
圖 4- 26 A-G1.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖 .....	76
圖 4- 27 A-G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	78
圖 4- 28 A-G2.5-Ada 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖 .....	78
圖 4- 29 A-G2.5-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖 .....	79
圖 4- 30 E-G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	80
圖 4- 31 E-G0.5-Ada 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖 .....	81
圖 4- 32 E-G0.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖 .....	81
圖 4- 33 E-G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	83
圖 4- 34 E-G1.5-Ada 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖 .....	84
圖 4- 35 E-G1.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖 .....	84
圖 4- 36 E-G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖 .....	86
圖 4- 37 E-G2.5-Ada 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖 .....	87
圖 4- 38 E-G2.5-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖 .....	87
圖 4- 39 含金剛烷 poly(urea/malonamide)之 TGA 熱裂解測試圖 .....	90
圖 4- 40 含金剛烷 poly(urea/malonamide)之 DSC 圖 .....	92
圖 4- 41 聚胺酯預聚物之 FT-IR 光譜圖 .....	96
圖 4- 42 聚胺酯之 FT-IR 光譜圖比較 .....	98
圖 4- 43 聚胺酯之 TGA 圖 .....	100
圖 4- 43 聚胺酯之 DSC 第一次升溫圖 .....	102
圖 4- 45 聚胺酯硬鏈段的聚集形態 (A)有序無結晶 (B)結晶態 .....	103
圖 4- 45 聚胺酯之 DSC 第二次升溫圖 .....	106
圖 4- 47 LPU 系列之機械性質測試圖 .....	110
圖 4- 48 SPU-G1.5 系列之機械性質測試圖 .....	110
圖 4- 49 SPU-G2.5 系列之機械性質測試圖 .....	111



圖 4- 50 拉致結晶對照圖 .....	111
圖 4- 51 LPU 系列儲存模數 .....	113
圖 4- 52 SPU 系列儲存模數.....	115
圖 4- 53 形狀記憶變溫拉力及計算示意圖 .....	117
圖 4- 52 LPU 系列聚胺酯之形狀記憶測試圖 .....	119
圖 4- 53 SPU-G1.5 系列聚胺酯之形狀記憶測試圖 .....	121
圖 4- 54 SPU-G2.5 系列聚胺酯之形狀記憶測試圖 .....	121



## 表目錄

表 2- 1 雙異氰酸酯種類及其優缺點比較 .....	15
表 2- 2 聚多元醇化合物種類及優缺點比較 .....	16
表 4- 1 末端金剛烷 poly(urea/malonamide)元素分析 .....	88
表 4- 2 Poly(urethane/malonamide) 之熱分析數據 .....	92
表 4- 3 側鏈樹枝化聚胺酯之配方表 .....	93
表 4- 4 側鏈樹枝化聚胺酯之配方表 .....	94
表 4- 5 末端樹枝化聚胺酯之配方表 .....	95
表 4- 6 聚胺酯之熱性質數據 .....	107
表 4- 7 SPU 系列之機械性質數據 .....	116
表 4- 8 SPU 系列側鏈物理交聯聚胺酯之形狀記憶數據 .....	122



## 壹、緒論

智慧材料(intelligent material)為一種新型的功能性材料，能感應環境變化而以特定方式回應，在本世紀受到相當廣泛的研究以開發其潛在應用價值，從日常生活、資訊科技，甚至於國防工業都可窺見其蹤跡。一般而言，智慧材料具備下列特徵：

(一)感應特性-夠感知外界或自身所處的環境條件，如負載、應力、應變、振動、熱、光、電、磁、化學、核輻射等的強度及其變化。(二)回應特性-能夠根據外界環境和內部條件變化，即時動態回應。(三)自我調節修復特性-能透過適應或再生機制，來修補某些局部損傷或破壞。

智慧材料包括形狀記憶材料 (shape memory materials)、自我修復材料 (self-healing materials)、壓電陶瓷 (piezoelectric ceramics)、磁致伸縮材料 (magnetostrictive materials)等。目前已發現可應用於形狀記憶材料的材料種類包括合金、陶瓷、高分子、混成材料等，近年來研究發現，形狀記憶高分子相對於合金、陶瓷材料，具有質輕、成本較低、易於加工、多樣設計等特點，因此更具備發展的潛力。

形狀記憶高分子，如圖 1-1 形狀記憶高分子示意圖<sup>1</sup>所示<sup>1</sup>，是新型的高分子材料，可以藉由對合成的認知來設計結構，得到不同性能，以滿足不同應用的需求。科學家除了致力於優化形狀記憶高分子的性能以外，也利用多樣設計的特點以積極發展適用於各種不同環境下的材料，根據其材料回復原理可分為：熱感應型、電感應型、光感應型、化學感應型、濕度感應型等。其中熱感應的形狀記憶效應 (thermoreponsive shape-memory effect)是藉由溫度的改變促成高分子的相變化，以達到形狀記憶效應的觸發，主要分為兩大類型：(一)玻璃轉移溫度( $T_g$ )，(二)熔融溫度( $T_m$ )，使用上的便利讓此類材料的研究和相關開發最為悠久與活躍。除了材料的種類以外，利用分子結構的設計和形態學的控制，可以對於使用需求客製出性能



各異的形狀記憶高分子，因此化學結構的組成和設計上是相當值得注意的。

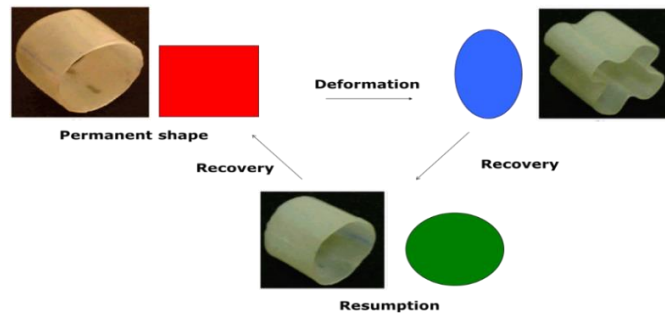


圖 1-1 形狀記憶高分子示意圖<sup>1</sup>





## 貳、文獻回顧

### 2.1 形狀記憶材料之簡介

形狀記憶材料，可細分為三類：(一)形狀記憶合金 (shape memory alloys, SMA): 最早是由 Ölander 在 1932 年發現 Au-Cd 合金的形變在高溫時具回復性。後來在 Cu-Zn、Cu-Sn、In-Tl 等合金中也發現了同樣的現象，但因為材料過於昂貴，未能引起廣泛注意。直到 1962 年，Buechle<sup>2</sup> 等人描述 Ni-Ti 合金的形狀記憶特性，形狀記憶合金始具商業化的能力，原因在於 Ni-Ti 合金較當時已知的其它形狀記憶合金更便宜、安全、機械性質佳。形狀記憶合金的原理如圖 2-1 形狀記憶合金的形狀記憶效應<sup>3</sup> 所示<sup>3</sup>，主要利用材料在不同溫度下馬氏體相 (martensite)、奧氏體相 (austenite) 兩相的無擴散相轉變，低溫時為較軟、易塑形的孿晶馬氏體相 (twinned martensite)，此時給予應力造成有限度的應變形成去孿晶馬氏體相 (detwinned martensite)，釋放應力後在高溫時材料會轉換成較硬、楊氏係數高的奧氏體相，此時材料可消除低溫時的應變而回復原本形狀。另外，形狀記憶合金擁有擬彈性 (pseudoelasticity)，即材料在高溫下受應力時，材料會轉換成去孿晶馬氏體並產生有限度的變形，此時直接釋放應力可使材料由去孿晶馬氏體轉變回奧氏體、材料恢復到原始形狀。

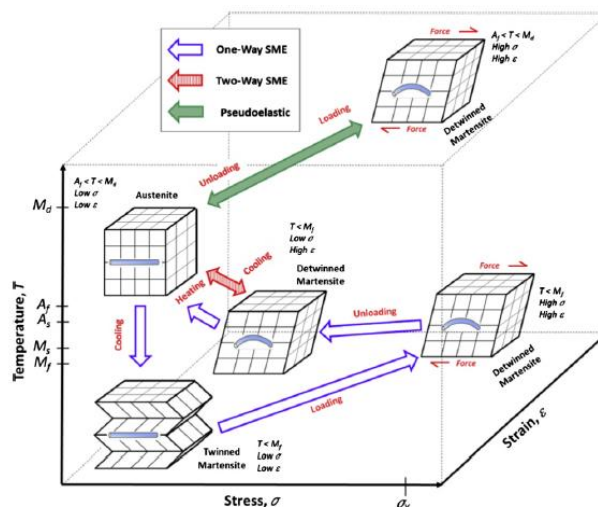


圖 2-1 形狀記憶合金的形狀記憶效應<sup>3</sup>



形狀記憶合金的應用範圍包括機械、醫療、宇航等許多領域，如 F-14 雄貓式戰鬥機的管接頭、齒顎矯正牙橋線、折疊展開式天線等。近期則積極開發形狀記憶合金運用於制動器，特別是在生醫方面的應用<sup>4</sup>

(二)形狀記憶陶瓷 (shape memory ceramics, SMC): 陶瓷材料雖然也有如同形狀記憶合金一般的馬氏體轉變，但是因為陶瓷材料的易碎裂性質而無法展現理想的形狀記憶效應。Lai<sup>5</sup> 等人在 2013 年在此一領域有所突破，如圖 2-2 形狀記憶陶瓷的形狀記憶<sup>5</sup> 所示，以氧化鋯為基礎，製成可承受超過 7% 應變的形狀記憶陶瓷材料。他們製作出尺寸微小 (微米等級) 的陶瓷材料使其有高的表面積-體積比以鬆弛應力，並儘可能降低材料內部的結晶數量，因為較少的結晶數量可以減少晶界，進而降低碎裂發生的可能性。此一設計方法成功得到兼具陶瓷的強度與金屬的柔軟的新型陶瓷材料。

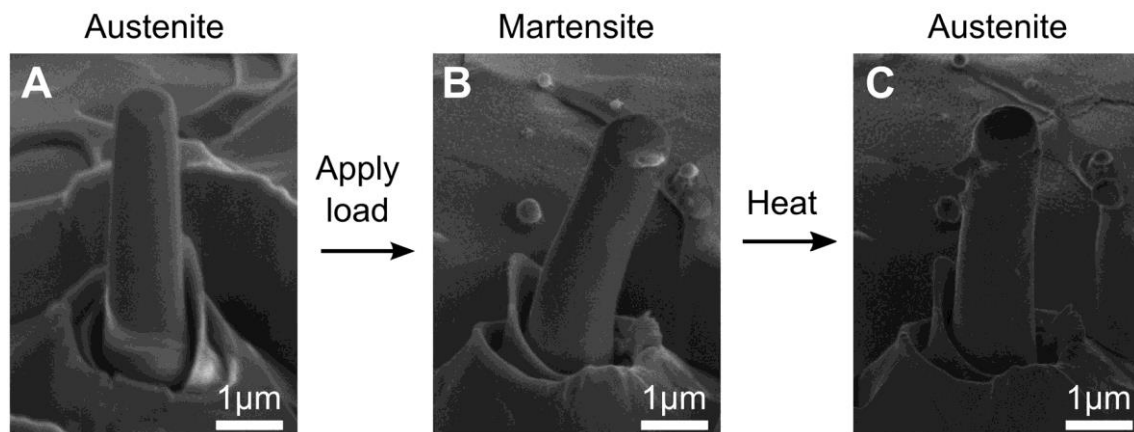


圖 2-2 形狀記憶陶瓷的形狀記憶<sup>5</sup>

(三)形狀記憶高分子 (shape memory polymers, SMP): 最早描述高分子的「形狀記憶」能力，是 1940 年代 Vernon 等人在關於甲基丙烯酸甲酯樹脂牙材的專利中提出<sup>6</sup>。高分子易於改質的特性，賦予形狀記憶高分子各色紛陳的設計策略，以其



交聯種類，可分為化學交聯及物理交聯兩類。化學交聯部分：於 1960 年，利用共價交聯鍵結修飾 Polyethylene(PE)<sup>7</sup>，可作為熱縮管包覆於電纜線絕緣層；其原理為形變的過程中經由 PE 的結晶熔融 (melting temperature) 驅動，而共價交聯鍵結扮演固定形變的角色。近來常見者為利用可逆的 Diels-Alder 環化加成反應，以雙烯-親雙烯體如 furan-maleimide、anthracene-maleimide 等熱可逆 Diels-Alder 反應於高分子系統中創造化學交聯並擔任維持永久架構的角色<sup>8</sup>。另外，Lendlein<sup>9</sup> 等人在 2005 年應用光交聯反應於形狀記憶高分子上，利用波長不同的光觸發 cinnamic groups 的光可逆[2+2]環化加成反應，此可逆的光交聯能讓材料達到形變的維持與回復。物理交聯部分：最常見的為利用氫鍵，例如吡啶 (pyridine)<sup>10</sup>、Ureidopyrimidinone (UPy)<sup>11</sup> (圖 2-3 UPy 的氫鍵偶合<sup>11</sup>)，利用這些分子含有的豐富分子間、分子內氫鍵，加強材料的性質，並利用氫鍵於不同溫度下的強度差以啟動形狀記憶效應。此類材料甚至可利用濕氣為形狀記憶效應的啟動條件<sup>12</sup>，唯回復速度較慢。另外，Polyurethane(PU)系統<sup>13,14,15,16</sup>，是利用相分離之硬鏈段及軟鏈段，分別扮演永久架構及可逆架構，利用軟鏈段的玻璃轉移溫度(T<sub>g</sub>)或結晶熔點(T<sub>m</sub>)啟動形狀記憶效應。相較於形狀記憶金屬與陶瓷材料，形狀記憶高分子具有可承受較大應變 (可達 800%)<sup>17</sup>、質輕、價格便宜、可在溫和環境下製造與加工等優勢，加上形狀記憶高分子具有多樣性設計、易於改質的特點，可輕易針對特定的使用情境客製化材料性質，因此最具備發展潛力。

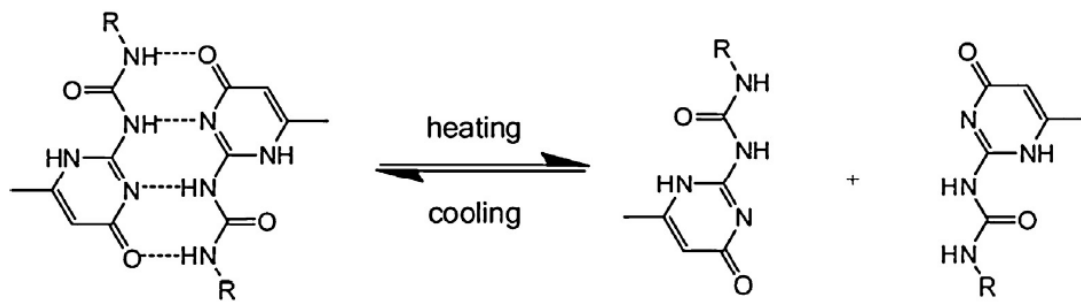


圖 2-3 UPy 的氫鍵偶合<sup>11</sup>



### 2.1.1 形狀記憶高分子的原理

熱致型形狀記憶高分子的記憶行為流程如圖 2-4

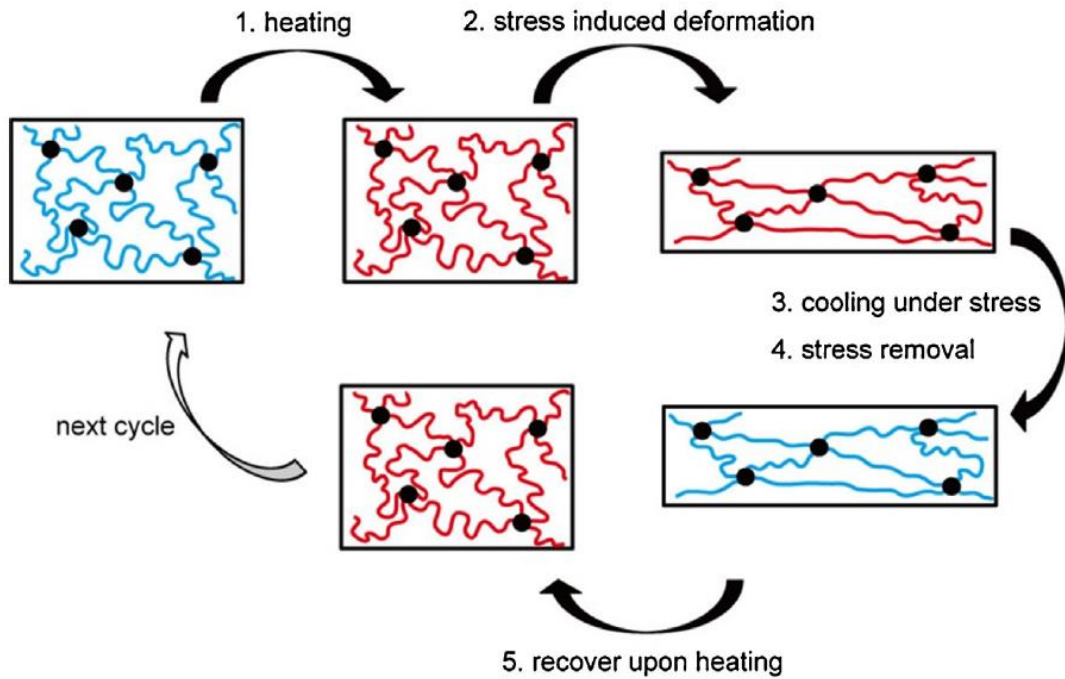


圖 2-4 形狀記憶效應示意圖<sup>18</sup>所示。在使用材料之前，需要將材料先加熱至高溫，以將材料塑形成永久形狀 (permanent shape)。待材料冷卻後，材料呈現硬質塑膠般的性質，再度升溫至超過某轉變溫度 (transition temperature,  $T_{trans}$ ) 後，分子鏈獲得較高的移動能力，材料變成軟質的彈性體或橡膠一般，此時可以輕易讓高分子變形而做成任意的第二種形狀。在維持應力的情況下冷卻材料至低於  $T_{trans}$ ，材料將因為高分子鏈缺乏移動能力而固定住，此時可得到暫時形狀 (temporary shape)。隨後去除應力，如果是具有形狀記憶能力的材料，材料應能維持此一形變而不會縮回，相對而言，不具備形狀記憶能力的材料 (如天然橡膠) 具備橡膠彈性，在解除應力後材料即會回復到原本狀態，不具有維持形變的能力。如此先升溫變形再降溫固定、去除外力的流程稱為 programming。隨後再次加熱至適當的溫度，分子鏈再度獲得足夠的運動能力，在回復應力的作用下，可以使材料恢復到初始的形狀。

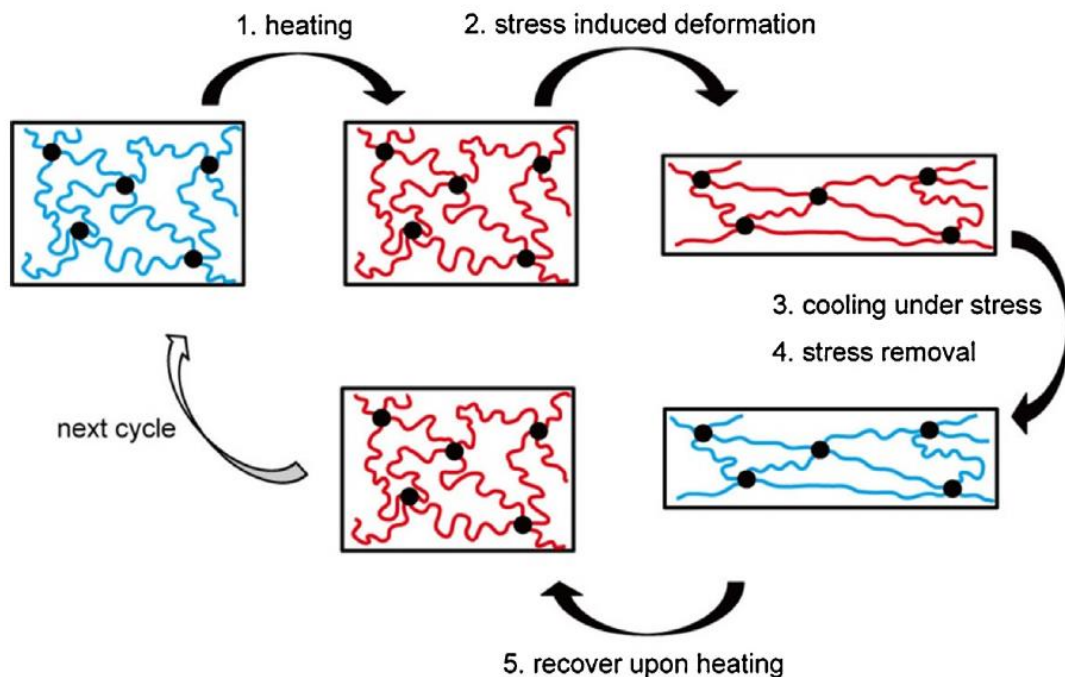


圖 2-4 形狀記憶效應示意圖<sup>18</sup>

中所示材料中在 $T_{\text{trans}}$ 前後分子鏈運動能力有明顯變化的部分，稱之為可逆相 (switch phase)，材料回復至原本形狀的驅動力是來自於「熵彈性」(entropy elasticity)，即分子鏈欲從較不穩定 (熵值低、能量高) 的伸長狀態回至較穩定 (熵值高、能量低) 的自由伸展狀態的傾向<sup>19</sup>。為使材料擁有良好的形狀記憶能力，應確保材料的形變是來自分子鏈的形態變化，而非來自分子鏈之間的滑動，因此材料需具備交聯點 (圖2-4) 中的黑點部分)。結合以上概念，在熱致型形狀記憶高分子的材料設計策略上，應如圖2-5形狀記憶高分子的材料結構示意圖<sup>20</sup>所示，材料內部應具備至少兩個不完全相容的相，分別是維持永久形狀的固定相 (permanent network) 和造成暫時形狀的可逆相。固定相可以為具有化學交聯的結構、具有物理交聯的結構 ( $T_m$  或  $T_g$  較高的一相)、互穿網狀結構、鏈糾纏 (entanglement) 等，在材料受外力而變形時負責永久形狀的維持，並在變形後的升溫階段提供形狀回復的架構，而可逆相通常是  $T_m$  較低的結晶態或  $T_g$  較低的玻璃態、液晶相的轉變區間、超分子作用力、可逆共價



鍵等，會隨著外界的刺激而硬化和軟化。

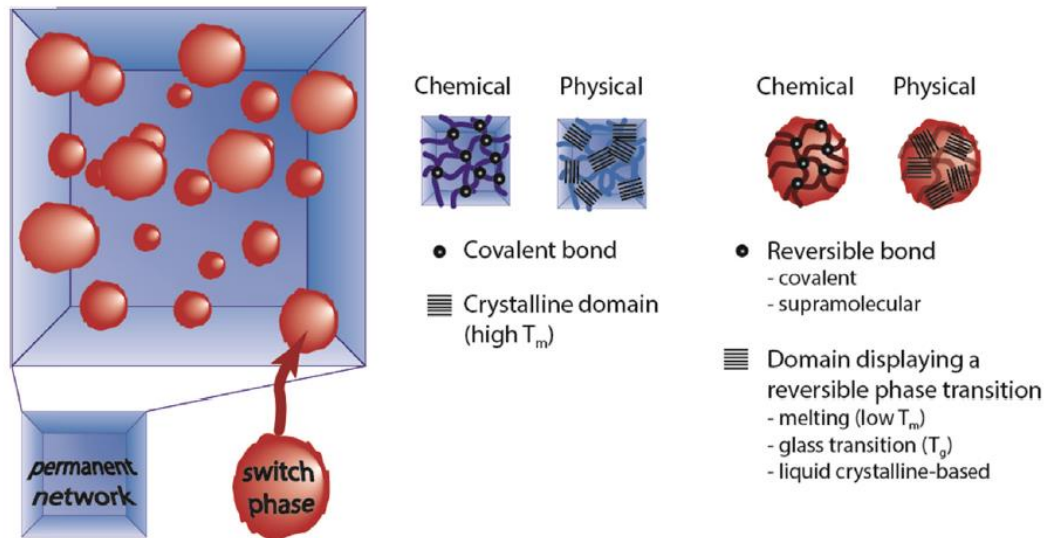


圖 2-5 形狀記憶高分子的材料結構示意圖<sup>20</sup>

### 2.1.2 熱感應型(thermo-responsive)形狀記憶高分子

對於此類形狀記憶高分子而言，最重要的是兩相個別的結晶熔融溫度或玻璃轉移溫度。圖 2-6 形變及回復過程分子運動示意圖<sup>22</sup>為形變及回復的示意圖<sup>21</sup>，可看到固定相的交聯點擔任維持形狀的角色。在到達可逆相的變形溫度時(高於其  $T_g$  或  $T_m$ )，可逆相處於流動狀態，施加外力可產生形變，將溫度降低至低於  $T_g$  或  $T_m$  時分子鏈運動能力會受到限制，即便不施力，材料的暫時形狀仍可固定，再度加熱時可逆相又具有運動能力，材料便回復至永久形狀。

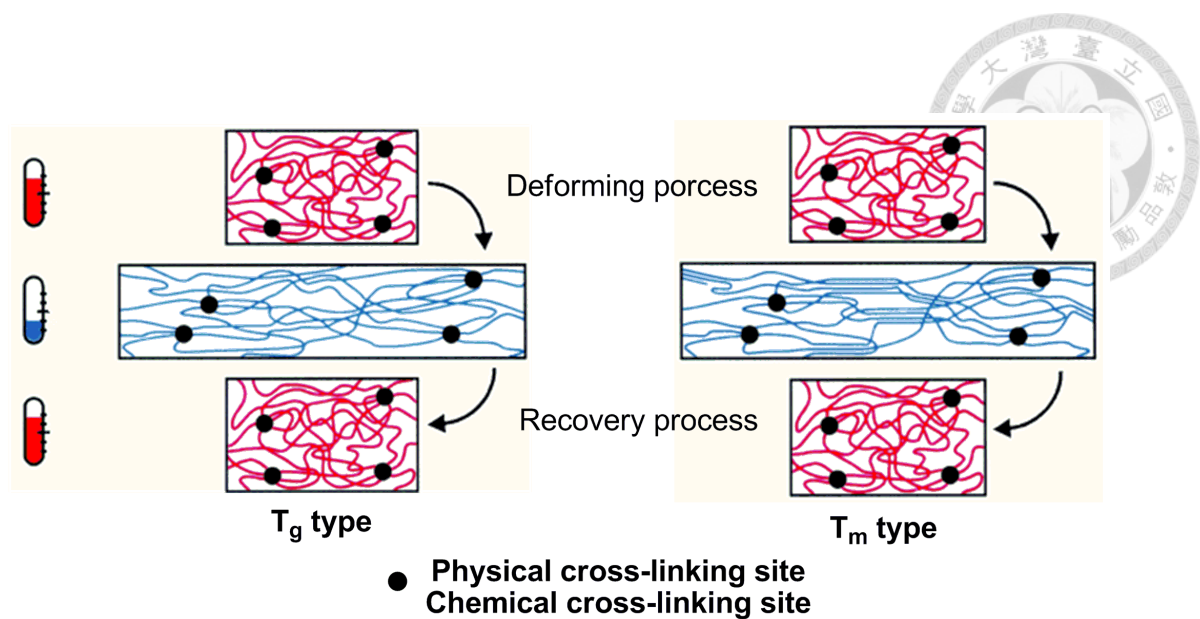


圖 2-6 形變及回復過程分子運動示意圖<sup>22</sup>

圖 2-7 四種類型形狀記憶高分子之 DMA 示意圖所示為熱致型 SMP 的動態機械分析圖形 (dynamic mechanical analysis)，(1)、(3)分別為利用玻璃轉移溫度為相轉變區間的化學交聯型網狀高分子或物理交聯型共聚高分子 (copolymer)，(2)、(4)分別為利用結晶熔融溫度為相轉變區間的化學交聯型網狀高分子或物理交聯型共聚高分子。其中化學交聯型的高分子屬於熱固性高分子，因為容易在產品成型前就發生交聯，而且在高溫下不易造成結構瓦解，因此無論在加工或環保上都受到限制，但因分子間的結構為共價鍵結，所以具有良好的機械性質與形狀記憶能力。物理交聯型的高分子屬於熱塑性高分子，具有回收再利用的優勢，因其機械性質較差，所以合成時的溫度選擇及控制相對重要。以下將對此四類形狀記憶高分子進行詳細探討：

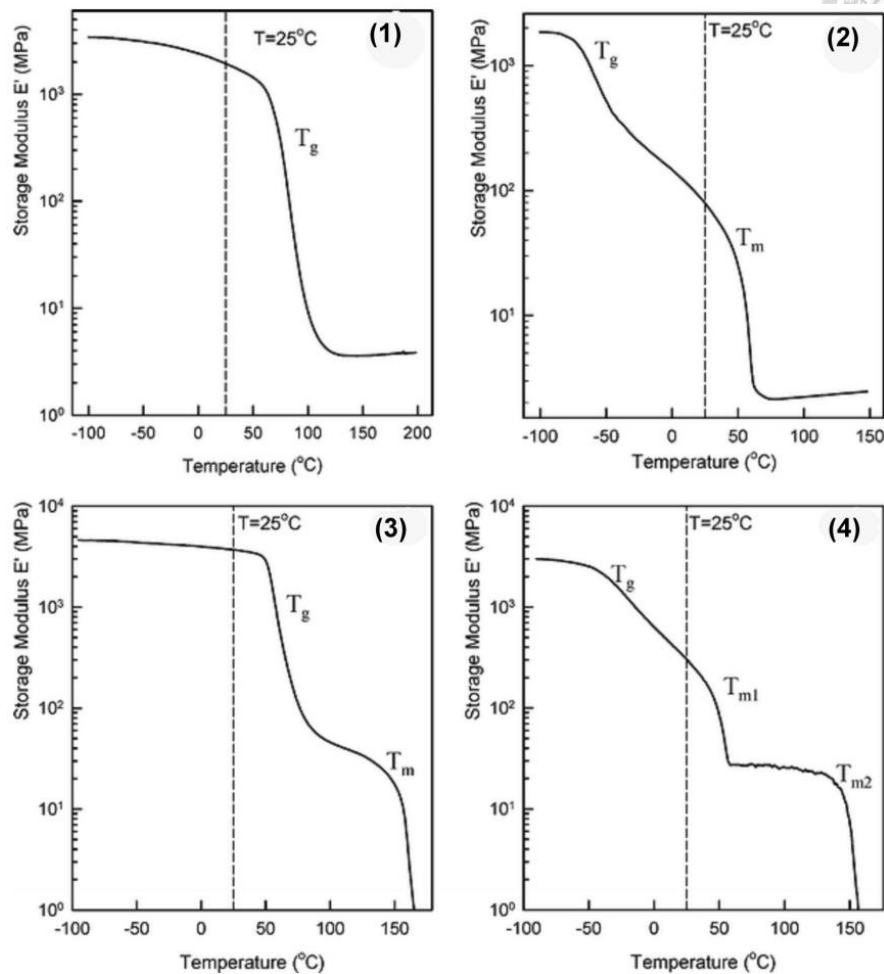


圖 2-7 四種類型形狀記憶高分子之 DMA 示意圖

使用  $T_g$  為形狀記憶區間的 SMP，一般是採用  $T_g$  高於室溫的高分子材料。相較於以結晶熔點驅動形狀記憶能力的 SMP，此類 SMP 會因為寬廣的玻璃轉移區間（為二級相轉變）而有較慢的回復速度，因此這類材料不適合用在需要快速回復的情況，不過在生醫領域上頗有潛力，原因是無定形狀態的高分子被水解的速度比結晶性高分子更快<sup>23</sup>。此類材料的特點在於可經由調整交聯密度而改變  $T_g$ ，圖 2-7 四種類型形狀記憶高分子之 DMA 示意圖(1)所示的化學交聯型熱固性高分子，此類材料除了有明顯的  $T_g$  以外，橡膠態下還有共價交聯所賦予良好彈性，而且共價交聯可以抑制鏈與鏈之間的分運動，因此有良好的形狀記憶能力。此外，不同的交聯密度會有不同的  $T_g$ ，因此可輕易調整高分子的形狀記憶區間。例如從





oligo(bisphenol A)diglycidyl ether 和 Jeffamines 得來的環氧樹脂，其  $T_g$  可依熱固成份的組成而被控制在  $31\sim 93\text{ }^\circ\text{C}$ ，更高的交聯密度可得到更快的回復速度<sup>24</sup>。圖 2-7 四種類型形狀記憶高分子之 DMA 示意圖(3)所示為物理交聯型熱塑性高分子，例如在聚胺酯中採用  $T_g$  較高的軟鏈段，Lendlein 等人以星狀 oligo[(rac-lactide)-co-glycolide]為軟鏈段， $T_g$  可被控制在  $50\sim 65\text{ }^\circ\text{C}$ 。此類材料有良好的可塑性，但是也因為缺少化學交聯而有較差的回復應力 (recovery stress)，多次進行形狀記憶測試後記憶效果也變得較差<sup>25</sup>。

以結晶熔融為形狀記憶區間的 SMP，一般擁有遠低於室溫的  $T_g$ 。此類材料和  $T_g$  型 SMP 的主要差異在於此類型是利用分子的結晶性(crystallinity)做為可逆相，在降溫時可逆相會結晶而固定住暫時形狀，再度升溫時結晶熔融成流動相，分子鏈具有高度的移動能力，故可回復至原始形狀。 $T_m$  為一級相轉變，溫度區間短，由 DMA 圖可注意到此類 SMP 在進入  $T_m$  時曲線有明顯轉折，因此這類材料的形狀回復速度一般比  $T_g$  型快。圖 2-7 四種類型形狀記憶高分子之 DMA 示意圖(2)所示為化學交聯型半結晶橡膠，係利用化學交聯來維持永久形狀，且擁有良好的形狀恢復能力<sup>26</sup>。圖 2-7 四種類型形狀記憶高分子之 DMA 示意圖(4)為物理交聯型的共聚物，最常見者為聚胺酯 (polyurethane, PU)<sup>27</sup>，聚胺酯具有硬、軟兩鏈段，硬鏈段具有極性作用力、氫鍵、結晶等物理交聯，因此可承受較高溫度不會變形，軟鏈段則具有結晶性，做為可逆相。

綜合以上，物理交聯型的 SMP 雖然形狀記憶效果一般而言不如化學交聯型，但是因為易於加工，受到廣泛的研究與討論。無論是  $T_g$  型或  $T_m$  型，這類材料通常採用相分離型的共聚高分子，各鏈段有各自的熱性質，利用堅硬的結晶或玻璃區塊來固定暫時形狀。除了區塊極性差異所造成相分離現象外，氫鍵及離子鍵作用力也可補強物理交聯程度。

物理交聯型高分子被廣泛運用在熱感應型的形狀記憶材料中，最早開始於



1980 年代，日本三菱重工的 Hayashi 等人<sup>13</sup>發表了  $T_g$  型的形狀記憶聚胺酯， $T_g$  物理交聯型(熱塑型)形狀記憶材料範圍介於 $-30\text{ }^\circ\text{C}$  至  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ，其中硬鏈段組成為 TDI 或 MDI，配上不同分子量的軟鏈段 poly(propylene oxide)( $M_n=400$ 、 $700$ 、 $1000$ )，此產品可應用於自動阻氣門(auto chock)或是熱感應型調節閥(thermo-sensitive switching valve);隨後於 1992 年 Shunichi 等人<sup>28</sup>發表具備形狀記憶的纖維絲專利， $T_g$  範圍介於 $-45\text{ }^\circ\text{C}$  至  $48\text{ }^\circ\text{C}$ ，此類型聚胺酯可增加布料的防皺性(crease resistance)。硬鏈段大致上可分類為 TDI、MDI 及 HDI 配上不同鏈延長劑 EG、PG 及 Bisphenol A 等；軟鏈段類型包含 poly(ethylene glycol)、poly(propylene glycol)、poly(tetra methylene ether glycol)、poly(caprolactone)等。

## 2.2 聚胺酯樹脂之簡介

聚胺酯 polyurethane，顧名思義，即是主鏈中含有胺基甲酸酯 (urethane group) 重覆單位的高分子。最早是由 Otto Bayer 等人<sup>29</sup>在 1937 年製備出，原本是想合成出未含有 Nylon 的 Polyamide 專利的新型材料。先將二胺(diamines)和脂肪族二異氰酸鹽(aliphatic diisocyanates)反應合成出聚尿素(polyurea)材料，經由分析後發現，此材料具有強親水性及抗溶劑性，但在其他測試中，仍無法跟聚醯胺互相抗衡。為了改善材料的性質，改用芳香族二異氰酸鹽(aromatic diisocyanates)和高分子量的聚醇(polyol)合成出更適合應用於纖維的聚胺酯彈性體<sup>30</sup>。不過聚胺酯的真正崛起要等到二次大戰後，英國 ICI 及美國杜邦(Dupont)取得德國發展聚胺酯的技術以及研究資料，改善聚胺酯原料和本身的製備過程，才引起大家的興趣。最早工業化的聚胺酯為採用聚酯型聚醇的聚胺酯泡棉，而聚醚型聚醇的聚胺酯泡棉在 1957 年後才由 Wyandotte Chemical Co. 開始工業化生產。到了 1960 年代，由於之前已經改善了聚胺酯的原料和製程，包括金屬有機系列催化劑的誕生、利用環氧樹脂聚合得到抗老化能力較佳的聚醚型多元醇、使用光氣法將苯胺和甲醛製備出 polymeric MDI



等，這些聚胺酯單體的應用此時才開始引發整個聚胺酯產品的開發。除了聚胺酯泡棉、彈性體、塗料、彈性纖維以外，還有聚胺酯合成皮革。我國每年產值大約新台幣 100 億元以上，全世界聚胺酯總產值更高達新台幣 500 億元，其目前主要生產國家已經從台灣、南韓、日本轉移到中國大陸，由於轉型和升級的壓力不容小覷，必須開發出更高機能型與附加價值，如家俱、建材、生醫材料與汽車用材等為未來技術研發之重心。

### 2.2.1 聚胺酯之原料及特性<sup>31</sup>

在聚胺酯合成原料中可分為三個組成：(1)異氰酸鹽(isocyanate)、(2)聚醇(polyol)及(3)鏈延長劑(chain extender)，如圖 2-8 常見聚胺酯的原料所示。異氰酸鹽的反應活性來自於其異氰酸酯結構，在異氰酸酯中的 N 與 O 原子均有高的電負度，使 C 原子帶正電，易被親核試劑攻擊而發生親核加成反應，因此異氰酸酯可以快速和活性氫化合物反應。若不考慮立體障礙，活性氫化合物的親核性或異氰酸酯的親電性越大時，反應速率越快，因此芳香族及脂肪族兩大類異氰酸鹽相較之下，芳香族異氰酸鹽一般擁有更快的反應速率，原因是芳香環會吸引電子形成共振結構，使 C 原子的正電性增加。兩類型雙異氰酸酯的種類與優缺點比較如表 2- 1 雙異氰酸酯種類及其優缺點比較，芳香族如 toluene diisocyanate (TDI)及 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)，TDI 具有價格優勢，但是 MDI 反應性較佳、毒性低，且因為 MDI 的結構具有對稱性，因此合成出來的聚合物硬鏈段可在適當的條件下結晶，形成較好的物性及較高的  $T_m$ 。脂肪族系列因為可賦予聚合物較佳的光穩定性及抗水解性、熱降解性，一般應用於塗料、裝飾塗層上，常用的單體包含 HDI (hexamethylene diisocyanate)、IPDI (isophorondiisocyanate) 及 H<sub>12</sub>MDI (4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate)。異氰酸鹽結構的對稱性影響聚合物的性質很大，對稱性的增加會使得硬鏈段更容易結晶，且可增加微相分離程度，進而提升了材料



的硬度、模數及抗磨性。

聚醇為聚胺酯的重要原料，需是具有至少兩個羥基的多元醇化合物，分子量按照需求而處在數百至數千的範圍，按照主鏈上含有的官能基種類，可分為聚醚型 (polyether)、聚酯型 (polyester)、聚碳酸酯型 (polyacrylate) 等，軟鏈段的分子量、分子結構、官能度等對於聚胺酯的性能有重大影響，如微觀相分離、結晶性、機械性質等，其特性比較如表 2-2 所示。

鏈延長劑一般是至少兩個胺基或羥基的小分子化合物，分別會和 isocyanate 形成尿素官能基 (urea group) 或胺基甲酸脂官能基 (urethane group)，兩者不僅會影響機械性質，且會影響相分離的程度。鏈延長劑的主要功能在於增加聚胺酯的分子量。一般 PU 的合成法為二步法：先以異氰酸鹽和聚醇合成分子量較低、以 isocyanate 封端的預聚物，再加入小分子的醇/胺以達到鏈延長的效果。PU 的另一合成法為一步法，同樣常加入小分子的多元醇/胺，利用其較高的反應活性使分子量快速增長。若是採用具有多於兩個官能基的鏈延長劑，可達到交聯的效果。

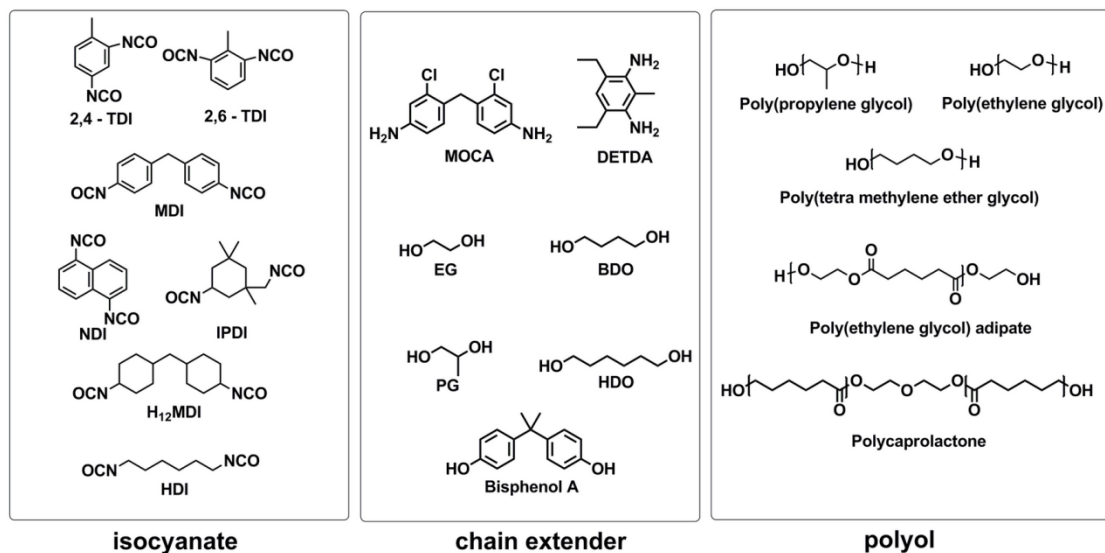


圖 2-8 常見聚胺酯的原料



表 2-1 雙異氰酸酯種類及其優缺點比較

分類	NCO 種類	優點	缺點
脂肪族	Isophorone diisocyanate (IPDI)	耐磨耗性佳 屈折性佳 耐光性佳	耐候性差 耐熱性差
	Hexamethylene diisocyanate (HDI)	耐熱性佳 機械性質優 耐候性佳 耐光性佳	價格高 揮發性高 毒性高
	H <sub>12</sub> MDI [bis(cyclohexyl)methylene diisocyanate]	耐熱性佳 機械性質優	價格高 毒性高 無結晶性 反應性差
	TMXDI (tetramethylene xylene diisocyanate)	毒性低 柔軟性佳	耐熱性差 反應性差
芳香族	Methylene diphenyl diisocyanate (MDI)	價格低 機械性優異 反應較 TDI 快	黃變性 結晶性
	Toluene diisocyanate (TDI)	價格較 MDI 低 柔軟性佳 反應快	黃變性 毒性高



表 2-2 聚多元醇化合物種類及優缺點比較

聚醇化合物種類	優點	缺點
<u>聚醚系聚醇化合物</u> PEG (polyethyl glycol) PPG (polypropyl glycol) PTMEG (polytetramethylene glycol)	柔軟性、可撓性優 水蒸氣透過性優 耐水解性佳 低、高分子量均有 耐溶劑性可 價格相對較低	低表面能 接著性差 耐候性差 韌性較差 物性相對較低
<u>聚酯系聚醇及其共聚合物</u> PCL (polycaprolactone glycol) PBA (polybutanediol-co-adipate glycol) PHA (polyhexanediol-co-adipate glycol)	接著表面能優 強韌、耐磨耗優 柔軟性、可撓性佳 屋外安定性佳 物性較醚類佳 低、高分子量均有	耐水分解性較差 水蒸氣通過性小 價格高於醚類
<u>聚碳酸酯型聚醇化合物</u> polyacrylate glycol	耐水分解性優 可撓性佳 耐磨耗性優	價格較高

由於二異氰酸酯和鏈延長劑的結構內部有許多胺基甲酸脂官能基、尿素官能基、苯環等強氫鍵、強極性、短鏈段的官能基，使其容易因靜電作用力締合而顯得僵硬、不易改變形狀，有較高的玻璃轉移溫度，在室溫下呈現玻璃態或半結晶態，稱之為「硬鏈段」(hard segment)。聚醇和聚醚結構中含有大量的碳氧單鍵、碳碳單鍵，單鍵的內旋轉使其顯得柔順，有較低的玻璃轉移溫度，在室溫下一般呈橡膠態並呈現柔韌特質，稱之為「軟鏈段」(soft segment)。兩鏈段截然不同的表現使



兩者傾向不相容，有自發性相分離而形成微區 (microdomain)。相關研究最早是 Cooper 和 Tobolsky 比較線性聚酯型聚胺酯和苯乙烯—丁二烯—苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)的黏彈性質，如圖 2-9 線性聚胺酯與 SBS 共聚物的黏彈性比較<sup>32</sup>所示<sup>32</sup>，發現這兩者皆具有很高的高原模數(plateau modulus)，但聚胺酯卻沒有共價交聯或結晶。因此 Thomas 利用 TEM 來觀察鏈段式聚胺酯的二相結構，將聚胺酯的結構聯想為 $(AB)_n$ ，A 為硬鏈段，聚合度 1~10，B 為軟鏈段，聚合度 15~30。此 $(AB)_n$ 材料混合熱為正值，表示趨向相分離，然而此共聚物分子的局部解剖學顯示，此結構利用 AB 聚集的限制，導致微區(microdomain)結構。以熱力學的觀點，正值的表面自由能把 AB 微區間的界面結合起來，以提供微區成長(growth of domain)的驅動力。例如：PEG (polyethylene glycol)和 TDI 反應，在反應初期，聚醇與異氰酸鹽反應，形成極性聚胺酯，此時相容性增加；當反應持續進行，巨分子逐漸形成鏈段式結構，此時非極性的軟鏈段及高極性的硬鏈段並不相容，在溫度低於 120 °C 時會有相分離現象產生，伴隨著自發的、共價性連結的微相形成。這個過程在降溫時持續進行，相互密合著的結構包含柔軟的軟鏈段，使材料擁有高變形能力，相對的，也包含著受物理作用力影響而固定之硬鏈段微區。

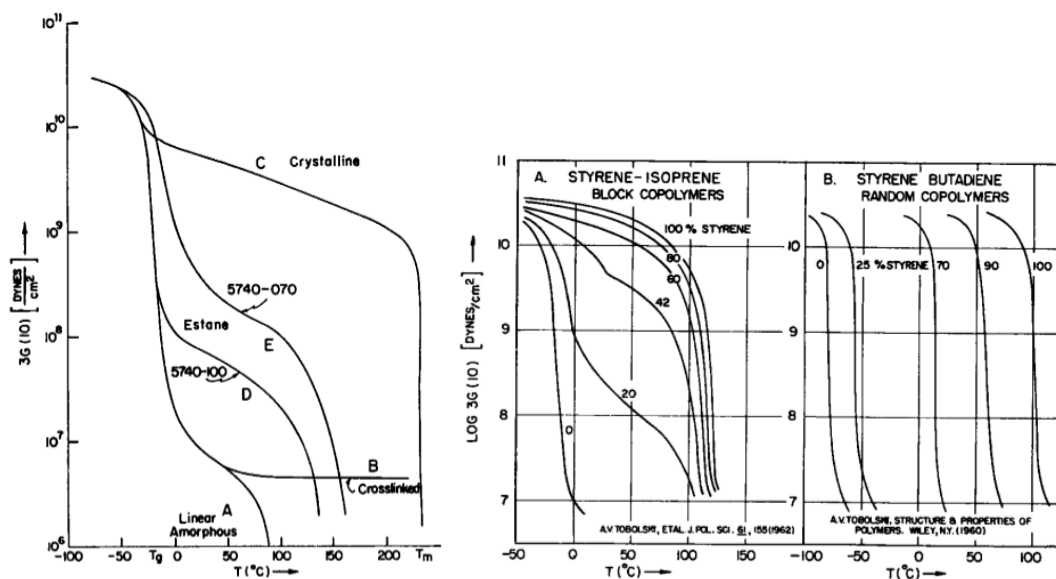


圖 2-9 線性聚胺酯與 SBS 共聚物的黏彈性比較<sup>32</sup>



### 2.2.2 形狀記憶聚胺酯的設計

聚胺酯為形狀記憶高分子的主要種類之一，科學家一直致力於找出良好的形狀記憶聚胺酯應具備的條件，Kim 等人以分子量為 2000、4000、8000 的 polycaprolactone diols (PCLs) 為軟鏈段；MDI 與 1,4-butanediol (BD) 為硬鏈段，發現增加軟鏈段的分子量對於高、低溫下的儲存模數均有助益，原因是分子量高的軟鏈段結晶性較好。而軟鏈段含量增加則會降低高溫儲存模數、提升低溫儲存模數，原因是軟鏈段多則材料傾向於相分離<sup>33</sup>。Jing 等人以硬鏈段種類為變量，發現回復應力 (recovery stress) 與其有關<sup>34</sup>。Chun 等人以硬鏈段含量為變量，發現硬鏈段的含量適中才能有良好的形狀記憶能力，過多則材料會太硬，過少則沒有足夠的作用力或物理交聯與維持永久形狀<sup>35</sup>。綜合言之，良好的形狀記憶聚胺酯應要有以下兩大特性：(一) 良好的微觀相分離。(二) 足夠的硬鏈段作用力。為達到以上目的，Lee 等人將離子基團引入鏈延長劑<sup>36</sup>、Wang 等人將 azobenzene 引入鏈延長劑<sup>37</sup>，均加強了硬鏈段間的作用力以促進微觀相分離、改善形狀記憶能力。

### 2.3 規則樹枝狀分子(dendrimer)簡介

數十億年以來，大自然對於物種演化及結構複雜化一直扮演默默的推手<sup>38</sup>；然而人類藉由不同的合成方式來創造新物質及控制複雜度的歷史卻只有短短兩百年，基於共價鍵合成(covalent synthesis)之重要里程碑如下所示：1789 年 Lavoisier 提出原子合成(atom synthesis)，1808 年 Dalton 提出分子學說(molecular hypothesis)，1828 年 Wohler 提出有機化學(organic chemistry)，1926 年 Staudinger 提出巨分子學說(molecular hypothesis)。相對於大自然的演進，人類在創造物質及操控分子技術仍具備很大的發展空間<sup>39</sup>，近年來人們在分子的結構設計上有逐漸效法大自然的趨勢<sup>40</sup>，如圖 2-10 不同尺度下生物結構特性示意圖<sup>38</sup>所示：蓮花葉表面的自潔效應(self-cleaning)、壁虎四肢的運動、章魚的超強吸力、孔雀羽毛的顏色變化及蟬眼睛





的抗反射作用等，由毫米至奈米尺度可發現大自然的鬼斧神工，並從中獲得分子結構設計靈感。



圖 2- 10 不同尺度下生物結構特性示意圖<sup>38</sup>

現今合成有機分子及相關衍生物的方式大致上可區分為：(1)有機化學 (traditional organic chemistry)、(2)高分子化學(traditional polymer chemistry)及(3)樹枝狀巨分子化學(dendritic macromolecular chemistry)。大致而言，利用有機化學可合成結構確立的小分子，而高分子化學及樹枝狀巨分子化學則提供高分子及無限可能的結構設計策略。在這三種合成路徑中，以樹枝狀巨分子化學擁有最精準合成結構的能力，並且提供媲美大自然演化的複雜衍生物，可從奈米尺度出發控制分子的大小、形狀及表面化學，提供一個仿生學研究平台。

近年來有關樹枝狀巨分子化學的相關研究數量高達 2000 篇以上，根據結構對稱性可區分為兩大類：(1)超分枝高分子(hyperbranch polymer)、(2)規則樹枝狀分子



(dendrimer)，如圖 2- 11 (a)超分枝高分子及 (b)dendrimer 示意圖所示。超分枝高分子結構呈現不規則排列，優勢為單釜製程(single-pot process)，反之缺點為分子量分佈廣；dendrimer 擁有高度規則之分枝結構、利用逐步反應(step reaction)的方式精準控制分子大小及設計多樣化，為超分枝高分子所不及。Buhleier 等人<sup>41</sup>於 1978 年利用 acrylonitrile 加成及還原反應製備出類似 dendrimer 之分枝型胺類化合物，即為超分枝高分子。Tomalia 等人<sup>42</sup>於 1984 年最先發表 poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimer，也締造最早商品化紀錄。Dendrimer 由三個基本結構組合而成，包括：(1)核心(core) (2)重覆接枝單位(repeating unit) (3)外圍官能基(periphery group)。學理上相關研究由 Naylor 等人<sup>43</sup>預測隨代數(generation)成長，因擁擠效應誘導(congestion induced)其分子構型由平面鬆散結構轉變為擁擠的球體，此預測理論隨後由 Turro 等人<sup>44</sup>及 Hawker 等人<sup>45</sup>利用光學物理量測及溶致效應(solvatochromic effect)所驗證。

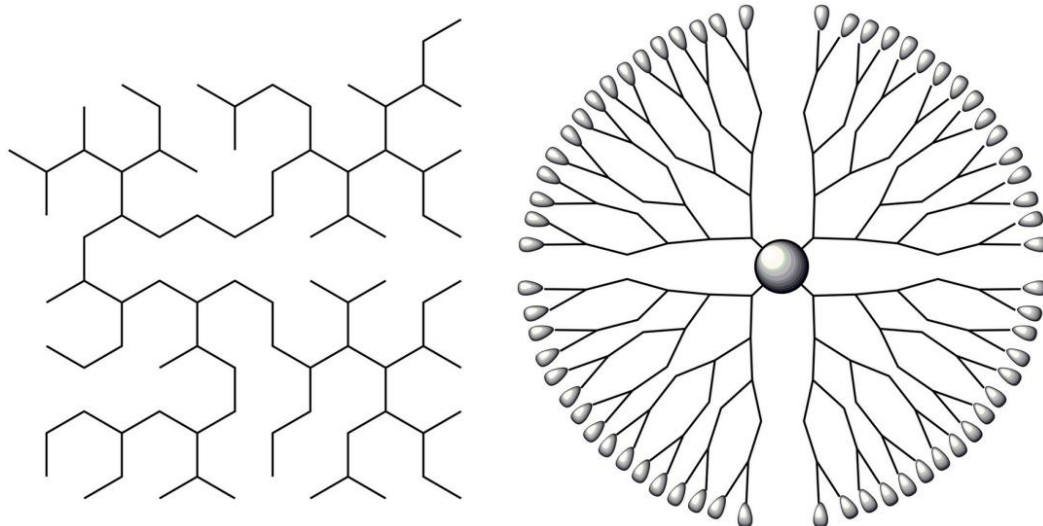


圖 2- 11 (a)超分枝高分子及 (b)dendrimer 示意圖

### 2.3.1 規則樹枝狀分子合成路徑

合成路徑依據成長方向可分為發散式(divergent type)及收斂式(convergent type)

二大類如圖 2- 12 發散式與收斂式 dendrimer 合成示意圖<sup>46</sup>所示<sup>46</sup>，茲分述如下：

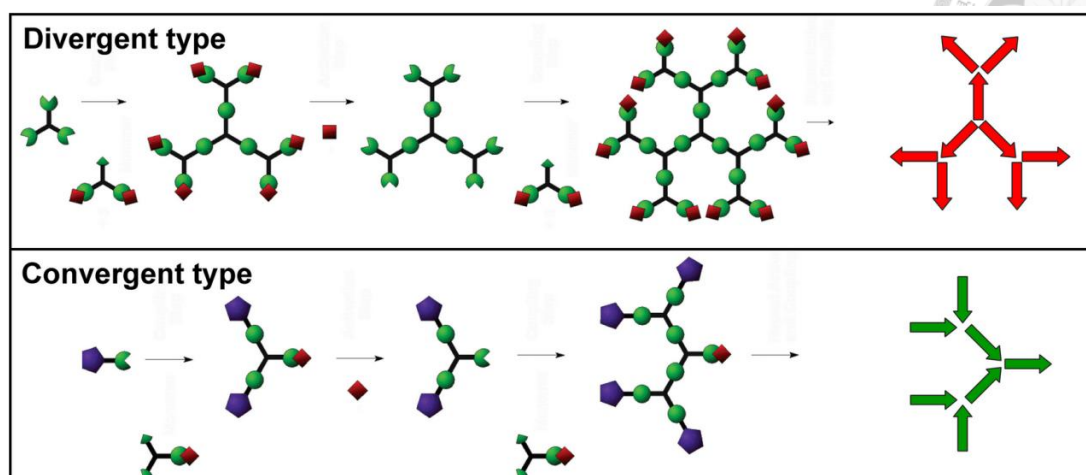


圖 2-12 發散式與收斂式 dendrimer 合成示意圖<sup>46</sup>

發散式由核心作為出發點，逐步加入構築單元(building block)或單體(monomer)由內向外成長，詳細步驟如下所示：核心擁有三個反應點，加入的構築單元只有一個反應點與核心作用，經由活化後與後續構築單元繼續反應，此法最早由 Tomalia 與 Newkome 分別於 1985 年提出。Tomalia 等人<sup>44</sup>發表星狀 PAMAM dendrimer，採用 acrylate ester 與 ethylene diamine 為線性構築單元，反覆經由 Michael addition 與 amidation 反應；Newkome 等人<sup>47</sup>利用兩種不同分枝型構築單元加成反應，利用官能基活性選擇來控制反應，陸續有相關文獻採用分枝型概念設計<sup>48,41</sup>。此時外圍官能基數以指數的方式成長，因此必須加入過量的構築單元，才能有效完全接枝。反應過程中過量構築單元因分子量差異可利用蒸餾(distillation)、沈澱(precipitation)及超過濾(ultrafiltration)等方法移除；然而結構缺陷之 dendrimer 其性質相近，需耗費繁瑣純化步驟達成，反應點活化效率會隨代數增加而下降，成為發散式合成路徑之困難點之一。

收斂式概念最早由 Miller 等人<sup>49</sup>提出由外向內成長，製備單一分子量分佈的 dendrimer，改善發散式接枝不完全的缺點，詳細步驟如下所示：起始單體只擁有一個反應點與加入的構築單元兩個反應點反應，經過活化後與後續構築單元繼續反應，最大特色為反應點數目固定，精準控制接枝量，免除副反應(side reaction)且不



需加入大量的構築單元；同年 Hawker 等人<sup>50</sup> 導入相同概念合成出一系列高代數的規則樹枝狀分子。外圍官能基數以倍數的方式成長及單一反應點的特性，使得收斂式規則樹枝狀分子可應用於建構複雜巨分子架構，如圖 2-13 Dendrimer 相關衍生物<sup>46</sup> 所示：(a)side-chain dendritic polymer<sup>51,52</sup>、(b)dendronized linear polymer<sup>51,52</sup> 及 (c)dendritic-linear star copolymer<sup>53,54,55</sup> 等。

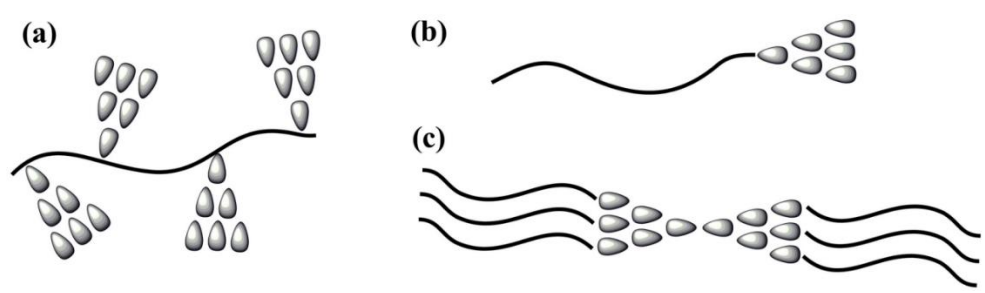


圖 2-13 Dendrimer 相關衍生物<sup>46</sup>

### 2.3.2 規則樹枝狀衍生物

側鏈樹枝狀聚合物(side chain dendritic polymers)可將其視為線型聚合物和樹枝狀聚合物的”結構共聚物”，始於 1987 年 Tomalia 等人<sup>56</sup> 的專利中，首次提及以線型聚乙烯亞胺(PEI)為主鏈的樹枝化聚合物。隨後才開始有這類聚合物的文獻探討。由線型聚合物主鏈聚合度來決定柱狀樹枝化聚合物的長度，由樹枝單元代數來決定其半徑<sup>51</sup>。當樹枝狀構築單元所提供的立體障礙不夠大時，材料會形成略彎曲的蠕蟲狀(worm)聚合物，反之線型分子上的樹枝構築單元之密度和代數達到一定程度時，使得線型主鏈的剛性變得很大，材料會由彎曲的蠕蟲狀結構轉變成奈米級的柱狀結構，如圖 2-14 側鏈樹枝狀聚合物示意圖<sup>56</sup> 所示<sup>56</sup>：

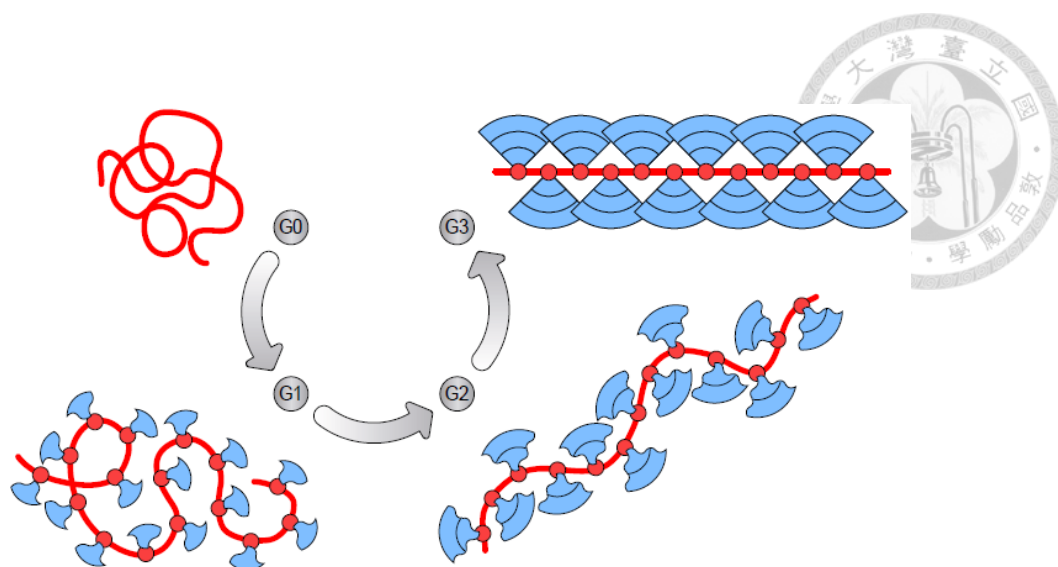


圖 2-14 側鏈樹枝狀聚合物示意圖<sup>56</sup>

文獻<sup>57</sup>顯示側鏈樹枝狀聚合物可應用於自組裝、單分子奈米導線、發光材料和催化劑等領域，茲分述如下：Schlüter 等人製備具有不同極性的樹枝單元的兩親性樹枝化聚合物，使其在空氣/水介面形成穩定的單分子層。此類樹枝化聚合物在溶液及介面性質的研究上有相當的潛力。帶電荷的柱狀樹枝化聚合物也有其特殊的性質。Rabe 等人利用帶正電的柱狀樹枝化聚合物和帶負電的 DNA 進行反應，且探討鹽的濃度對其表面構象之影響。利用 scanning force microscopy (SFM) 測試顯示 DNA 圍繞在樹枝化聚合物的外表面。Shu 等人合成奈米等級催化劑依附在柱狀樹枝化聚合物表面，使得產物有更多催化活性點。Sato 等人在線性主鏈上接枝 Frechet 型樹枝單元，得到了表面絕緣而中間導電奈米導線的柱狀樹枝化聚合物。

## 2.4 Poly(urea/malonamide)規則樹枝狀分子

### 2.4.1 Azetidine-2,4-dione 反應選擇性

本實驗室先前研究<sup>58</sup>，發現azetidine-2,4-dione的熱穩定良好，可耐受至250°C。利用N-phenyl-3,3-diethyl-azetidine-2,4-dione與不同的胺類與醇類進行反應性測試，如圖2-15 Azetidine-2,4-dione對活性氫的反應性比較表58所示，發現無論是芳香族或脂肪族的一級醇，均不和azetidine-2,4-dione發生反應。芳香族一級胺要在高溫和



長時間下才會有開環反應，而且反應程度不高。脂肪族一級胺與azetidine-2,4-dione在室溫下即會反應，脂肪族二級胺則是在高溫下還是無法反應。

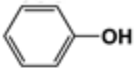
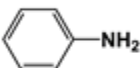
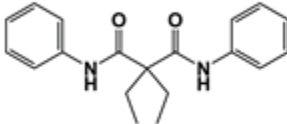
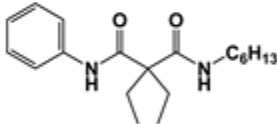

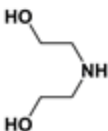
Starting material	Product	Yield (%)
	no reaction	0
CH <sub>3</sub> OH	no reaction	0
		26
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH <sub>2</sub>		97
	no reaction	0
	no reaction	0

圖 2- 15 Azetidine-2,4-dione 對活性氫的反應性比較表<sup>58</sup>

#### 2.4.2 反應選擇性 IDD 製備 poly(urea/malonamide)規則樹枝狀分子

本實驗室近年來針對樹枝狀分子的合成與應用進行研究，製備出對活性氫具有反應選擇性的反應中間體，將MDI的其中一個異氰酸酯反應成azetidine-2,4-dione而得4-isocyanato-4'(3,3 dimethyl-2,4-dioxo-azetidino)diphenylmethane (IDD)，如圖2-16 構築單元IDD的反應選擇性<sup>59</sup>所示<sup>59</sup>。以IDD為構築單元，利用isocyanate 與azetidine-2,4-dione對活性氫的反應性差異，可避免傳統的保護及活化等繁瑣步驟，

且無需催化劑即可合成一系列具有不同末端官能基的樹枝狀構形分子。利用 isocyanate 與具有活性氫的脂肪族/芳香族一級醇進行快速的加成反應，可以得到具有 urethane 鍵結的 0.5 代樹枝狀分子 (G0.5)，再利用 azetidine-2,4-dione 的與一級胺的反應性，得到 1.0 代樹枝狀分子 (G1.0)，重覆類似的反應原理，可以經由收斂法得到一系列規則樹枝狀分子。

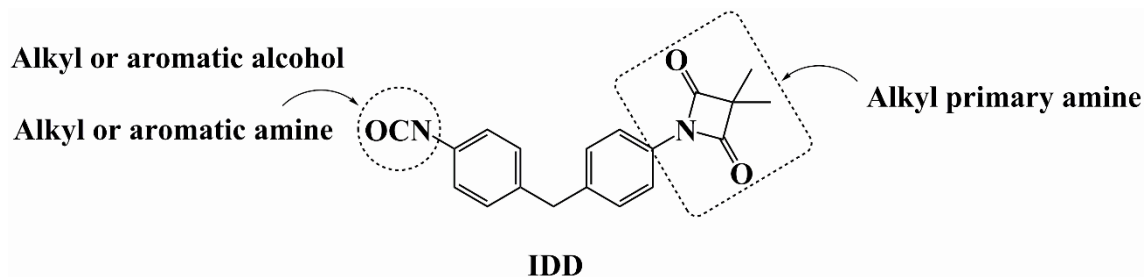


圖 2-16 構築單元 IDD 的反應選擇性<sup>59</sup>

### 2.4.3 Poly(urea/malonamide)規則樹枝狀分子應用於聚胺酯

本實驗室於 2005 年合成一系列以苯環為末端基團的 poly(urea/malonamide)，將非整數代中的 azetidine-2,4-dione 與多官能基胺類進行加成反應，應用在聚胺酯中，與 MDI 和 poly(tetramethylene oxide) glycol (PTMO) 反應製成末端封閉型聚胺酯或側鏈型規則樹枝狀聚胺酯，如圖 2-17 末端樹枝化聚胺酯 60 所示<sup>60</sup>。Poly(urea/malonamide) 分子中的強氫鍵作用力產生熱可逆的物理交聯，有效補強材料強度，從 AFM 可觀察到材料呈微觀相分離狀態，材料的斷裂伸長率也大幅提升。

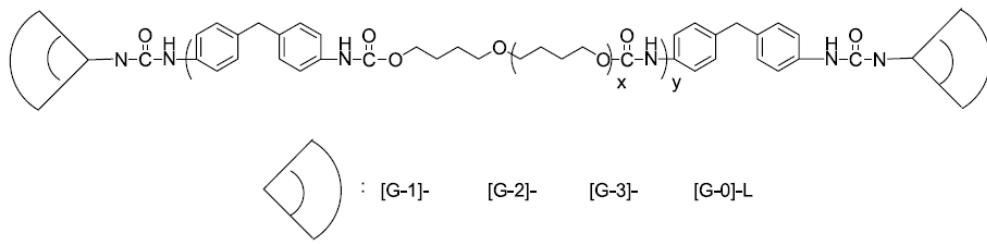


圖 2- 17 末端樹枝化聚胺酯<sup>60</sup>

#### 2.4.4 poly(urea/malonamide)側鏈規則樹枝狀形狀記憶聚胺酯

本實驗室於2009年將末端基團為長碳鏈的poly(urea/malonamide)導入聚胺酯中，合成出熱致型形狀記憶聚胺酯，如圖2- 18線性聚胺酯與側鏈規則樹枝狀聚胺酯<sup>61</sup>所示<sup>61</sup>。經尋找配方後，軟鏈段選擇 polycaprolactone (CAPA<sup>®</sup>2303, Mn=3000)，並和以diethylene glycol (DEG)為鏈延長劑的線性聚胺酯比較。經由DSC與AFM發現材料有輕微相混合 (slight phase-mixing)，加上以stearyl alcohol為末端基團的poly(urea/malonmaide)有豐富的氫鍵、偶極-偶極作用力、凡得瓦力；有效補強硬鏈段的物理性質，因此材料的回復能力大幅增加，同時形狀回復時間在3秒內即完成。

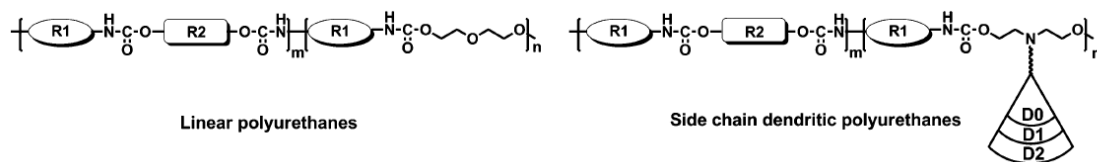


圖 2- 18 線性聚胺酯與側鏈規則樹枝狀聚胺酯<sup>61</sup>

#### 2.5 形狀記憶高分子之應用

形狀記憶高分子的特性使其應用方向也備受矚目，其主要發展方向之一為生醫材料。Lendlein 和 Langer 製作出一種可自我收縮且生物可分解的形狀記憶高分子，主要應用在縫合手術上，如圖 2- 19 生醫材料應用示意圖<sup>62</sup>所示<sup>62</sup>。此材料的設計是將永久形狀設計成線狀，之後把線拉長，經過降溫後形成暫時形狀，當加溫至約人體的溫度後，被拉長的材料便會收縮至原來的形狀，如此就可把線纏緊，只要 20



秒的時間就可自動縫合傷口，且因為此材料具有生物可分解的特性，因此也可省去拆線的動作。Jung 和 Cho 也將形狀記憶高分子運用在牙齒矯正上面<sup>63</sup>，如圖 2-20 牙齒矯正應用示意圖<sup>63</sup>所示，主要是取代了原本矯正牙齒所用的鋼線，同樣利用身體本身溫度導致材料恢復形狀，利用其恢復力量來達到矯正牙齒的效果。Ahmad 和 Luo 等人<sup>64</sup>，將此材料應用在壓力繃帶，用於下肢靜脈治療上。另一主要發展方向是將形狀記憶高分子應用在電子元件與光學元件，如 Rogers 等人以輕微交聯的 poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)<sup>65</sup>，經過交聯的 EVA 有獨特的光學與機械性質，適合應用在微光學裝置上，他們以此為基板，在分子表面製造微光學陣列，並成功讓此材料在經過形狀記憶流程後仍保有原本的光學性質。Sheiko 等人將具有半結晶性的 poly(octylene adipate) 予以化學交聯<sup>66</sup>，跟傳統觀點不同的是他們將結晶視為暫時形狀的骨架，成功創造出無需以外力重新設定暫時形狀的「雙向可逆形狀記憶材料」，經由改變溫度，即可讓材料在兩個暫時形狀之間不斷轉換，設計成握爪形狀後甚至可以抓取重達 10g 的螺絲，為形狀記憶高分子的應用創造更無限的可能。

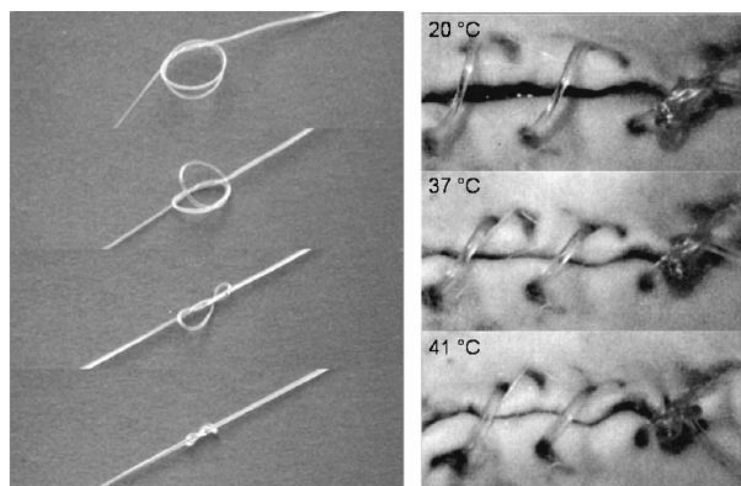


圖 2-19 生醫材料應用示意圖<sup>62</sup>

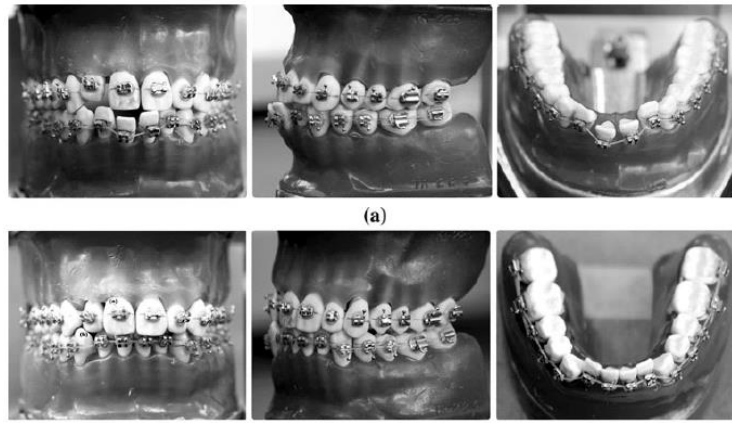


圖 2-20 牙齒矯正應用示意圖<sup>63</sup>

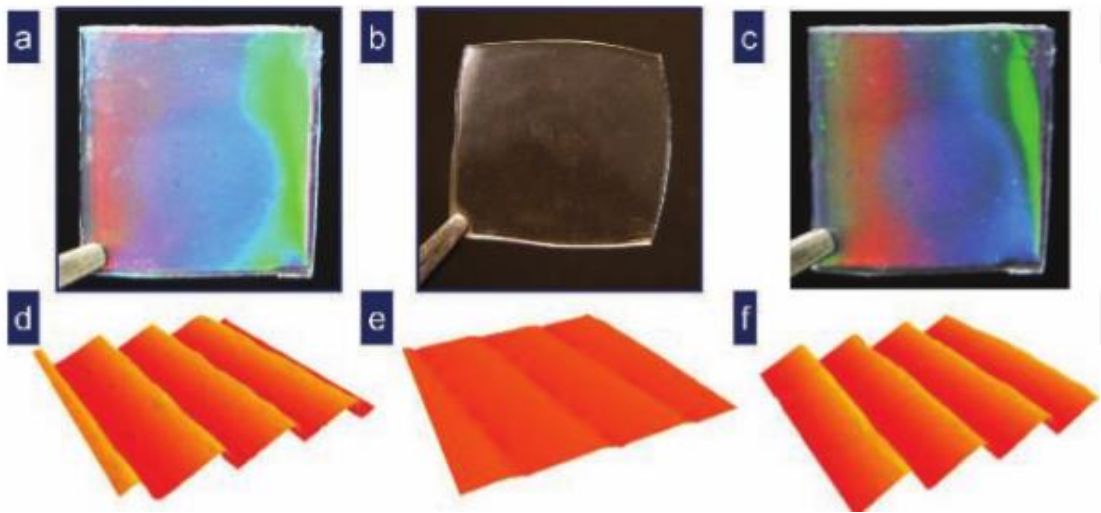
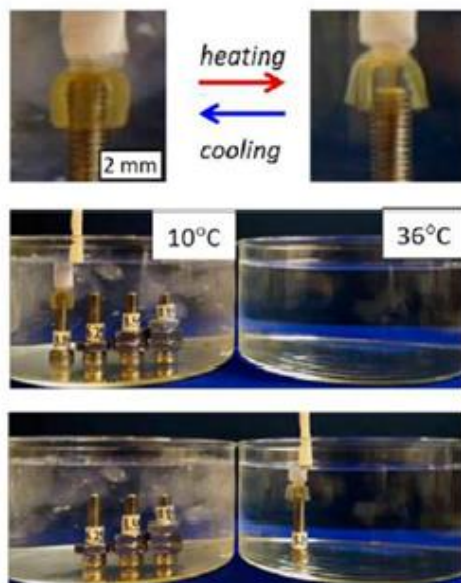


圖 2-21 微光學元件應用圖示<sup>65</sup>



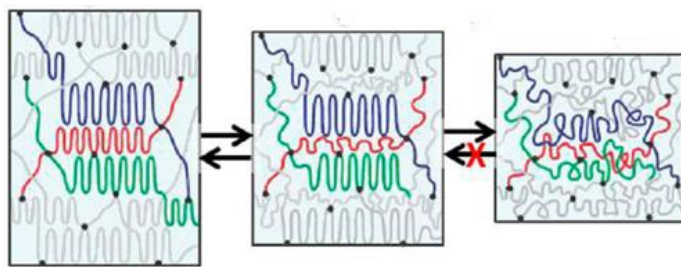


圖 2- 22 可逆形狀記憶應用圖示



## 2.6 金剛烷補強高分子

金剛烷 (Adamantane,  $C_{10}H_{16}$ ) 為天然存在於原油中的全飽和烴類化合物，其特殊的籠狀 (cage-like) 結構引起科學家的注意，以金剛烷為最小單位的一系列結構幾乎類似於金剛石晶胞的籠狀烴類化合物稱為金剛烴 (diamondoid,  $C_{4n+6}H_{4n+12}$ )<sup>67</sup>，如圖2- 23以金剛烷為基本單位的金剛烴<sup>67</sup>所示，相較於奈米尺寸金剛石，此類材料擁有結構單一的特點。為了考察此類材料的應用，科學家自上世界中期便積極研究具有高產率、選擇性等特點的合成路徑與策略以合成金剛烷及金剛烴，並將他們官能基化以方便應用，應用範圍橫跨高分子、塗層材料、生醫工程、藥物等<sup>68</sup>。

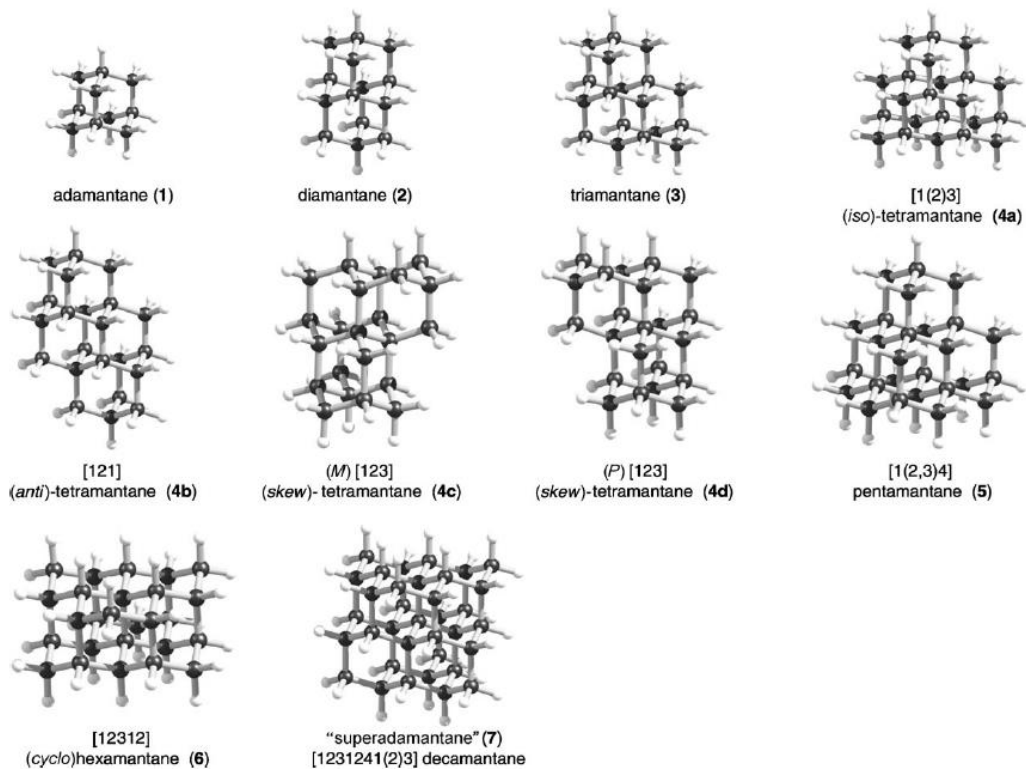


圖 2- 23 以金剛烷為基本單位的金剛烴<sup>67</sup>

Sudo<sup>69</sup>等人製備以類金剛烷物質為核心的二醇與三醇，和異氰酸酯聚合得主鏈含有類金剛烷核心的聚胺酯，如圖2- 24 含類金剛烷聚胺酯之示意圖<sup>69</sup>所示，發現



堅硬的類金剛烷核心使得聚胺酯的 $T_g$ 提升。Radchenko等人引入金剛烷於聚胺酯的硬鏈段與軟鏈段，發現此類聚胺酯的耐光性、耐溶劑性、化學穩定性等比起一般的脂肪族聚胺酯均有所提升<sup>70</sup>。Schiraldi等人添加金剛烷到聚丙烯與聚碳酸酯中<sup>71</sup>，發現金剛烷對於無極性的聚丙烯而言有塑化劑的效果，降低了材料的模數，對於聚碳酸酯卻是反塑化劑，加強了材料的機械性質，他們推測金剛烷的籠狀結構讓他們能有效填充聚碳酸酯的自由體積、堅硬的結構會降低高分子鏈的柔韌性。對於聚丙烯來說，其自由體積沒有大到足以容納堅硬的金剛烷，因此金剛烷的存在增加了填料與高分子鏈之間的接觸面積、增加了高分子鏈的移動性。

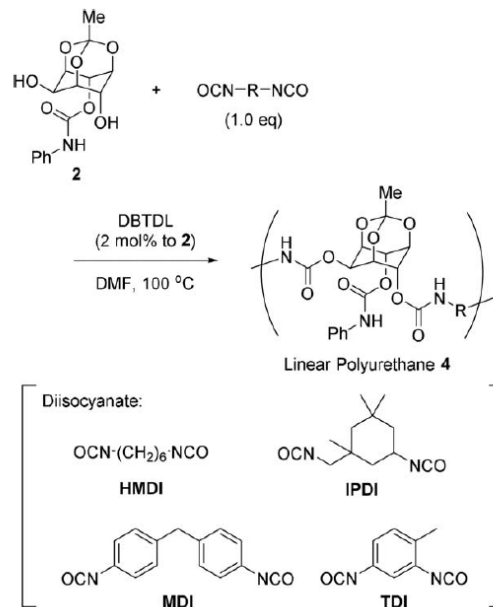


圖2- 24 含類金剛烷聚胺酯之示意圖<sup>69</sup>

## 2.7 研究動機

從文獻得知，(1)導入物理或化學交聯 (2)改變軟硬鏈段比例 (3)改變高分子的形態等均會影響形狀記憶特性。本實驗室的poly(urea/malonamide)規則樹枝狀分子具有豐富的氫鍵作用力，近年將此規則樹枝狀分子導入聚胺酯系統中，補強硬鏈段的物理性質、有效提升形狀記憶能力，然而末端長碳鏈與軟鏈段具有相容性而造成相混合，對形狀記憶能力有負面影響。



為了補強硬鏈段性質的能力，本研究期望利用金剛烷的籠狀結構，達到加強物理交聯的效果，並探討新的側鏈分子設計對聚胺酯的物性與形狀記憶能力的影響。使用實驗室研發的 4-isocyanat-4'(3,3-dimethyl-2,4-dioxo-azetidino) diphenylmethane (IDD)，異氰酸鹽與一級胺反應形成尿素官能基，與 malonamide 提供氫鍵物理交聯，並將末端長碳鏈改為具有堅硬籠狀結構的金剛烷，期望利用其結構特性，加強相分離能力，並加強硬鏈段的機械性質。隨後合成一系列不同代數的規則樹枝狀分子，改質後做為鏈延長劑，建立以下變因以探討聚胺酯物性受到的影響：利用規則樹枝狀分子的代數調控聚胺酯的物理交聯密度、改變聚胺酯的軟硬鏈段比例，綜合側鏈樹枝狀分子代數與軟硬鏈段比例等變因，探討熱性質、機械性質、動態機械性質、形狀記憶能力，建立形狀記憶能力最佳化的系統方法，並探討本金剛烷系列樹枝狀分子與側鏈聚胺酯和本實驗室舊有末端長碳鏈系統的差異。

圖 2-25 為金剛烷系列氫鍵物理交聯側鏈聚胺酯之示意圖。

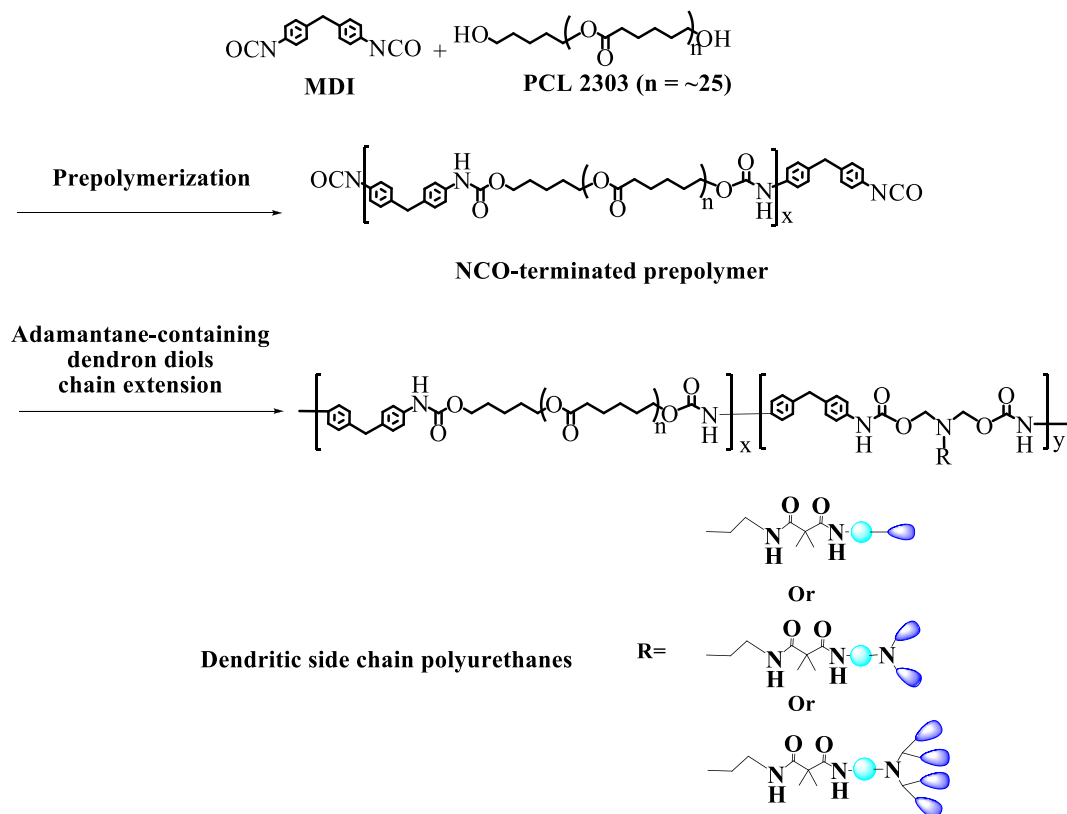


圖2- 25 金剛烷系列氫鍵物理交聯側鏈聚胺酯之示意圖

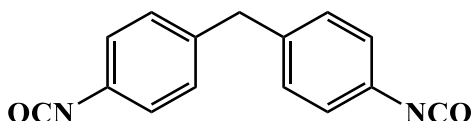


## 參、實驗內容

### 3.1 藥品及溶劑

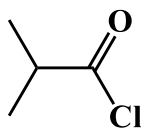
#### (1) 4,4'-Methylenediphenyl diisocyanate (MDI) CAS # 101-68-8

為淡白色固體，分子式為  $C_{15}H_{10}N_2O_2$ ，分子量為 250.26，熔點  $37\sim 39\text{ }^\circ\text{C}$ ，使用前以循環烘箱於  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下熔融、除水，取上方澄清液使用，結構式如下：



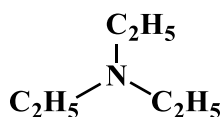
#### (2) Isobutyryl chloride (IBUC) CAS # 79-30-1

為透明液體，分子式為  $C_4H_7Cl_2O$ ，分子量為 106.55，熔點  $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸點  $91\sim 93\text{ }^\circ\text{C}$ ，結構式如下：



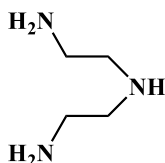
#### (3) Triethylamine (TEA) CAS # 121-44-8

為透明液體，分子式為  $C_6H_{15}N$ ，分子量為 101.19，沸點  $89\text{ }^\circ\text{C}$ ，結構式如下：



#### (4) Diethylenetriamine (DETA) CAS # 111-40-0

無色液體，分子式  $C_4H_{13}N_3$ ，分子量 103.17，熔點  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸點  $206\text{ }^\circ\text{C}$ ，ACROS 試藥，結構式如下：

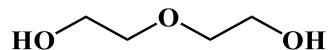




(5) Diethylene glycol (DEG) CAS # 111-46-6

透明液體，分子式  $O(CH_2CH_2OH)_2$ ，分子量 106.12，熔點  $-10^\circ C$ ，沸點  $246^\circ C$ ，

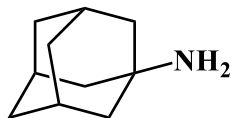
ACROS 試藥，結構式如下：



(6) 1-Adamantanamine CAS # 768-94-5

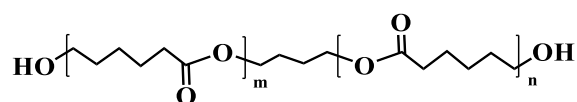
金剛烷胺，白色固體，分子量 151.25，純度 98%，熔點  $207\sim 211^\circ C$ ，購自 TCI

試藥，結構式如下：



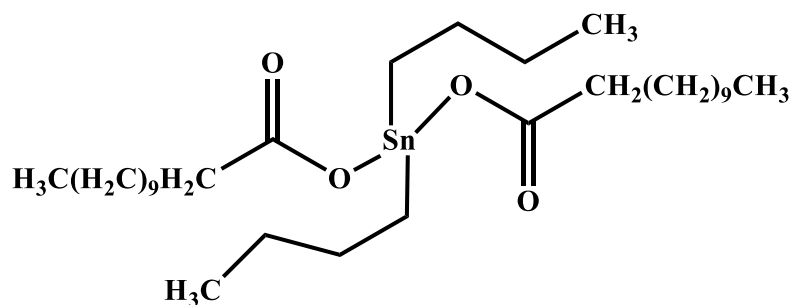
(7) 聚雙醇類 (Polyol)

聚酯型雙醇：聚己內酯二醇(Poly(caprolactone)diol；PCL，平均分子量 3000，熔點約  $53\sim 58^\circ C$ ，購自 Perstorp 公司，商品名: CAPA<sup>®</sup>2303，使用前均經由抽真空減壓除水，結構式如下：



(8) Dibutyltin dilaurate (T-12) CAS # 77-58-7

聚胺酯反應觸媒，分子式為  $C_{32}H_{64}O_4Sn$ ，分子量為 631.55，熔點  $22\sim 24^\circ C$ 。

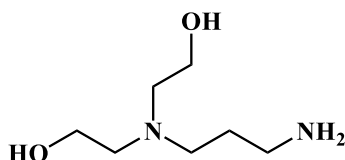






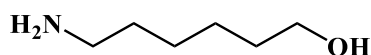
(9) N-(3-Aminopropyl)diethanolamine CAS #4985-85-7

淡黃色液體，分子式  $C_7H_{18}N_2O_2$ ，分子量 162.23，沸點  $207^\circ\text{C}$ ，購自 TCI 試藥，純度 90%。



(10) 6-Amino-1-hexanol CAS #4048-33-3

淡黃色固體，分子式  $C_6H_{15}NO$ ，分子量 117.19，熔點  $54\sim 58^\circ\text{C}$ ，沸點  $135\sim 140^\circ\text{C}$ ，ACROS 試藥，純度 98%。



(11) Xylene CAS # 106-42-3

為無色液體，分子式為  $C_8H_{10}$ ，分子量為 106.17，沸點  $138^\circ\text{C}$ ，以水分管(Dean-Stark trap)共沸方式除水後使用之。

(12) Cyclohexane CAS # 110-82-7

為無色液體，分子式為  $C_6H_{12}$ ，分子量為 84.16，沸點  $81^\circ\text{C}$ ，以硫酸鎂攪拌除水過後使用之。

(13) Tetrahydrofuran (THF) CAS # 109-99-9

為無色液體，其分子式為  $C_4H_8O$ ，分子量為 72.11，沸點  $66^\circ\text{C}$ ，蒸餾除水後使用之。

(14) *N,N*-dimethylformamide (DMF) CAS # 68-12-2

為無色液體，其分子式為  $C_3H_7NO$ ，分子量為 73.09，沸點  $153^\circ\text{C}$ ，以氫化鈣攪拌除水後，減壓蒸餾取用之。



(15) Toluene CAS # 108-88-3

為無色液體，其分子式為  $C_7H_8$ ，分子量為 92.14，沸點  $111^\circ C$ ，以鈉條攪拌除水後，蒸餾取用之。

(16) Acetone CAS # 67-64-1

為無色液體，其分子式為  $C_3H_6O$ ，分子量為 58.08，沸點  $56^\circ C$ 。

(17) Calcium hydride CAS # 7789-78-8

為灰色粉末狀，分子式為  $CaH_2$ ，純度為  $>95\%$  以上，溶劑除水用。

(18) Magnesium sulfate anhydrous CAS # 7487-88-9

白色固體粉末，其分子式  $MgSO_4$ ，分子量 120.37，溶劑除水用。

(19) Dimethyl-d6-sulfoxide (DMSO-D6) CAS #2206-27-1

Cambridge 公司製造，液體狀態，量測  $^1H$ -NMR 用之溶劑。

(20) Chloroform-d CAS # 865-49-6

Aldrich 公司製造，液體狀態，量測  $^1H$ -NMR 用之溶劑。

### 3.2 實驗儀器

(1) 傅立葉式紅外線光譜儀 (Fourier transform infrared spectrometer) (FT-IR)

廠牌及型號：Jasco 4100 FT-IR Spectrophotometer。

用途：液體樣品塗佈在溴化鉀(KBr)鹽片上測量；固體及薄膜則透過 Jasco ATR Pro 450-S 套件量測。光譜單位為  $cm^{-1}$ ，掃描範圍為  $4000\ cm^{-1}$  至  $400\ cm^{-1}$ 。進行合成材料之特定官能基結構的判斷。

(2) 核磁共振儀 (Nuclear magnetic resonance spectrometer) (NMR)

廠牌及型號：Bruker DPX 400MHz NMR。

用途：測定樣品之氫光譜，以  $DMSO-d_6$  及  $CHCl_3-d_1$  為溶劑，光譜之單位為 ppm，為化學結構氫光譜的化學位移。



(3) 元素分析儀 (Elemental analyzer, EA)

廠牌及型號：Elementar vario EL III

用途：測定樣品之 N、C、H 元素含量。

(4) 液相層析串聯質譜儀 (Liquid chromatograph/tandem mass spectrometer)

廠牌及型號：Thermo Finnigan TSQ Ultra EMR, Triple Quadrupole

用途：分子質量鑑定，離子源為電灑法 (ESI)

(5) 基質輔助雷射脫離游離飛行時間質譜儀 (MALDI/TOF-TOF)

廠牌及型號：Bruker Autoflex III TOF/TOF

用途：分子質量鑑定。

(6) 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA)

廠牌及型號：TA Instruments Q50

測試條件：氮氣流量為  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  之環境下，升溫速率為  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

用途：進行分子熱裂解溫度 ( $T_d$ ) 之量測， $T_d$  以樣品之 5% 重量損失為標準。

(7) 熱差掃描卡計 (Differential scanning calorimeter, DSC)

廠牌及型號：TA Instruments Q20

測試條件：在氮氣流量為  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  之環境下，進行兩次升降溫，升溫及降溫速率皆為  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

用途：分子熱性質檢測

(8) 凝膠滲透層析儀 (Gel permeation chromatography, GPC)

廠牌及型號：HP 1090M HPLC with phenomenex pheogel column。

測試條件：THF、DMF 為溶劑，樣品濃度為 0.73 % (W/W)，並用 Polystyrene 校正。

用途：規則樹枝狀分子的分子量分布測定、高分子分子量測定。



(9) 萬能材料試驗機 (Universal testing instrument, UTM)

廠牌及型號：Instron 5943。

測試條件：依據 ASTM D638 標準製備樣品大小，拉伸速度 100 mm/min。測得應力-應變曲線圖，作為材料抗拉強度的依據。

用途：材料機械性質測試。

(10) 動態機械分析 – 多頻模式 (Dynamic mechanical analyzer-multi frequency-strain, DMA)

廠牌及型號：TA Instruments Q800。

測試條件：薄膜拉伸夾具，靜荷力 0.01N，從 $-70^{\circ}\text{C}$  升溫至  $150^{\circ}\text{C}$ ，升溫速率  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，頻率 1 Hz，振幅  $20\ \mu\text{m}$ 。

用途：偵測模數 moduli ( $E'$ ,  $E''$ )與  $\tan \delta$  隨溫度之變化。

(11) 動態機械分析 – 力量控制模式 (Dynamic mechanical analyzer-controlled force, DMA)

廠牌及型號：TA Instruments Q800。

測試條件：樣品裁成條狀，測試溫度為高溫: $T_m+30^{\circ}\text{C}$ ;低溫: $T_m-30^{\circ}\text{C}$ ，進行三次高低溫拉伸測試。

用途：得到形狀維持率及形狀回復率的數據。

### 3.3 實驗流程圖

如圖 3-1 實驗流程圖所示。在樹枝狀分子方面，合成出 0.5 代、1.5 代、2.5 代的規則樹枝狀分子後分別加以改質，得到末端具有兩個羥基的規則樹枝狀鏈延長劑與末端具有一個羥基的封端劑。

在聚胺酯方面，利用 MDI 及 CAPA<sup>®</sup>2303 ( $M_n=3000$ )為主體，以過量 MDI 和 CAPA<sup>®</sup>2303 反應得到兩端為 isocyanate 的聚胺酯預聚物。隨後將線性的 DEG、規



則樹枝狀鏈延長劑與規則樹枝狀封端劑分別加入預聚物中，得到線性聚胺酯 (linear polyurethane, LPU)、側鏈型聚胺酯 (side-chain polyurethane, SPU)與封閉型聚胺酯 (end-capped polyurethane, EPU)。

本實驗除了以規則樹枝狀分子的代數控制側鏈鏈長與物理交聯密度以外，也以軟硬鏈段比例為變因。製備出一系列聚胺酯後，量測其熱性質、機械性質、動態機械性質、形狀記憶能力，比較規則樹枝狀分子的代數與軟硬鏈段的比例對聚胺酯性質的影響。

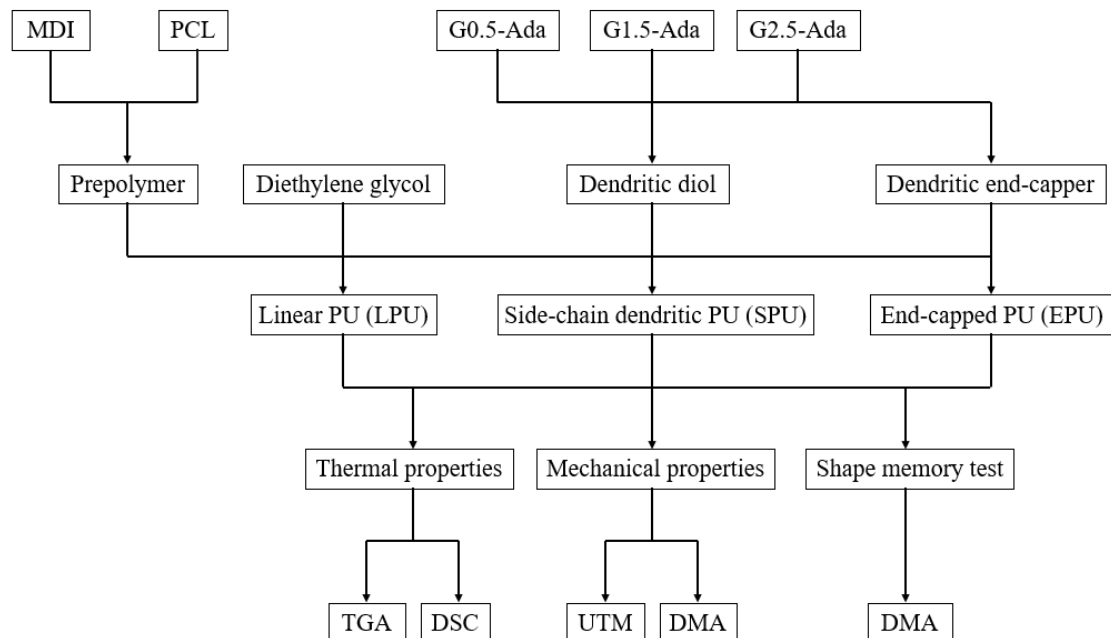


圖 3-1 實驗流程圖



### 3.4 合成步驟

#### 3.4.1 IDD 之製備

IDD 的反應過程，如圖 3-2 IDD 的反應過程示意圖所示。取 MDI 0.4 mol (100 g) 和 isobutyryl chloride 0.3 mol (31.9 g) 溶於 200 ml xylene，置於 500 ml 雙頸玻璃反應器中，加料漏斗中置 TEA 0.356 mol (36 g) 與 xylene 50 ml 混合均勻溶液。以磁石攪拌，冷凝管迴流並通入乾燥氮氣，油浴加熱至 70~80 °C，開始進料，緩慢的將 TEA 滴入反應器中(約 1 小時)，此時會發現明顯的發煙現象。進料過程中，將反應溫度控制在 70~80 °C，可注意到溶液顏色漸呈黃色。在進料結束後將反應溫度增加至 125 °C 左右反應，約 2 小時後結束反應。反應過程中，以 FT-IR 觀察醯氯在 1806  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰變化，以 1806  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰完全消失，判斷為反應結束。

反應結束後，置於冰庫中，降溫至 -10 °C，使反應生成的四級銨鹽 triethylamine hydrochloride (白色固體，熔點 261 °C) 副產物析出。隔日取出置於室溫中，待溶液溫度回至室溫後，抽氣過濾分離沉澱物，再以 xylene 沖洗沉澱物，使殘留於沉澱物上的產物一併沖下，可得到澄清透明的深黃色濾液。將濾液以減壓蒸餾(50~70 °C) 移除有機溶劑 xylene。可得到深褐色的殘留物。將 500 ml cyclohexane 加入深褐色的殘留物中，加熱至 65 ~ 70 °C，攪拌均勻以溶解深褐色殘留物，再於室溫中靜置 4~6 小時，使反應生成的副產物，如 MDI dimer、MDI trimer、MDI urea(黃褐色固體，熔點大於 240 °C)、oligomer(黑褐色黏稠狀流體於下層，11.2 g) 等沉澱，再以抽氣過濾分離沉澱物，可得到澄清的淡黃色濾液。

將淡黃色澄清透明的濾液，置於冰庫中靜置一天，使產物由溶液中結晶析出。抽氣過濾分離產物，得到黃色、白色混雜的黏性固體，原始產率(crude yield) 67 %。反覆進行 cyclohexane 再結晶步驟，固液比為 1:4，待結晶物趨近白色固體後，將產物置於真空烘箱中乾燥。在 60 °C 下，以真空幫浦減壓(約 0.1 mmHg) 乾燥 6 小時，得到產物 (4-Isocyanato-4' (3,3-dimethyl-2,4-dioxo-azetidino)diphenylmethane (IDD)



26.4 g (白色固體，熔點 95 ~ 98 °C)，總產率為 23.3 %。

FT-IR (KBr): 2260  $\text{cm}^{-1}$  (N=C=O), 1855  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ (ppm) = 1.40 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 3.87 (s, 2H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 6.90 - 7.69 (m, 8H, Ar-H)。

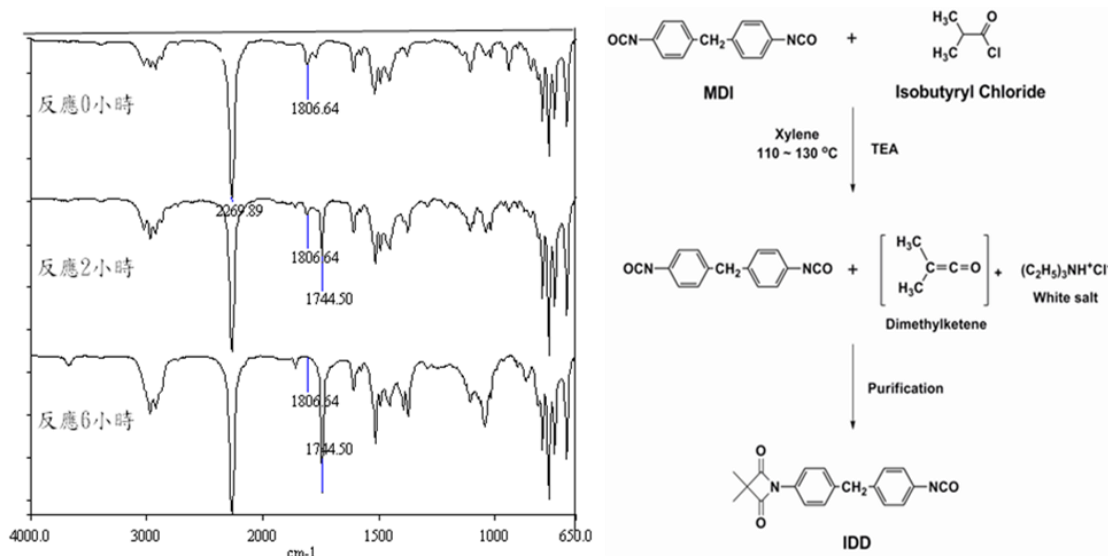


圖 3- 2 IDD 的反應過程示意圖

### 3.4.2 末端含金剛烷 Poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合成

以構築單元IDD為基礎，利用雙官能基對活性氫的反應性差異，以收斂法合成一系列具有強氫鍵的poly(urea/malonamide)，反應過程如圖3- 3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合成所示。利用IDD的isocyanate和含一級胺的金剛烷進行加成反應得到urea鍵結，反應維持在0 °C以避免azetidine-2,4-dione和isocyanate發生開環反應。得到G0.5-Ada後將azetidine-2,4-dione和DETA的脂肪族一級胺進行開環反應生成malonamide，得到G1.0-Ada。再將留有二級胺的G1.0-Ada和IDD反應得到G1.5-Ada，重覆以上動作合成poly(urea/malonamide)至2.5代的G2.5-Ada。

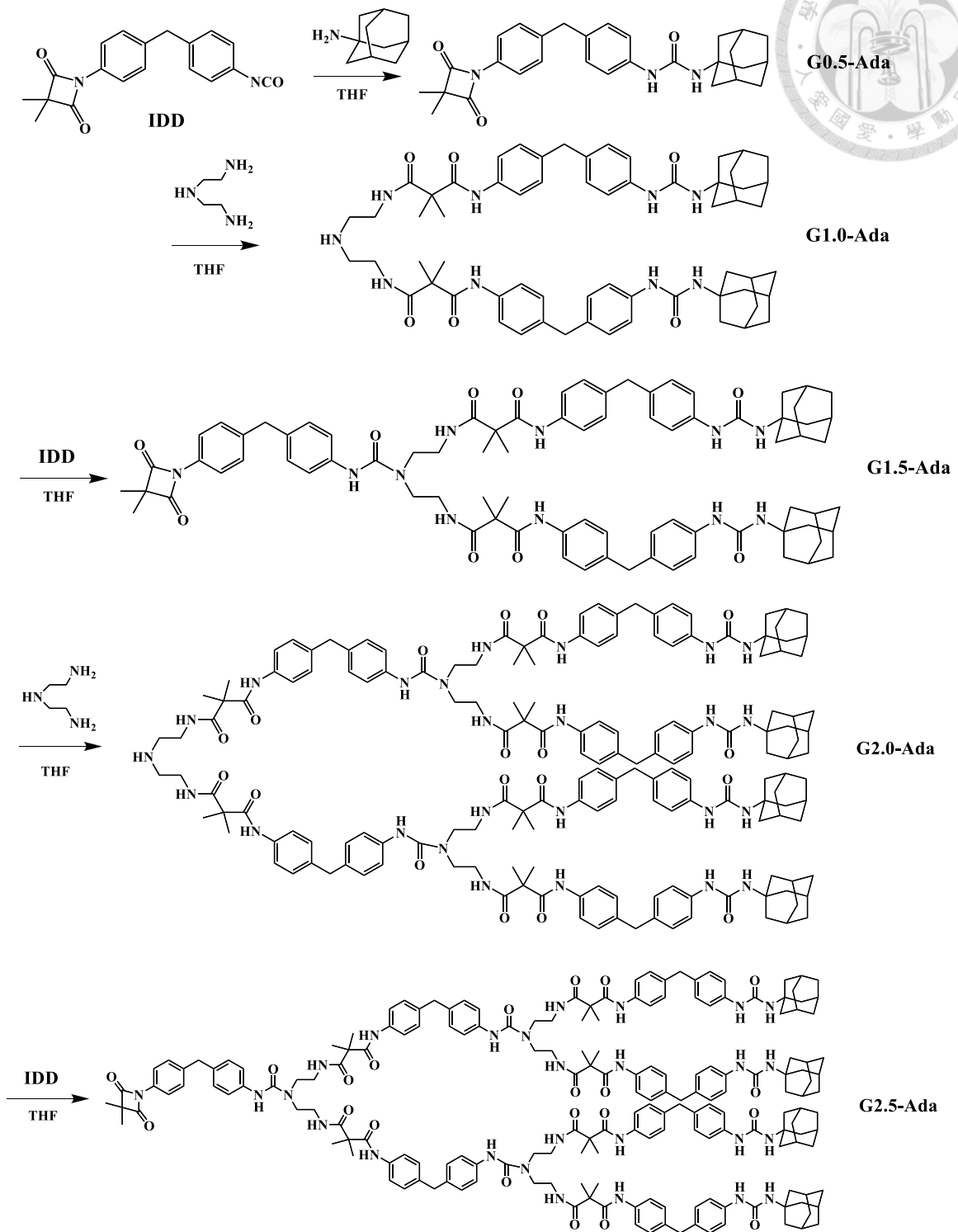


圖 3-3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合成





### 3.4.2.1 G0.5-Ada 之合成

取 1-adamantylamine (4.11g, 27.17 mmol) 溶於除水 THF (80 ml) 後倒入 100 ml 進料管，並於 250 ml 單頸玻璃反應器中以莫耳比 1:1.15 放入過量 IDD (10 g, 31.25 mmol)。在氮氣下將 1-adamantylamine 溶液緩慢滴入，反應溫度以冰浴方式，維持 5 °C 左右。反應過程中逐漸有白色沉澱產生，利用 FTIR 監測位於 2260  $\text{cm}^{-1}$  之 IDD 的 isocyanate 官能基吸收峰不再減少以確定反應已完畢。隨後將溶液迴旋減壓濃縮，倒入大量甲醇，65 °C 下加熱攪拌 1 小時後靜置冷卻。將所得沉澱物抽氣過濾得產物，隨後置於真空烘箱，於 60 °C 下乾燥 6 小時得到緊實的 G0.5-Ada 白色固體，產率約 80%。

FT-IR (KBr): 3356  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1855, 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, azetidine-2,4-dione), 1653  $\text{cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta(\text{ppm})=1.40$  (6H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 1.62 (6H, s,  $-\text{CH}_2$ ), 1.91 (6H, s,  $-\text{CH}$ ), 2.01 (3H, s,  $-\text{CH}$ ), 3.85 (2H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 5.79 (1H, s, Ar-(NH)CO(NH)-R), 7.00 - 7.62 (8H, Ar-H), 8.15 (1H, s, Ar-(NH)CO(NH)-R)

EA ( $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3$ ): Calcd. C 73.86 %, H 7.05 %, N 8.91 %; Found C 73.88 %, H 7.05 %, N 8.84 %。

MS (ESI):  $m/z = 472.3$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 494.3 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ), 943.1 ( $[\text{2M}+\text{H}]^+$ ), 965.1 ( $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ )。

GPC (THF): PDI=1.014,  $M_n=676$ ,  $M_w=686$ 。

### 3.4.2.2 G1.0-Ada 之合成

取 G0.5-Ada (10 g, 21.22mmol) 溶於除水 THF (100 mL) 後，加入 DETA (1.07 g, 10.35 mmol)。在氮氣環境下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片以 EA 為移動相觀察產物生成，並以 FT-IR 監測 azetidine-2,4-dione 官能基在 1738  $\text{cm}^{-1}$  以及 1857  $\text{cm}^{-1}$  之特徵吸收峰的減少情形，待 azetidine-2,4-dione 的特徵吸收峰不再減少時判斷為反應



結束，總反應時間約需 4 小時。隨後將大量 DCM 倒入反應溶液於室溫下進行再結晶，所得產物濾紙過濾，隨後置於真空烘箱，於 60 °C 下乾燥 6 個小時得到 G1.0-Ada 為膨鬆的白色粉體，產率約 95%。

FT-IR (KBr): 3356  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1653  $\text{cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。

EA (C<sub>62</sub>H<sub>79</sub>N<sub>9</sub>O<sub>6</sub>) : Calcd. C 71.17 %, H 7.61 %, N 12.05 %; Found C 68.34 %, H 8.83 %, N 11.53 %。

MS (ESI):  $m/z = 1046.8$  ([M+H]<sup>+</sup>)。

### 3.4.2.3 G1.5-Ada 之合成

取 G1.0-Ada (10g, 9.57 mmol) 溶於除水 THF (150mL) 後，加入 IDD (3.98 g, 12.44 mmol)。在氮氣下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片以 EA 為移動相觀察 G1.0-Ada 的反應情況和新產物的生成，並以 FT-IR 監測位於 2200  $\text{cm}^{-1}$  之 IDD 的 isocyanate 官能基吸收峰不再減少以確定反應已完畢，總反應時間約需 4 小時，隨後在溶液中加入少許甲醇以終止 IDD 之反應性。以管柱層析法純化，利用 EA 沖提液分離過量之 IDD 與其它可能雜質後收集第二階段留出的產物，迴旋減壓濃縮得到無色膠狀物，再將膠狀物溶於少量 THF 中，將溶液滴入大量 n-hexane 取得沉澱物，所得沈澱物以濾紙過濾收集後置於真空烘箱，在 60 °C 下乾燥 6 個小時得到 G1.5-Ada 為白色固體，產率 75%。

FT-IR (KBr): 3356  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1855, 1740  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, azetidine-2,4-dione), 1653  $\text{cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm)= 1.31-1.34 (18H, COC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO), 1.57 (12H, s, -CH<sub>2</sub>), 1.86 (12H, s, -CH), 1.95 (6H, s, -CH), 3.71-3.79 (6H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.74 (2H, s, Ar-(NH)CO(NH)-R), 6.94 -7.58 (24H, Ar-H)。

EA (C<sub>81</sub>H<sub>95</sub>N<sub>11</sub>O<sub>9</sub>) : Calcd. C 71.18 %, H 7.01 %, N 11.27 %; Found C 71.24 %, H



6.21 %, N 10.84 %。

MS (ESI):  $m/z = 1366.5$  ( $[M+H]^+$ )。

GPC (THF): PDI=1.01,  $M_n=1642$ ,  $M_w=1665$ 。

#### 3.4.2.4 G2.0-Ada 之合成

取 G1.5-Ada (10 g, 7.33 mmol) 溶於除水 THF (50 mL) 後，加入 DETA (0.36 g, 3.49 mmol)。於氮氣下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片以 EA 為移動相觀察產物生成，並以 FT-IR 監測 azetidine-2,4-dione 官能基在  $1738\text{ cm}^{-1}$  及  $1857\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰的減少情形，待 azetidine-2,4-dione 的特徵吸收峰不再減少時判斷為反應結束，總反應時間約需 4 小時。隨後將反應溶液滴入大量 EA 中取得沉澱物，將所得沉澱物以濾紙過濾收集後置於真空烘箱，在 60 °C 下乾燥 6 個小時得到 G2.0-Ada 為淡黃色固體，產率 90%

FT-IR (KBr):  $3356\text{ cm}^{-1}$  (NH),  $1653\text{ cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$ (ppm) = 1.31 (36H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.57 (24H, s,  $-\text{CH}_2$ ), 1.85 (24H, s,  $-\text{CH}$ ), 1.95 (12H, s,  $-\text{CH}$ ), 3.71 (12H, s,  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ), 5.74 (4H, s,  $\text{Ar}-(\text{NH})\text{CO}(\underline{\text{NH}})-\text{R}$ ), 6.93-7.54 (48H, m,  $\text{Ar}-\text{H}$ )。

Elemental Analyzer ( $\text{C}_{166}\text{H}_{203}\text{N}_{25}\text{O}_{18}$ ): Calcd.: C, 70.29; H, 7.21; N, 12.34; Found: C, 68.25; H, 7.24; N, 11.82。

MS (MALTI-TOF) :  $m/z = 2859.1$  ( $[M+\text{Na}]^+$ )。

GPC (DMF): PDI=1.01,  $M_n=1642$ ,  $M_w=1665$

#### 3.4.2.5 G2.5-Ada 之合成

取 G2.0-Ada (10 g, 3.53 mmol) 溶於除水 THF (60 mL) 後，加入 IDD (1.35 g, 4.23 mmol)。於氮氣下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片以 acetone 為移動相觀察 G2.0-Ada 的反應情況和並用 EA 為移動相觀察新產物的生成，同時以 FT-IR 監



測位於  $2200\text{ cm}^{-1}$  之 IDD 的 isocyanate 官能基吸收峰不再減少以確定反應已完畢，總反應時間約需 4 小時，隨後在溶液中加入少許甲醇以終止 IDD 之反應性。以管柱層析法純化，利用 EA 沖提液分離過量之 IDD 與其它可能雜質，再用 acetone 沖提液把產物快速沖出。隨後將溶液滴入大量 n-hexane 中取得沉澱物，所得沈澱物以濾紙過濾收集後置於真空烘箱，在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  下乾燥 6 個小時得到 G2.5-Ada 為淡黃色固體，產率 75%。

FT-IR (KBr):  $3356\text{ cm}^{-1}$  (NH),  $1856, 1740\text{ cm}^{-1}$  (C=O, azetidine-2,4-dione),  $1653\text{ cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta(\text{ppm}) = 1.31\text{-}1.33$  (42H, s,  $\text{CH}_3$ ),  $1.56$  (24H, s,  $-\text{CH}_2$ ),  $1.85$  (24H, s,  $-\text{CH}$ ),  $1.95$  (12H, s,  $-\text{CH}$ ),  $3.71$  (12H, s, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar),  $3.78$  (2H, s, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar),  $4.02$  (8H, t,  $\text{CH}_2$ ),  $5.74$  (4H, s, Ar-(NH)CO(NH)-R),  $6.93\text{-}7.56$  (56H, m, Ar-H)。

Elemental Analyzer ( $\text{C}_{185}\text{H}_{219}\text{N}_{27}\text{O}_{21}$ ) : Calcd. : 70.39 ; H, 6.99 ; N, 11.98 ; Found : C, 67.65 ; H, 7.12 ; N, 11.43 。

MS (MALDI-TOF) :  $m/z = 3155.7$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )、 $3180.45$  ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )、 $3196.09$  ( $[\text{M}+\text{K}]^+$ )  
 $=3196.09$

GPC (THF): PDI=1.028,  $M_n=3674$ ,  $M_w=3779$

### 3.4.3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide)鏈延長劑之製備

合成得 poly(urea/malonamide)後，利用 azetidine-2,4-dione 對脂肪族一級胺反應性，改質 poly(urea/malonamide) 以得到規則樹枝狀聚胺酯鏈延長劑，反應過程如圖 3-4 金剛烷 poly(urea/malonamide) 鏈延長劑之合成所示。APDEA 擁有兩個脂肪族一級醇與一個脂肪族一級胺，本實驗室先前研究確認脂肪族一級醇在  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  下不會與 azetidine-2,4-dione 發生開環反應<sup>58</sup>，因此利用 APDEA 的一級胺與 0.5 代、1.5 代、2.5 代的 poly(urea/malonamide) 的 azetidine-2,4-dione 行開環反應，可得到末端有兩個一



級醇官能基的鏈延長劑。

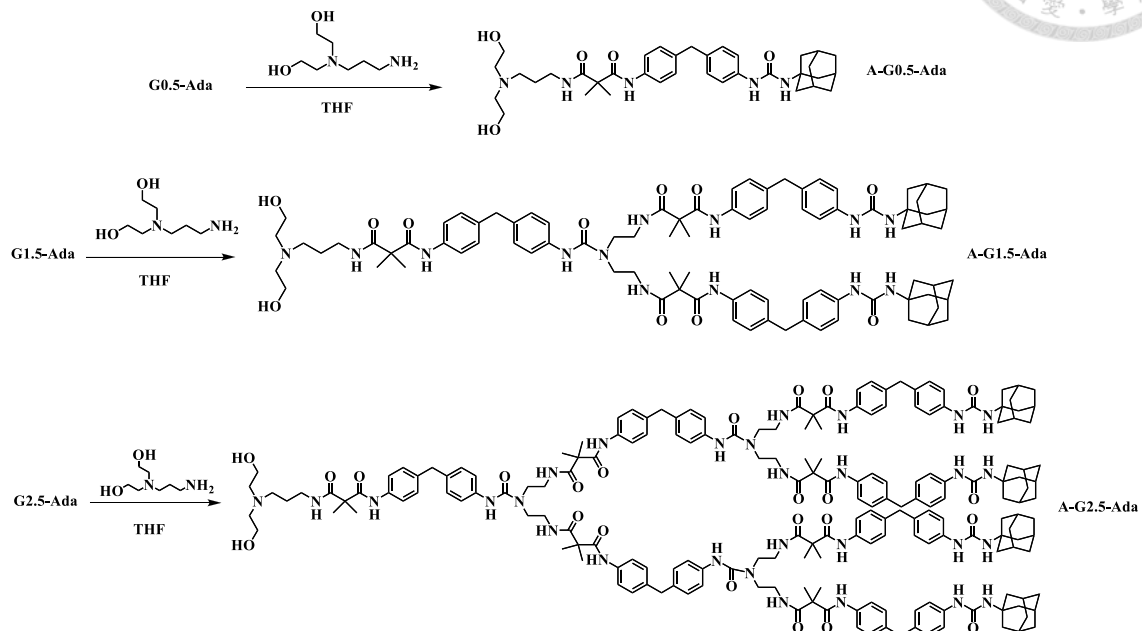


圖3-4 金剛烷poly(urea/malonamide)鏈延長劑之合成

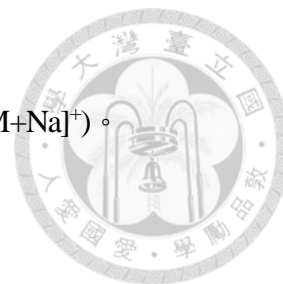
### 3.4.3.1 A-G0.5-Ada 之合成

取 G0.5-Ada (5 g, 10.62mmol)溶於除水 THF (50 mL)後，加入過量的 APDEA (1.90 g, 11.68 mmol)。在氮氣下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片以 EA 為移動相觀察產物生成，並以 FT-IR 監測 azetidine-2,4-dione 官能基在 1740  $\text{cm}^{-1}$  及 1856  $\text{cm}^{-1}$  之特徵吸收峰的減少情形，待 azetidine-2,4-dione 的特徵吸收峰完全消失時判斷為反應結束，總反應時間約需 4 小時。

FT-IR (KBr): 3340  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1653  $\text{cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ (ppm)=1.33 (6H, -CH<sub>3</sub>), 1.57 (6H, s, -CH<sub>2</sub>), 1.87 (6H, s, -CH), 1.97 (3H, s, -CH), 3.73 (2H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.24-4.27 (2H, t, -OH), 5.75 (1H, s, Ar-(NH)CO(NH)-R), 6.95 -7.62 (8H, Ar-H)。

EA (C<sub>36</sub>H<sub>51</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>) : Calcd. C 68.22 %, H 8.11 %, N 11.05 %; Found C 67.34 %, H 8.39 %, N 10.87 %。



MS (ESI):  $m/z = 634.44$  ( $[M+H]^+$ )、 $656.48$  ( $[M+Na]^+$ )、 $1289.39$  ( $[2M+Na]^+$ )。

GPC (THF): **PDI=1.05, Mn=2650, Mw=2801**。

### 3.4.3.2 A-G1.5-Ada 之合成

取 G1.5-Ada (5 g, 3.66mmol) 溶於除水 THF (50 mL) 後，加入過量的 APDEA (0.66 g, 4.03 mmol)。在氮氣下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片以 EA 為移動相觀察產物生成，並以 FT-IR 監測 azetidine-2,4-dione 官能基在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰的減少情形，待 azetidine-2,4-dione 的特徵吸收峰完全消失時判斷為反應結束，總反應時間約需 4 小時。

FT-IR (KBr):  $3320\text{ cm}^{-1}$  (NH),  $1653\text{ cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 1.31$  (18H, COC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO),  $1.57$  (12H, s, -CH<sub>2</sub>),  $1.86$  (12H, s, -CH),  $1.96$  (6H, s, -CH),  $3.72$  (6H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar),  $4.25-4.27$  (2H, t, -OH),  $5.74$  (2H, s, Ar-(NH)CO(NH)-R),  $6.94-7.58$  (24H, Ar-H)。

MS (ESI):  $m/z = 1528.9$  ( $[M+H]^+$ )、 $1550.9$  ( $[M+Na]^+$ )

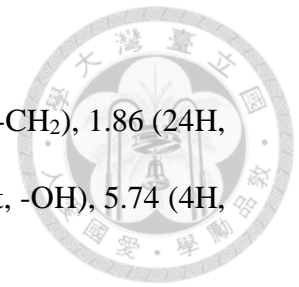
EA (C<sub>88</sub>H<sub>113</sub>N<sub>13</sub>O<sub>11</sub>): Calcd. C 69.13 %, H 7.45 %, N 11.91 %; Found C 67.22 %, H 7.40 %, N 11.54 %。

GPC (THF): **PDI=1.05, Mn=5148, Mw=5400**。

### 3.4.3.3 A-G2.5-Ada 之合成

取 G2.5-Ada (10 g, 3.17mmol) 溶於除水 THF (50 mL) 後，加入過量的 APDEA (0.57 g, 3.49 mmol)。在氮氣下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片以 EA 為移動相觀察產物生成，並以 FT-IR 監測 azetidine-2,4-dione 官能基在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰的減少情形，待 azetidine-2,4-dione 的特徵吸收峰完全消失時判斷為反應結束，總反應時間約需 4 小時。

FT-IR (KBr):  $3352\text{ cm}^{-1}$  (NH),  $1653\text{ cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。



$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta(\text{ppm}) = 1.31$  (42H, s,  $\text{CH}_3$ ),  $1.56$  (24H, s,  $-\text{CH}_2$ ),  $1.86$  (24H, s,  $-\text{CH}$ ),  $1.96$  (12H, s,  $-\text{CH}$ ),  $3.71$  (14H, s,  $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$ ),  $4.26-4.28$  (2H, t,  $-\text{OH}$ ),  $5.74$  (4H, s,  $\text{Ar}-(\text{NH})\text{CO}(\underline{\text{NH}})-\text{R}$ ),  $6.93-7.56$  (56H, m,  $\text{Ar}-\text{H}$ )。

EA ( $\text{C}_{192}\text{H}_{237}\text{N}_{29}\text{O}_{23}$ ): Calcd. C 69.48 %, H 7.20 %, N 12.24 %; Found C 67.14%, H 7.69%, N 10.98%。

MS (MALDI-TOF):  $m/z = 3317.22$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )、 $3342.43$  ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )。

GPC (THF): PDI=1.06,  $M_n=9101$ ,  $M_w=9645$ 。

### 3.4.4 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide)封端劑之製備

利用與合成鏈延長劑相同的概念，反應過程如圖 3- 5 金剛烷 poly(urea/malonamide)封端劑之合成所示。6-amino-1-hexanol 擁有一個脂肪族一級醇與一個脂肪族一級胺，因此利用 6-amino-1-hexanol 的一級胺與 0.5 代、1.5 代、2.5 代的 poly(urea/malonamide)的 azetidine-2,4-dione 行開環反應，可得到末端有一個一級醇官能基的規則樹枝狀封端劑。

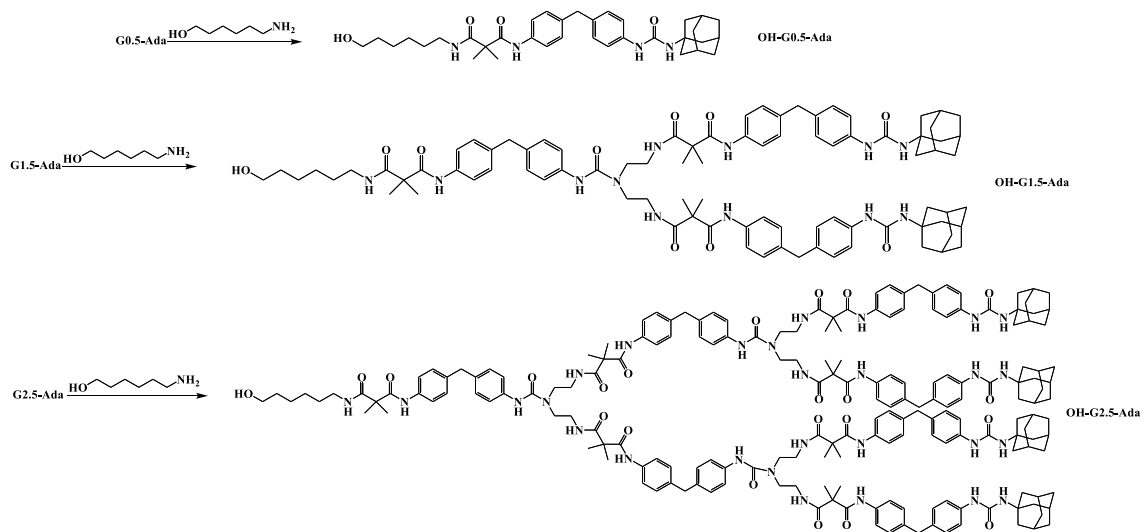


圖 3- 5 金剛烷 poly(urea/malonamide)封端劑之合成



#### 3.4.4.1 E-G0.5-Ada 之合成

取 G0.5-Ada (5 g, 7.88 mmol) 溶於除水 THF (50 mL) 後，加入過量的 6-amino-1-hexanol (1.02g, 8.67 mmol)。在氮氣下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片，以 EA 為移動相觀察產物生成，並以 FT-IR 監測 azetidine-2,4-dione 官能基在 1740  $\text{cm}^{-1}$  及 1856  $\text{cm}^{-1}$  之特徵吸收峰的減少情形，待 azetidine-2,4-dione 的特徵吸收峰完全消失時判斷為反應結束，總反應時間約需 4 小時。

FT-IR (KBr): 3340  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1653  $\text{cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta(\text{ppm})=1.57$  (6H, s,  $-\text{CH}_2$ ), 1.86 (6H, s,  $-\text{CH}$ ), 1.97 (3H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 3.72 (2H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 4.24-4.26 (1H, t,  $-\text{OH}$ ), 5.74 (1H, s, Ar-(NH)CO(NH)-R), 6.95 -7.57 (8H, Ar-H)。

EA ( $\text{C}_{36}\text{H}_{51}\text{N}_5\text{O}_5$ ): Calcd. C 71.40 %, H 8.22 %, N 9.52 %; Found C 71.21 %, H 8.22 %, N 9.52 %。

MS (ESI):  $m/z = 634.44$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ )、 $656.48$  ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )、 $1289.39$  ( $[\text{2M}+\text{Na}]^+$ )。

GPC (THF): PDI=, Mn=, Mw=。

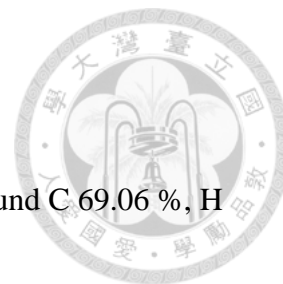
#### 3.4.4.2 E-G1.5-Ada 之合成

取 G1.5-Ada (10 g, 6.74 mmol) 溶於除水 THF (50 mL) 後，加入過量的 6-amino-1-hexanol (0.86 g, 7.41 mmol)。在氮氣下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片，以 EA 為移動相觀察產物生成，並以 FT-IR 監測 azetidine-2,4-dione 官能基在 1740  $\text{cm}^{-1}$  及 1856  $\text{cm}^{-1}$  之特徵吸收峰的減少情形，待 azetidine-2,4-dione 的特徵吸收峰完全消失時判斷為反應結束，總反應時間約需 4 小時。

FT-IR (KBr): 3340  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1653  $\text{cm}^{-1}$  ((NH)C=O(NH), urea)。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta(\text{ppm})= 1.56$  (12H, s,  $-\text{CH}_2$ ), 1.85 (12H, s,  $-\text{CH}$ ), 1.96 (6H, s,  $-\text{CH}_3$ ), 3.71 (6H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 4.27-4.29 (1H, t,  $-\text{OH}$ ), 5.74 (2H, s, Ar-(NH)CO(NH)-R),





6.94 -7.58 (24H, Ar-H)。

EA (C<sub>87</sub>H<sub>110</sub>N<sub>12</sub>O<sub>10</sub>): Calcd. C 70.42 %, H 7.47 %, N 11.33 %; Found C 69.06 %, H 7.42 %, N 11.03 %。

MS (ESI):  $m/z$  = 1484.0 ([M+H]<sup>+</sup>)、1504.5 ([M+Na]<sup>+</sup>)。

GPC (THF): PDI=, Mn=, Mw=。

### 3.4.4.3 E-G2.5-Ada 之合成

取 G2.5-Ada (10 g, 3.05 mmol) 溶於除水 THF (50 mL) 後，加入過量的 6-amino-1-hexanol (0.39g, 3.36 mmol)。在氮氣下，反應溫度 65 °C，反應過程中利用 TLC 片，以 EA 為移動相觀察產物生成，並以 FT-IR 監測 azetidine-2,4-dione 官能基在 1740 cm<sup>-1</sup> 及 1856 cm<sup>-1</sup> 之特徵吸收峰的減少情形，待 azetidine-2,4-dione 的特徵吸收峰完全消失時判斷為反應結束，總反應時間約需 4 小時。

FT-IR (KBr): 3340 cm<sup>-1</sup> (NH), 1653 cm<sup>-1</sup> ((NH)C=O(NH), urea)。

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$ (ppm)= 1.56 (24H, s, -CH<sub>2</sub>), 1.85 (24H, s, -CH), 1.95 (12H, s, -CH), 3.71 (14H, s, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.26-4.28 (1H, t, -OH), 5.74 (4H, s, Ar-(NH)CO(NH)-R), 6.93-7.46 (56H, m, Ar-H)。

EA (C<sub>194</sub>H<sub>234</sub>N<sub>28</sub>O<sub>22</sub>): Calcd. C 70.07 %, H 7.20 %, N 11.98 %; Found C 68.92%, H 7.38 %, N 11.68 %。

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  = 3296.3 ([M+Na]<sup>+</sup>)、3312.3 ([M+K]<sup>+</sup>)。

GPC (THF): PDI=, Mn=, Mw=。

### 3.4.5 線性聚胺酯 (LPU) 之製備

以 diethylene glycol 為鏈延長劑，導入 MDI 和 PCL 預聚物製備成線性聚胺酯材料，如圖 3- 6 LPU 反應示意圖所示。



反應全程均以流通氮氣保護，首先將過量雙異氰酸鹽單體 MDI 與聚  $\epsilon$ -己內酯雙醇類 PCL 依不同比例於除水 Toluene 下進行反應，反應溫度 65 °C，反應 1 小時，製備出兩端均為異氰酸酯的 PU 材料預聚物。隨後將鏈延長劑 DEG 溶於除水 DMF 後加入預聚物，並滴入稀釋過的催化劑 T-12，反應溫度升溫至 75 °C，再充分反應 3 小時。反應完成後將溶液倒入鐵氟龍盤，置於 70 °C 循環烘箱中 12 小時以去除溶劑與成膜，得到一系列線性聚胺酯材料。

此系列材料稱為 LPUXX。其編號方式，LPU 代表線性聚胺酯材料，XX 代表 LPU 硬鏈段的含量，算法為(MDI 克數+DEG 克數)/(MDI 克數+DEG 克數+CAPA®2303 的克數)

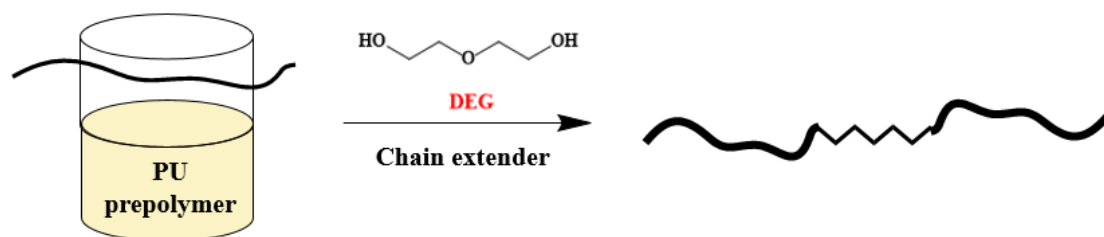


圖 3-6 LPU 反應示意圖

### 3.4.6 含金剛烷之側鏈規則樹枝狀聚胺酯材料 (SPU)之製備

以經改質含有兩個羥基的規則樹枝狀分子為鏈延長劑，導入 MDI 和 PCL 預聚物中，製備成側鏈規則樹枝狀聚胺酯材料，反應過程如圖 3-7 SPU 反應示意圖所示。

反應全程均以流通氮氣保護，首先將過量雙異氰酸鹽單體 MDI 與聚  $\epsilon$ -己內酯雙醇類 PCL 依不同比例於除水 Toluene 下進行反應，反應溫度 65 °C，反應 1 小時，製備出兩端均為異氰酸酯的 PU 材料預聚物。隨後將鏈延長劑 A-G0.5-Ada、A-G1.5-Ada、A-G2.5-Ada 溶於除水 DMF 後加入預聚物，並滴入 3 滴經稀釋的催化劑 T-12，反應溫度升溫至 75 °C，再充分反應 3 小時。反應完成後將溶液倒入鐵氟龍盤，



置於 70 °C 循環烘箱中 12 小時以去除溶劑與成膜，得到一系列側鏈樹枝狀聚胺酯材料。

此系列材料稱為SPUYY-GZZ。其編號方式，SPU代表側鏈樹枝狀聚胺酯材料，YY代表SPU硬鏈段的含量，後面的ZZ數字代表規則樹枝狀分子的代數。硬鏈段含量的算法為(MDI克數+鏈延長劑克數)/(MDI克數+鏈延長劑克數+CAPA®2303的克數)

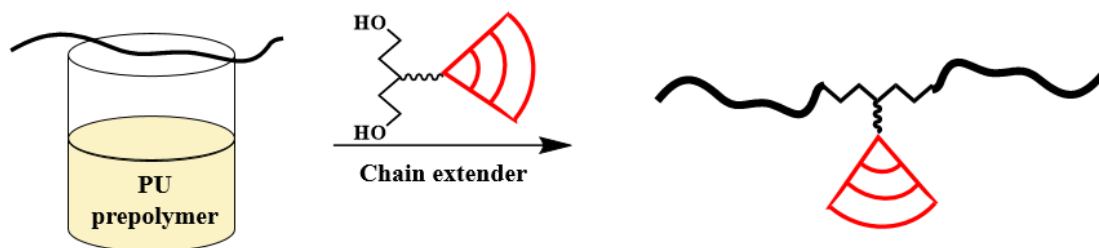


圖 3-7 SPU 反應示意圖

### 3.4.7 含金剛烷之封閉型末端規則樹枝狀聚胺酯材料 (EPU)之製備

以經改質含有一個羥基的規則樹枝狀分子為封端劑，導入 MDI 及 PCL 預聚物中，製備成末端樹枝狀封閉型聚胺酯材料，反應過程如圖 3-8 EPU 反應示意圖所示。

製備方式為首先將雙異氰酸鹽單體 MDI 與聚  $\epsilon$ -己內酯雙醇類 PCL 依不同比例於除水 Toluene 下進行反應，反應溫度 65 °C，反應 1 小時，製備出兩端均為異氰酸酯的 PU 材料預聚物。隨後將不同代數的封端劑 E-G0.5-Ada、E-G1.5-Ada、E-G2.5-Ada 溶於除水 DMF、倒入預聚物中，並且滴入 3 滴經稀釋的催化劑 T-12，隨後將反應溫度升至 75 °C，再充分反應 3 小時。反應完成後將溶液倒入鐵氟龍盤，置於 70 °C 循環烘箱中 12 小時以去除溶劑與成膜，得到一系列末端封閉型聚胺酯材料。

此系列材料稱為 EPUMM-GNN 材料。其編號方式，EPU 代表末端規則樹枝狀



之聚胺酯材料，後面的 MM 數字代表硬鏈段含量，NN 代表樹枝狀分子代數。硬鏈段含量的算法為(MDI 克數+封端劑克數)/( MDI 克數+封端劑克數+ CAPA®2303 的克數)。

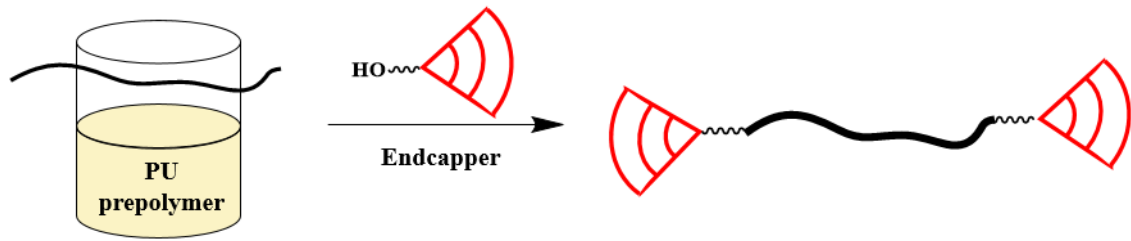


圖 3- 8 EPU 反應示意圖



## 肆、結果與討論

### 4.1 合成具反應選擇性單體 IDD

利用 MDI 合成 IDD，以進料方式緩慢的滴入 TEA，TEA 會和 Isobutyryl chloride 進行 E2 的脫去反應(E2 reaction)，生成 dimethyl ketene 及四級銨鹽 triethylamine hydrochloride 的白色沉澱物。生成的 ketene 中間體，可與 isocyanate 進行[2+2]環化反應形成 azetidine-2,4-dione，如圖 4-1 所示。

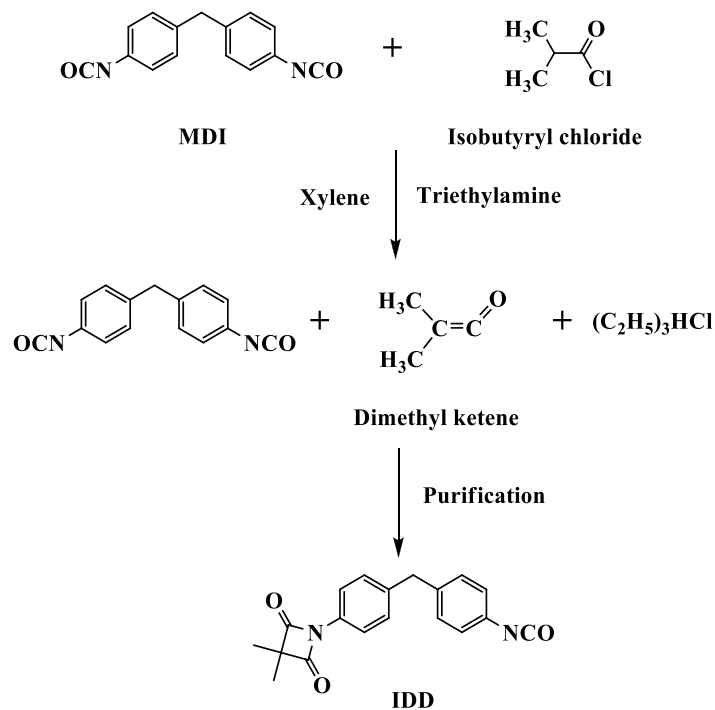


圖 4-1 IDD 的合成反應機制

在反應的過程中，可以由 FT-IR 光譜圖(圖 4-2)，觀察到醯氯  $1806\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰逐漸消失，以及 azetidine-2,4-dione 在  $1740\text{ cm}^{-1}$ (強)、 $1856\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰逐漸生成，來追蹤反應的進度。

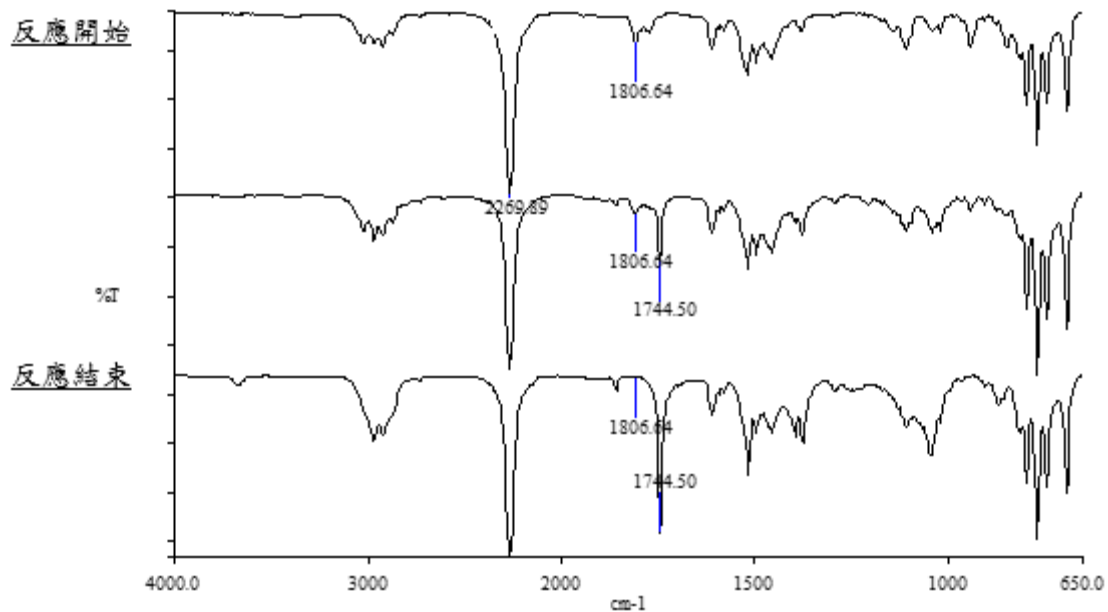
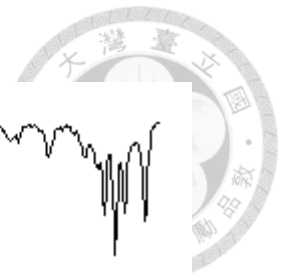


圖 4-2 合成 IDD 反應過程之 FT-IR 光譜圖

由於 Isobutyryl chloride 與 TEA 的沸點分別為 91~93 °C 及 88.9 °C，易發煙、揮發，反應溫度須控制在 80~85 °C，並緩慢的滴入 TEA，以避免產率降低。但在 85 °C 左右的溫度下進行反應時，只有少量的 Azetidine-2,4-dione 生成，醃氣的吸收峰並未大量減少，在 TEA 完全滴入之後，依然能觀察到醃氣的存在。因此必須將反應溫度提高，促使 TEA 與 Isobutyryl chloride 快速反應生成 Ketene，避免過多的 TEA 造成 Isocyanate 發生其他的副反應。

經由改變後段反應溫度(100 °C、120 °C、138 °C (xylene 的沸點)後發現，120 °C 為最佳反應溫度。在 100 °C 以下，反應緩慢。在 138 °C 下，雖有利反應快速的進行，但同時 isocyanate 與 TEA 的副反應，形成 Isocyanurate 的反應，也快速進行著，生成的副產物(MDI urea、dimer、trimer)，造成 IDD 產率降低，甚至無法結晶的現象。Isocyanate 活性非常高因此反應中會產生許多副產物如下圖 4-3 所示。

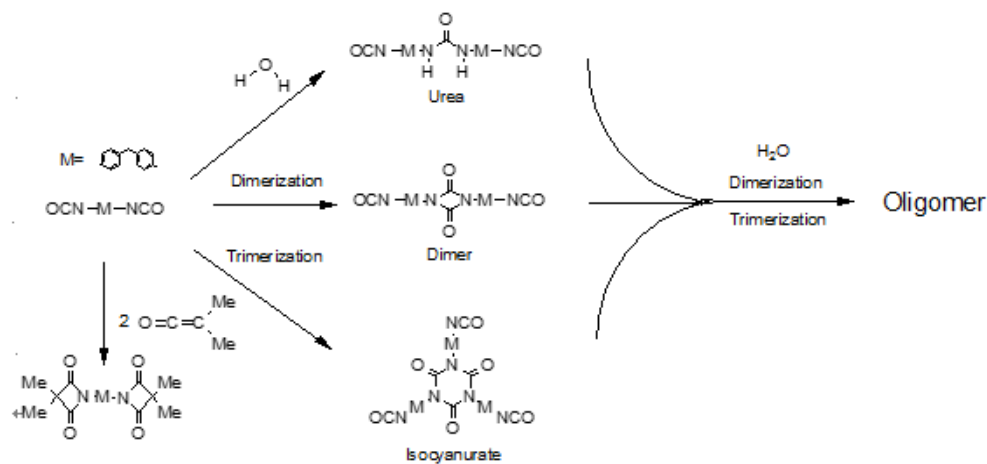


圖 4-3 反應過程中 isocyanate 可能發生之副反應示意圖

在 cyclohexane 中，大多副產物與 IDD 之溶解度差異極大，所以可利用 cyclohexane 進行純化，但 Bis-azetidine-2,4-dione 與 IDD 之溶解度相近，因此需進行多次純化後才能將其分離，合成 IDD 之產率為 24.5%。

IDD 利用 FT-IR 鑑定官能基，如圖 4-4 所示，在  $2260\text{ cm}^{-1}$  可發現 isocyanate 吸收峰，以及 azetidine-2,4-dione 之  $\text{C}=\text{O}$  特徵吸收峰在  $1855\text{ cm}^{-1}$  與  $1727\text{ cm}^{-1}$ ，因此初步證實成功合成雙官能基建構單元 IDD。

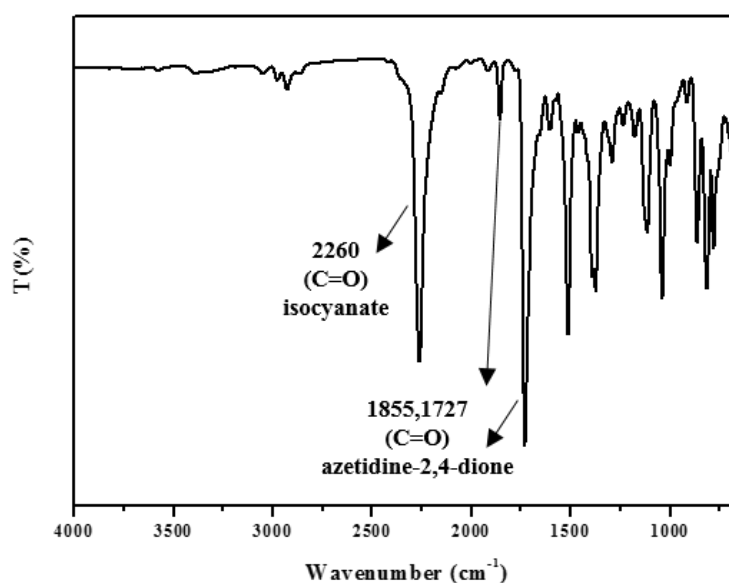


圖 4-4 IDD 之 FT-IR 光譜圖

圖 4-5 為多次純化再結晶過後之 IDD  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖。以  $\text{CDCl}_3$  為溶劑，苯環區為四組 doublet，在  $\delta = 3.92$  ppm 之 singlet 為 a 之  $\text{CH}_2$ ，在  $\delta = 1.45$  ppm 之 singlet 為 b 之  $\text{CH}_3$ ，各個氫之積分值與化學位移皆與結構相符，因此藉由 FT-IR 與  $^1\text{H-NMR}$  確定成功合成具有雙官能基建構單元 IDD。

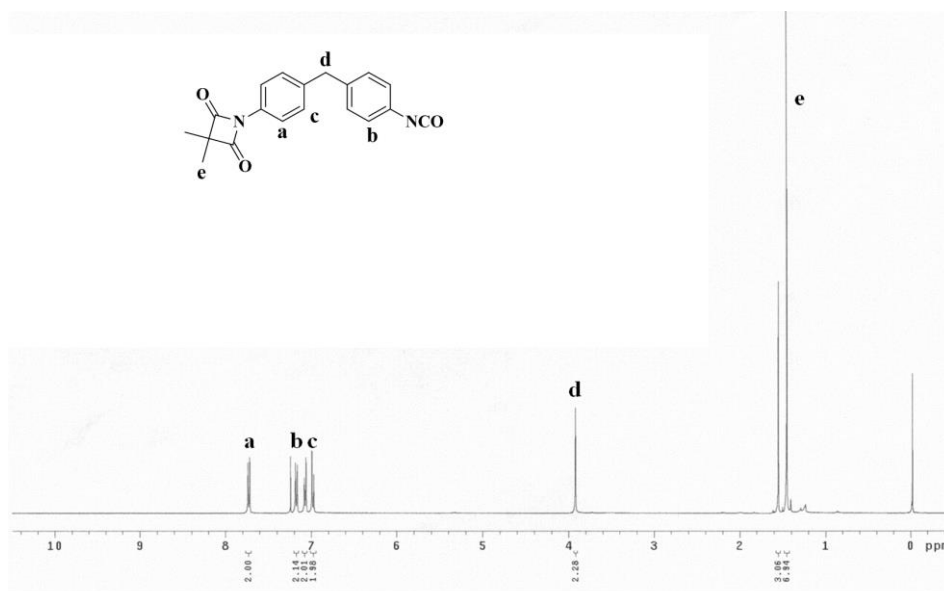


圖 4- 5 IDD 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

## 4.2 規則樹枝狀 poly(urea/malonamide) 分子之合成

### 4.2.1 G0.5-Ada 之合成與結構鑑定

收斂式 polyurea/malonamide dendrimer 之製備，如圖 3- 3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合成所示，一開始選用 1-adamantylamine 為外圍單體，由於 1-adamantylamine 為脂肪族一級胺類化合物，與 IDD 的 isocyanate 和 azetidine-2,4-dione 均有可能發生反應，因此以緩慢滴入之方式與過量 IDD 於  $5^\circ\text{C}$  的除水 THF 中進行反應，以求能控制 1-adamantylamine 的一級胺只和 isocyanate 反應而生成穩定的 urea 鍵結。因為反應物 IDD 能夠溶於甲醇當中，且 G0.5-Ada 在甲醇中的溶解度比較差，所以把反應溶液濃縮後將大量甲醇加入濃縮液，以加熱攪拌的方式洗滌多餘 IDD 及其它不純物，抽氣過濾收集沉澱而得的緊實白色固體即為 G0.5-Ada。





圖 4-6 為 G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖，可觀察到  $2260\text{ cm}^{-1}$  無 isocyanate 官能基之特徵吸收峰，表示無剩餘之 IDD。隨著 urea 之產生，可明顯觀察到  $3356\text{ cm}^{-1}$  之 NH 官能基特徵吸收峰和  $1653\text{ cm}^{-1}$  之羰基特徵吸收峰的生成，於圖中亦可以明顯觀察到 azetidine-2,4-dione 官能基在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰。於  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$  光譜分析中，如圖 4-7 所示，產生位於 5.79 和 8.14 ppm 之 urea 的 NH 峰，另外各個氫的化學位移與積分值皆與結構相符。為了更一步證實結構之生成及其單一性，進行 G0.5-Ada 之 MS、EA 及 GPC 測定。圖 4-8 G0.5-Ada 的 ESI MS 圖為 G0.5-Ada 的 ESI 質譜圖，得到  $[\text{M}+\text{H}]^+=472.29$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+=494.27$ 、 $[\text{2M}+\text{H}]^+=943.12$ 、 $[\text{2M}+\text{Na}]^+=965.14$  的峰，後兩個峰是因為 G0.5-Ada 含豐富的分子間氫鍵而易形成二聚體所致，此一現象亦可在一般具有分子間氫鍵的物質發現<sup>72</sup>。所有分子量與計算值相符，另外沒有反應物 IDD 和 1-adamantylamine 的峰，可知反應的完全進行和純化方法的成功。EA 分析如表 4-1 所示，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符。在 GPC 測定中，得到 Mn 為 676，Mw 為 686，PDI 為 1.014，呈現單一分布的分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、ESI-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 G0.5-Ada 化合物，而緩慢滴入與低溫反應的方式可有效控制 1-adamantylamine 的一級胺只和 isocyanate 反應形成 urea 官能基。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 80% 之產率合成出末端具一個 azetidine-2,4-dione 官能基的 G0.5-Ada 化合物。

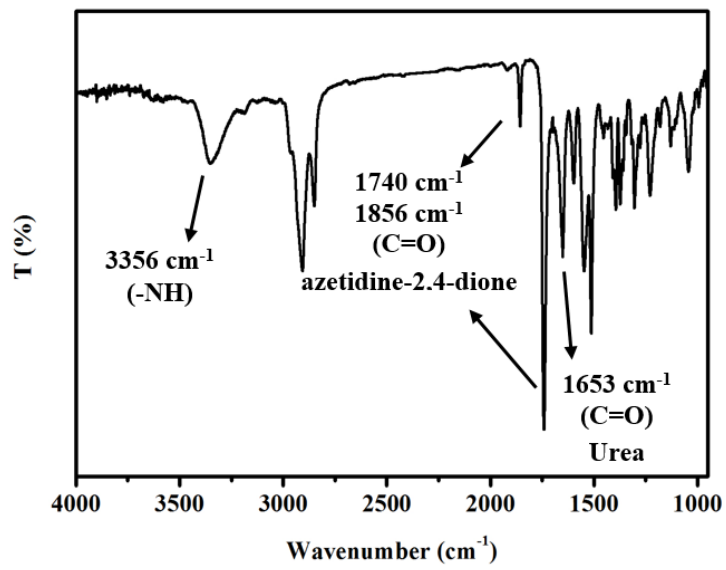


圖 4- 6 G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖

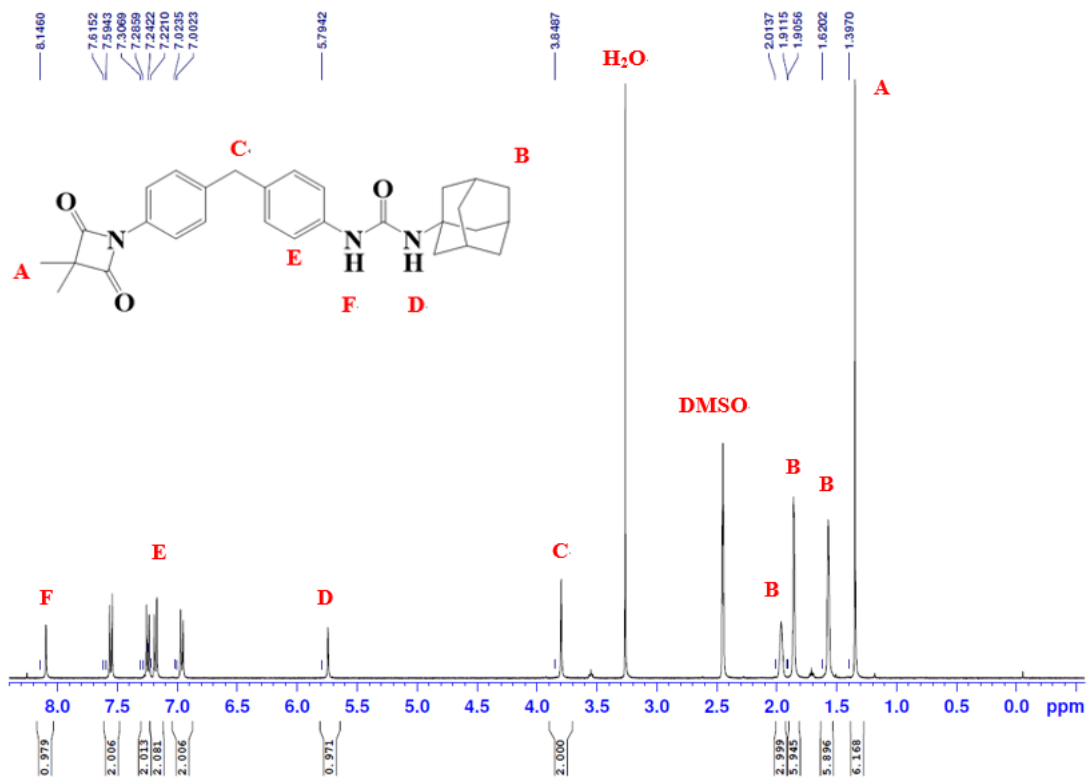


圖 4- 7 G0.5-Ada 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖

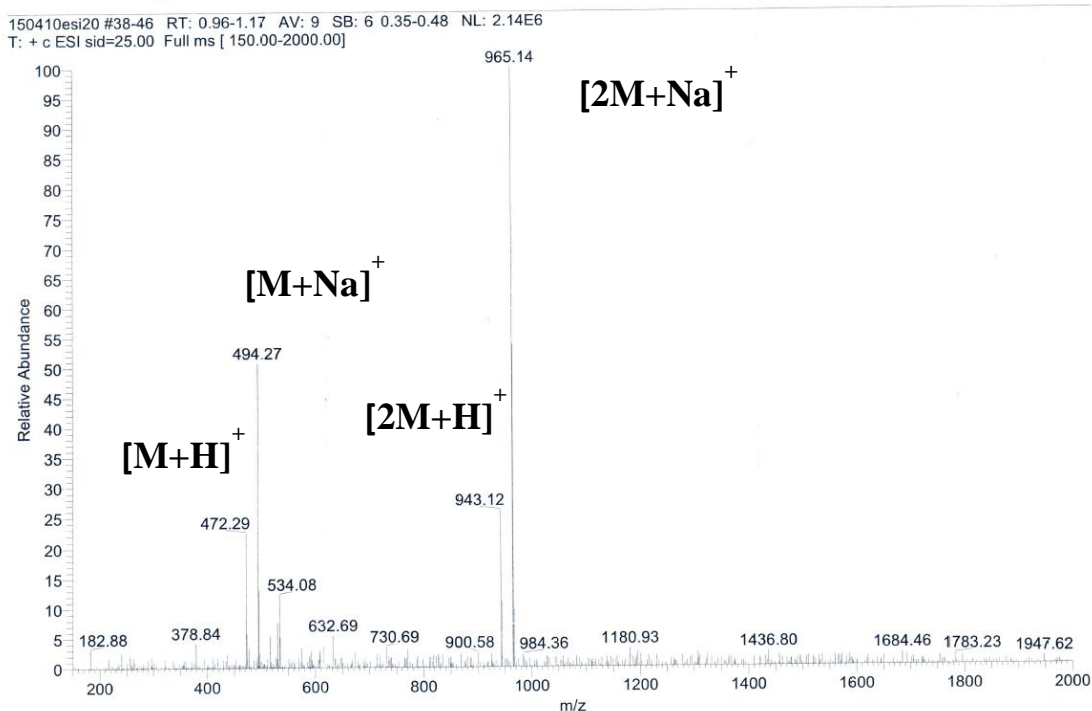


圖 4- 8 G0.5-Ada 的 ESI MS 圖

#### 4.2.2 G1.0-Ada 之合成與結構鑑定

G1.0-Ada 之合成，如圖 3-3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合成所示，利用 G0.5-Ada 與 DETA，在莫耳比 2.05: 1 下，於 65 °C 除水 THF 中進行反應。由於 G0.5-Ada 具備 azetidine-2,4-dione 官能基，可以快速與脂肪族一級胺類進行開環反應，生成結構穩定的 malonamide 鍵結。生成之 G1.0-Ada 化合物與反應物 G0.5-Ada 在 DCM 中溶解度差異極大，因此經由再結晶方式可以去除反應物，將大量 DCM 倒入反應溶液後，靜置於室溫中隔夜，可得到高產率的白色 G1.0-Ada 化合物。

由於 G1.0-Ada 化合物難溶於重見的重氫溶液，無法由 <sup>1</sup>H-NMR 判斷結構，因此使用 TLC 片判斷其生成，此方法乃利用 G0.5-Ada 和 G1.0-Ada 的極性差異，以 EA 為移動相可得到僅有一原點，如圖 4- 9 G1.0-Ada 之 TLC 所示。圖 4- 10 G1.0-Ada 之 FT-IR 光譜圖為 G1.0-Ada 之 FT-IR 光譜圖，與 G0.5-Ada 相比可知因 azetidine-2,4-dione 的開環反應而產生 malonamide 的 C=O 官能基，所以位於 1740cm<sup>-1</sup> 與 1856 cm<sup>-1</sup> 的 azetidine-2,4-dione 吸收峰消失且 1653 cm<sup>-1</sup> 之吸收峰變得較粗，為了更一步證實結構之生成及其單一性，亦進行 G1.0-Ada 之 MS 及 EA 測定。



圖 4-11 為 G1.0-Ada 的 ESI 質譜圖，於 ESI-MS 測定下可以得到  $[M+H]^+=1046.8$  的峰，其分子量與計算值相符。另外表 4-1 的 EA 分析中，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符，且沒有 G0.5-Ada 的特徵峰，因此確認利用 DCM 再結晶的方式，能有效去除反應物及不純物。在 FT-IR、MS 及 EA 之佐證下，以 95 % 的高產率合成出具結構單一性的 G1.0-Ada 化合物。

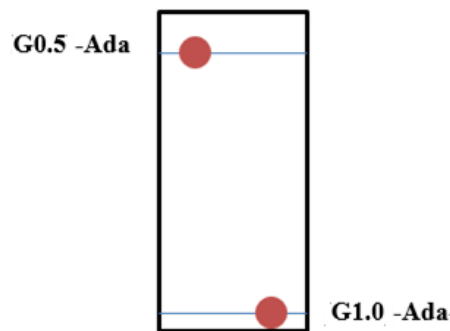


圖 4- 9 G1.0-Ada 之 TLC

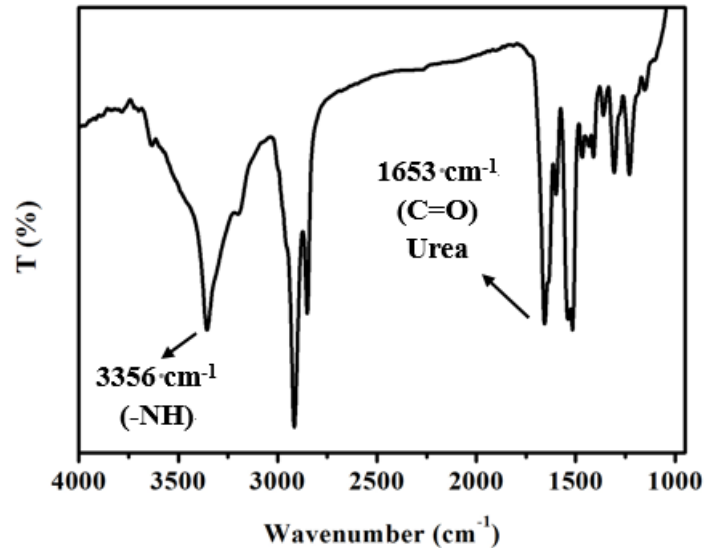


圖 4- 10 G1.0-Ada 之 FT-IR 光譜圖



53-G1ADA #1-20 RT: 0.00-0.06 AV: 20 NL: 4.72E6  
T: ITMS + c ESI Full ms [150.00-2000.00]

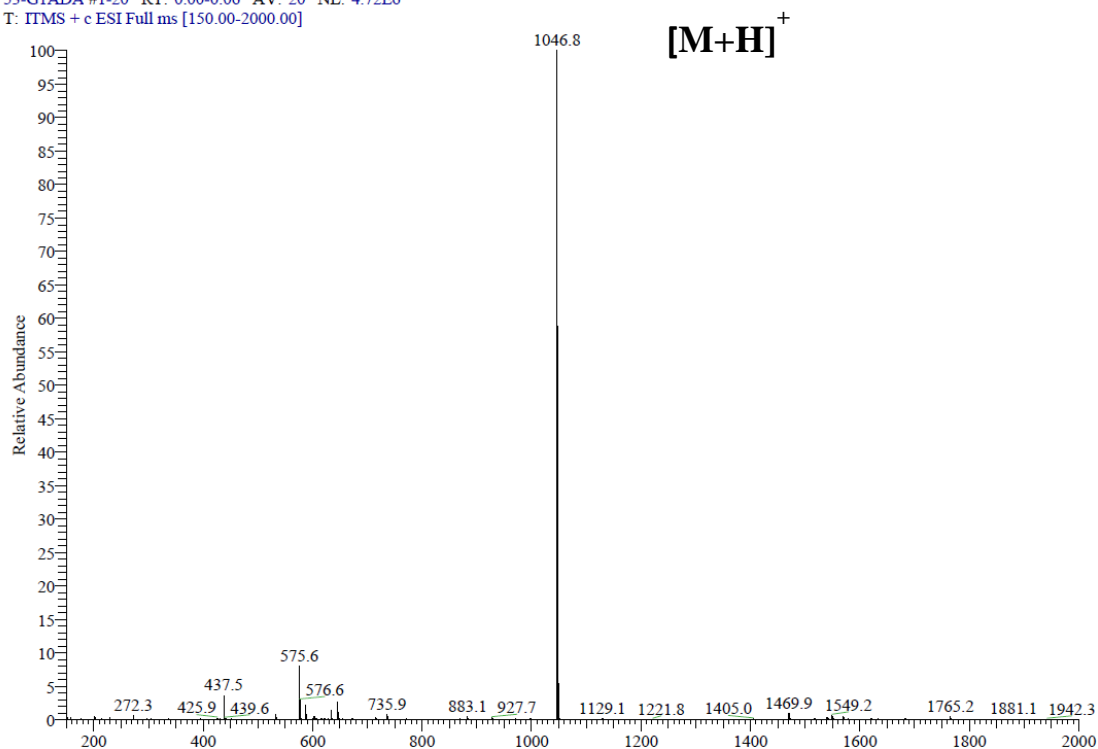


圖 4- 11 G1.0-Ada 的 ESI MS 圖

#### 4.2.3 G1.5-Ada 之合成與結構鑑定

收斂式 polyurea/malonamide dendrimer 之製備，如圖 3- 3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合成所示，將 G1.0-Ada 在莫耳比 1 : 1.3 下與過量 IDD 於 60 °C 除水 THF 中進行反應。由於 G1.0-Ada 具有一個二級胺官能基，為強親核劑，故能與 IDD 的 isocyanate 官能基快速進行加成反應，產生結構穩定的 urea 鏈段。在反應過程中，經由 FT-IR 光譜圖中可觀測到 isocyanate 官能基於 2200  $\text{cm}^{-1}$  的特徵吸收峰增減情形，經過四小時後，可觀察到 2200  $\text{cm}^{-1}$  的特徵吸收峰強度不再減少，所以經由 FT-IR 光譜判定，反應於四小時後即可完全結束。

由於無法以再結晶方法得到產物，簡單的沉澱法亦無法有效去除不純物，因此以管柱層析法進行純化。先以少量甲醇終止 IDD 中 isocyanate 的反應性，再以純 EA 為沖提液先沖出 IDD，隨後收得的即為 G1.5-Ada。將溶液滴入大量 n-hexane 得到白色沉澱後烘乾而得到產率 75% 之 G1.5-Ada。圖 4- 12 為 FT-IR 光譜圖，可以觀



察到在  $2200\text{ cm}^{-1}$  無 isocyanate 官能基之特徵吸收峰，圖中亦可以明顯觀察到 azetidine-2,4-dione 在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1857\text{ cm}^{-1}$  之吸收峰。

於  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )光譜分析中，可以發現原先於 IDD 上兩個苯環之間的亞甲基分裂成二個峰，分別為化學位移值 3.71 ppm 及 3.79 ppm，且面積比為 1 : 2，仔細與 G1.5-Ada 之結構式比對後可以發現 3.79 ppm 者係苯環對位取代基上為未開環 azetidine-2,4-dione 之亞甲基的氫，而 3.71 ppm 者係 G1.0-Ada 化合物內苯環對位取代基為 malonamide 官能基之亞甲基的氫。而 azetidine-2,4-dione 官能基上開環前與開環後之甲基，亦分裂成面積比為二比一、位置是 1.31 ppm 及 1.34 ppm 的二個峰。各個位置氫的化學位移及積分值皆與結構相符，可以確認 G1.5-Ada 化合物之生成。

隨著分子量之上昇，且化合物結構之複雜化，為了更一步證實規則樹枝狀材料之生成，針對分子量及其單一性進行測定。研究利用 ESIMS、EA 和 GPC 進行測定，圖 4-14 為 G1.5-Ada 的 ESI 質譜圖，於 ESIMS 測定下可以得到具  $[\text{M}+\text{H}]^+=1366.5$  的峰，與分子量的計算值相符。EA 分析中，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符。在 GPC 測定中，得到  $M_n$  為 1642， $M_w$  為 1665，PDI 為 1.014，呈現單一分布分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、ESI-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 G1.5-Ada 化合物。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 70%之產率合成出具 azetidine-2,4-dione 官能基的 G1.5-Ada 化合物。

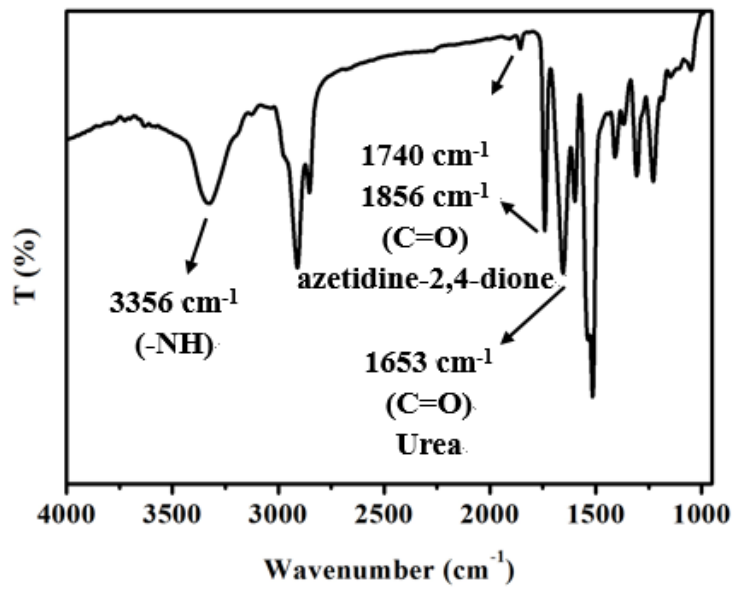


圖 4- 12 G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖

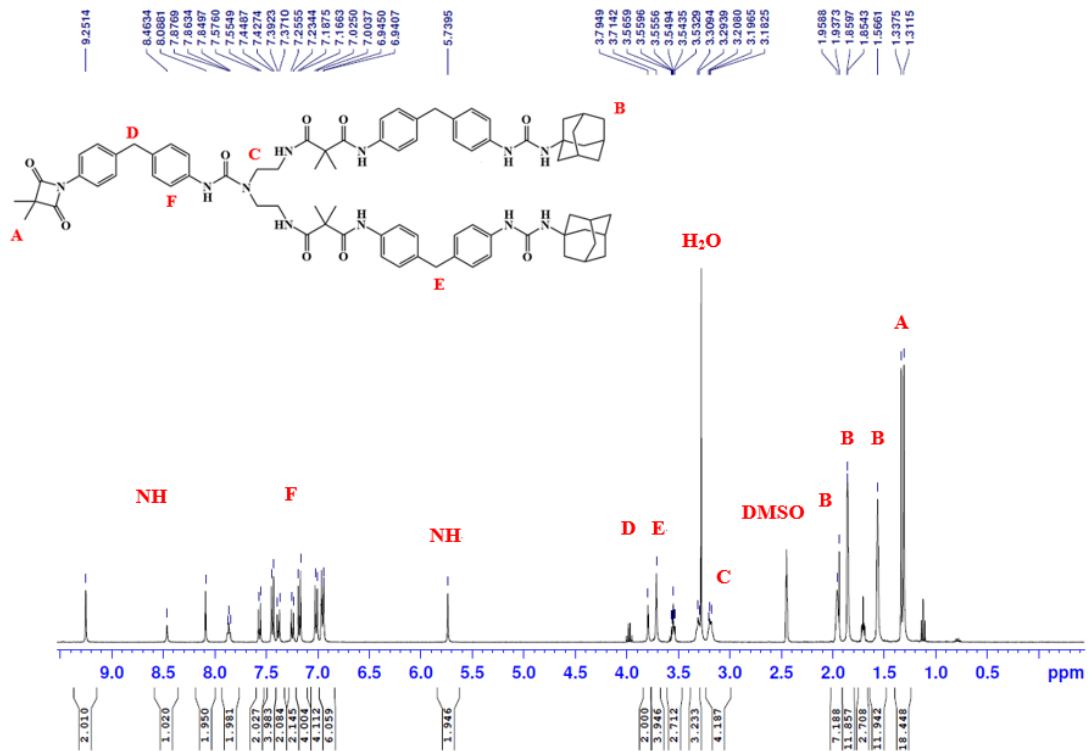


圖 4- 13 G1.5-Ada 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖

45-G1.5\_ada #1-30 RT: 0.00-0.10 AV: 30 NL: 2.63E5  
T: ITMS + c ESI Full ms [150.00-2000.00]

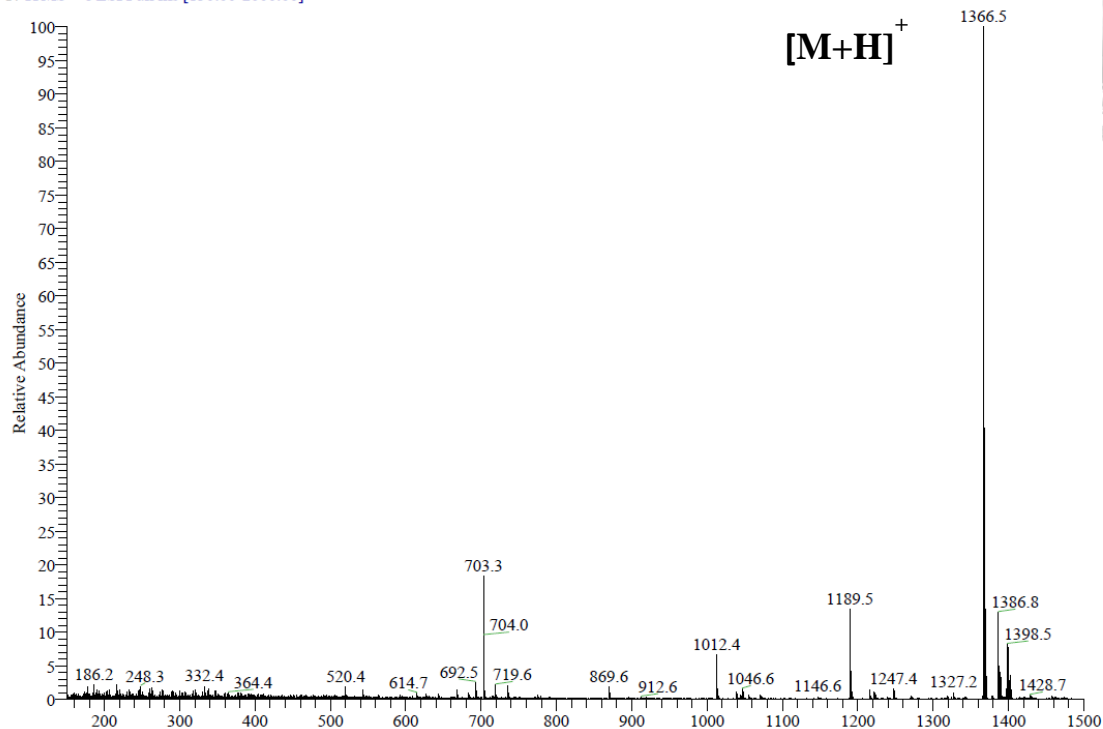


圖 4- 14 G1.5-Ada 的 ESI MS 圖

#### 4.2.4 G2.0-Ada 合成與結構鑑定

G2.0-Ada 之合成，如圖 3-3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合成所示，利用 G1.5-Ada 與 DETA，在莫耳比 2.1:1 下於 65 °C 除水 THF 中進行反應。由於 G1.5-Ada 具備 azetidine-2,4-dione 官能基，能與脂肪族一級胺類進行開環反應，產生結構穩定的 malonamide 鏈段。在反應過程中，經由 TLC 片以 EA 為移動相，可發現 G1.5-Ada 的點逐漸消失，並在原點出現新的點，初步顯示反應正在進行。進一步經由 FT-IR 光譜圖中可觀測到 azetidine-2,4-dione 之 1740  $\text{cm}^{-1}$  及 1856  $\text{cm}^{-1}$  特徵吸收峰的增減情形，經過 4 小時後，可觀察到 1740  $\text{cm}^{-1}$  及 1856  $\text{cm}^{-1}$  的特徵吸收峰強度不再減少，判斷為反應結束。由於 G1.5-Ada 和 G2.0-Ada 在 EA 中的溶解度差異極大，可藉由將反應溶液滴入大量 EA 的方式得到淡黃色的產物。

圖 4- 15 為 G2.0-Ada 之 FT-IR 光譜圖，與 G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖相較下可知，因 malonamide 的 C=O 官能基產生，1653  $\text{cm}^{-1}$  附近之吸收峰變的寬廣，且並無 1856  $\text{cm}^{-1}$  及 1740  $\text{cm}^{-1}$  的 azetidine-2,4-dione 特徵吸收峰存在。





$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )光譜分析中，如圖 4- 16 所示，與 G1.5-Ada 比較可以發現原先 G1.5-Ada 之結構式中分裂成 3.71 ppm 及 3.79 ppm 之亞甲基，即苯環對位取代基上為 azetidine-2,4-dione 官能基及苯環對位取代基為 malonamide 官能基兩者，隨著 azetidine-2,4-dione 開環反應之完成，在 3.71 ppm 位置上呈單一化學位移峰之現象。另外比對  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖上各個位置氫的化學位移及積分值皆與結構相符，由此可以初步的判定結構之生成。

隨著分子量之上昇且化合物結構之複雜化，為了更一步證實 dendrimer 材料之生成，針對分子量及其單一性進行測定。研究利用 MALDI-TOF、EA 和 GPC 進行測定，圖 4- 14 為 G2.0-Ada 的 MALDI-TOF 質譜圖，於 MALDI-TOF 測定下可以得到具  $[\text{M}+\text{Na}]^+=2859.13$  的峰，與分子量的計算值相符。EA 分析中，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符。在 GPC 測定中，得到  $M_n$  為 7610， $M_w$  為 8613，PDI 為 1.132，呈現單一分布的分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、ESI-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 G2.0-Ada 化合物。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 90% 之產率合成出具 azetidine-2,4-dione 官能基的 G2.0-Ada 化合物。

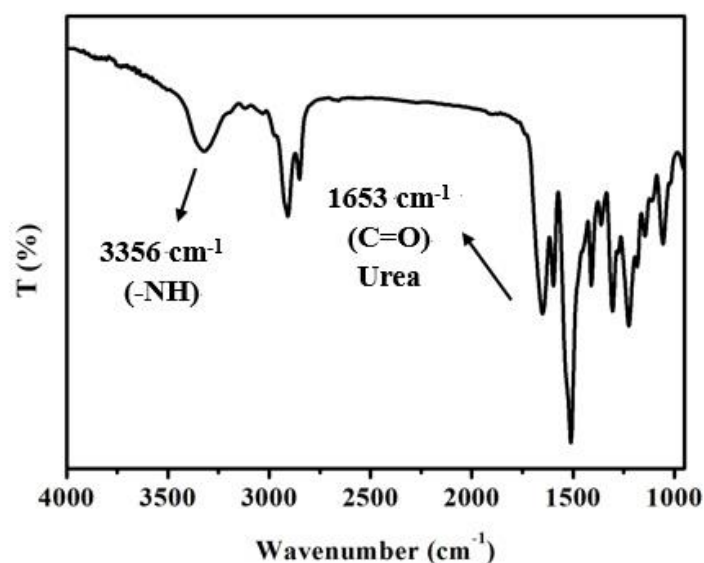


圖 4- 15 G2.0-Ada 之 FT-IR 光譜圖

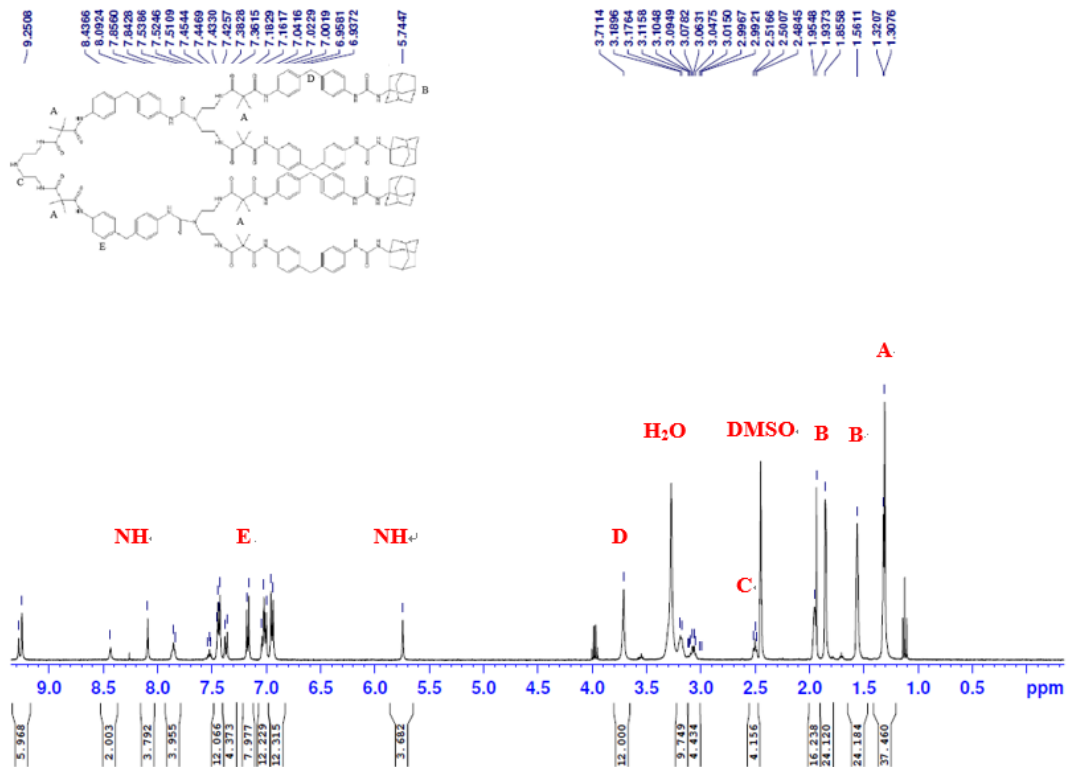


圖 4- 16 G2.0-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

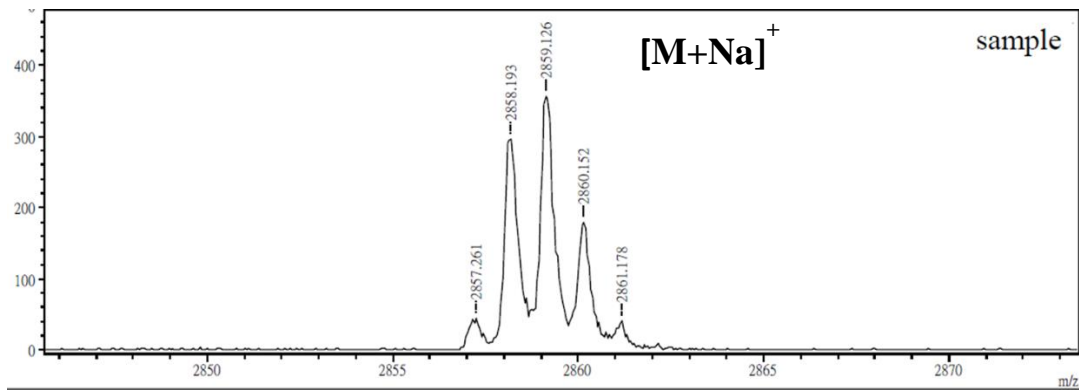


圖 4- 17 G2.0-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖

#### 4.2.5 G2.5-Ada 之合成與結構鑑定

G2.5-Ada 之合成，如圖 3-3 末端含金剛烷 poly(urea/malonamide) 規則樹枝狀分子之合成所示，將 G2.0-Ada 在莫耳比 1:1.2 下與過量 IDD 在  $65^\circ\text{C}$  除水 THF 中進行反應，由於 G2.0-Ada 末端具一個二級胺官能基，為強親核劑，能與 isocyanate



進行加成反應，產生結構穩定的 urea 鏈段。在反應過程中，經由 TLC 片以 acetone 為移動相，可發現 G2.0-Ada 的點逐漸消失，初步判斷反應正在進行。進一步利用 FT-IR 觀測到 isocyanate 官能基於  $2260\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰增減情形，經過四小時後，可觀察到  $2260\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰強度不再減少，判斷為反應完全結束。

由於無法以再結晶方法得到產物，簡單的沉澱法亦難以有效去除不純物，因此以管柱層析法進行純化。在以少量甲醇終止 IDD 中 isocyanate 的反應性之後，以 acetone 為沖提液先沖出 IDD 及相關雜質，接下來流出的便是 G2.5-Ada，將濃縮後的黏稠物溶於適量 THF 並滴入大量 n-hexane 中得到微黃色沉澱物，在  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  真空烘箱中烘乾 6 小時而得到產率 70% 之 G-2.5-Ada。圖 4-18 為 G2.5-Ada 的 FT-IR 光譜圖，可以觀察到在  $2260\text{ cm}^{-1}$  無 isocyanate 官能基之特徵吸收峰，圖中亦可以觀察到 azetidine-2,4-dione 在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之吸收峰。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )光譜分析如圖 4-19 所示，可以發現原先於 IDD 上之亞甲基具有二個不同之化學位移值，分別為化學位移值 3.71 ppm 及 3.78 ppm，且面積比為 6:1，仔細與 G2.5-Ada 之結構式比對後，可以發現 3.78 ppm 之亞甲基係苯環對位取代基上為未開環 azetidine-2,4-dione 之亞甲基的氫，而 3.71 ppm 者係 G2.0-Ada 化合物內苯環對位取代基為 malonamide 官能基之亞甲基的氫。另外， $^1\text{H-NMR}$  光譜圖上各個位置氫的化學位移及積分值皆與結構相符，由這些數據可以確認 G2.5-Ada 化合物之生成。隨著分子量之上昇及化合物結構之複雜化，為了更一步證實 G2.5-Ada 之生成，亦針對其分子量及其單一性進行測定。

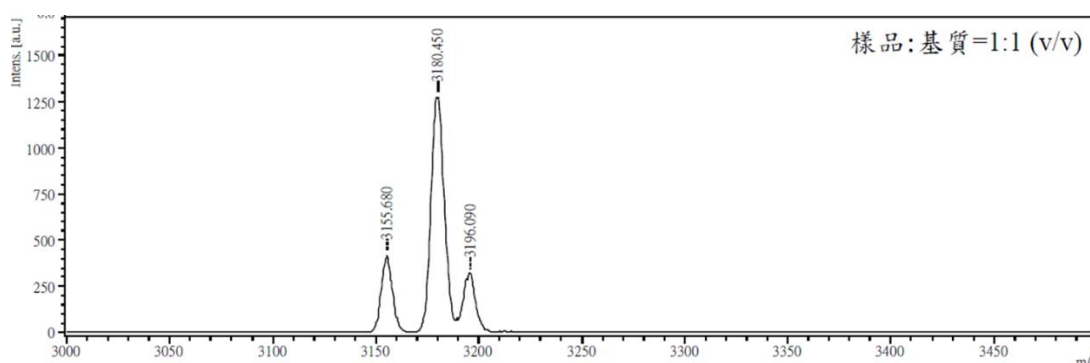


圖 4-20 圖 4-20 為 G2.5-Ada 的 MALDI-TOF 質譜圖，於 MALDI-TOF 數據中可以看出其具  $[M+H]^+ = 3155.7$ 、 $[M+Na]^+ = 3180.45$ 、 $[M+K]^+ = 3196.09$  的  $m/z$  值，均符合計算出之分子量。另外，從 EA 分析如表 4-1 所示，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符，在 GPC 測定中，得到  $M_n$  為 3674， $M_w$  為 3779，PDI 為 1.028，呈現單一分布的分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、ESI-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 G2.5-Ada 化合物，因此判斷利用管柱層析法，能有效的將反應物及不純物去除而得到具單一分子量分布的[G2.5]-Ada 化合物。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 70% 之產率合成出具 azetidine-2,4-dione 官能基的[G2.5]-Ada 化合物。

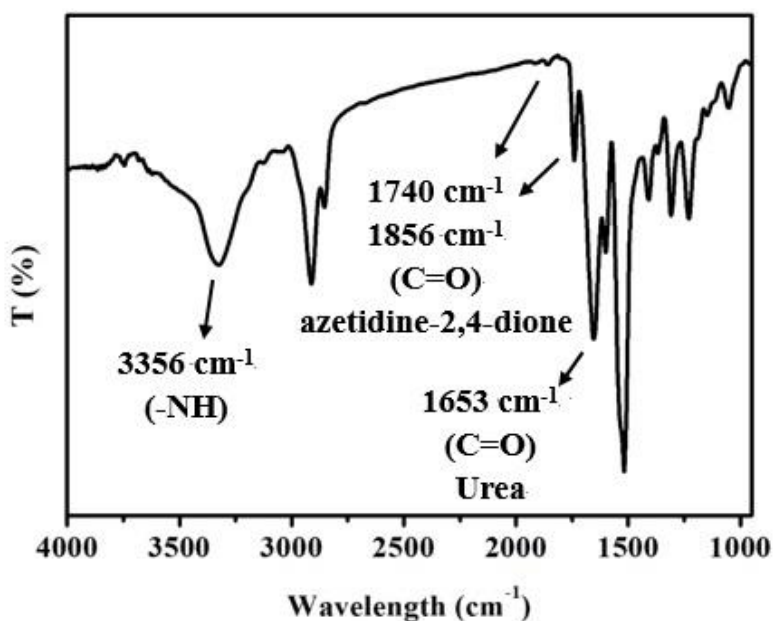


圖 4-18 G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖

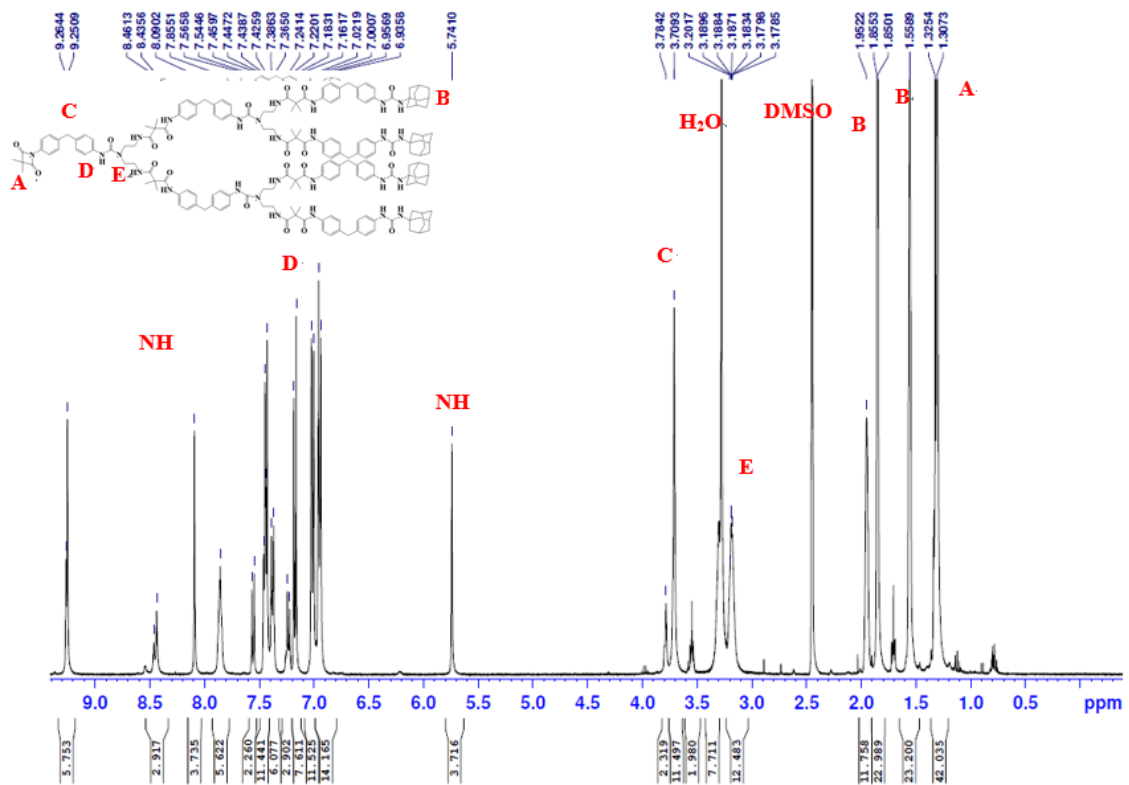


圖 4- 19 G2.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

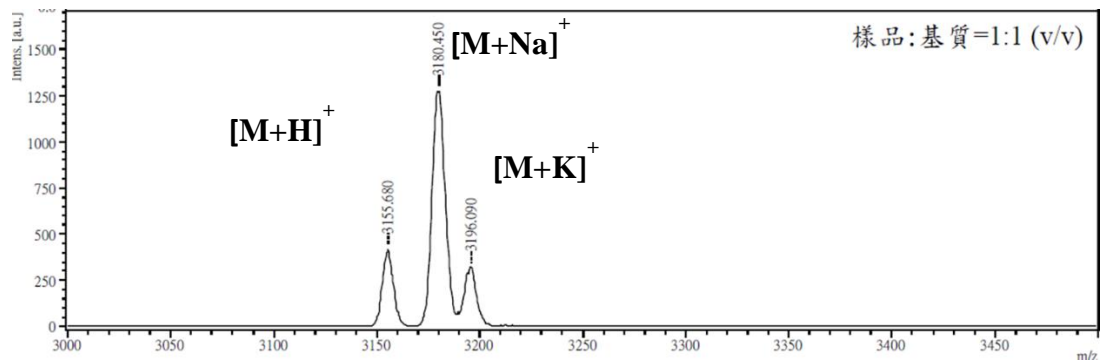
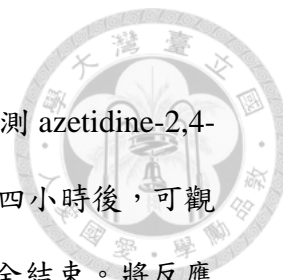


圖 4- 20 G2.5-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖

### 4.3 金剛烷系列鏈延長劑之合成與鑑定

#### 4.3.1 A-G0.5-Ada 之合成與結構鑑定

A-G0.5-Ada 之製備，如圖 3- 4 金剛烷 poly(urea/malonamide) 鏈延長劑之合成所示，取 G0.5-Ada (限量試劑) 和過量 APDEA，在  $65\text{ }^\circ\text{C}$  dry THF 中進行反應。由於 G0.5-Ada 具有 azetidine-2,4-dione，可以和 APDEA 的脂肪族一級胺進行開環加成反應，生成結構穩定之 malonamide 鏈段。反應以 TLC 片監控；EA 為移動相，可發現 G0.5-



Ada 的點逐漸消失，初步判斷反應正在進行。進一步利用 FT-IR 觀測 azetidine-2,4-dione 官能基於  $1740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1856\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰增減情形，經過四小時後，可觀察到  $1740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1856\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰完全消失，判斷為反應完全結束。將反應溶液滴入大量去離子水後放置隔夜，再抽氣過濾分離溶液與白色膠狀物，因為 APDEA 可溶於去離子水，此法可去除過量的 APDEA。隨後將膠狀物置於真空烘箱乾燥 6 小時，可得淡黃色粉體產物 A-G0.5-Ada。

圖 4- 21 A-G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖為 A-G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖，可觀察到 OH 官能基的加入使  $3340\text{ cm}^{-1}$  之 NH 官能基特徵吸收峰變得寬廣，且 azetidine-2,4-dione 官能基在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰完全消失。於  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ) 光譜分析中，如圖 4- 22 A-G0.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖所示，位於 4.24、4.26 和 4.27 的三重峰為 APDEA 的一級醇官能基，而 3.06 的峰為 APDEA 上 NH 旁邊的 ( $-\text{CH}_2-$ )，另外各個氫的化學位移與積分值皆與結構相符。為了更一步證實結構之生成及其單一性，進行 A-G0.5-Ada 之 MS、EA 及 GPC 測定。圖 4-23 為 A-G0.5-Ada 的 ESI 質譜圖，得到  $[\text{M}+\text{H}]^+=634.44$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+=656.48$ 、 $[\text{2M}+\text{Na}]^+=1289.39$  的峰，其中  $[\text{2M}+\text{Na}]^+$  的峰係 A-G0.5] Ada 含豐富的分子間氫鍵而易形成二聚體所致，所有分子量均與計算值相符，另外沒有反應物 APDEA 和 G0.5-Ada 的峰，可知反應的完全進行和純化方法的成功。EA 分析如表 4- 1 所示，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符。在 GPC 測定中，得到  $M_n$  為， $M_w$  為，PDI 為，呈現單一分布的分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、ESI-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 A-G0.5-Ada 化合物。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 % 之產率合成出末端具兩個一級醇官能基的 A-G0.5-Ada 化合物。

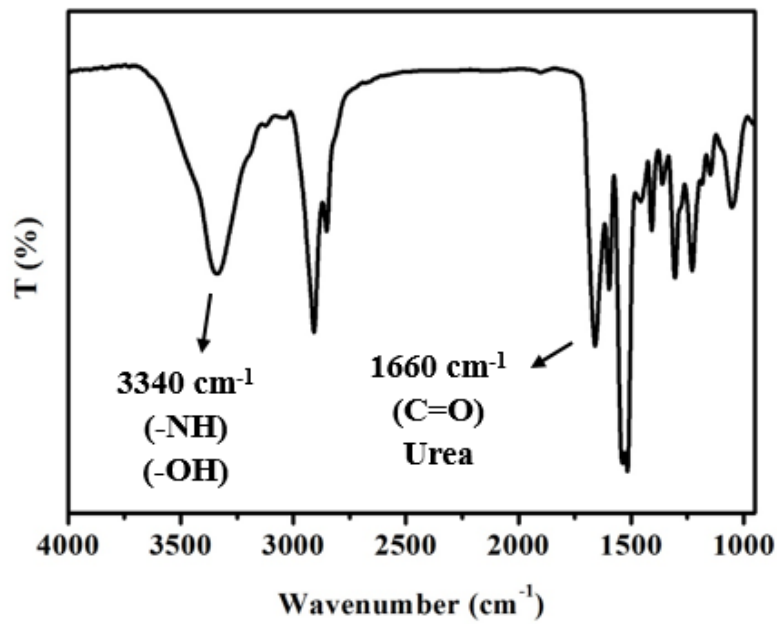


圖 4-21 A-G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖

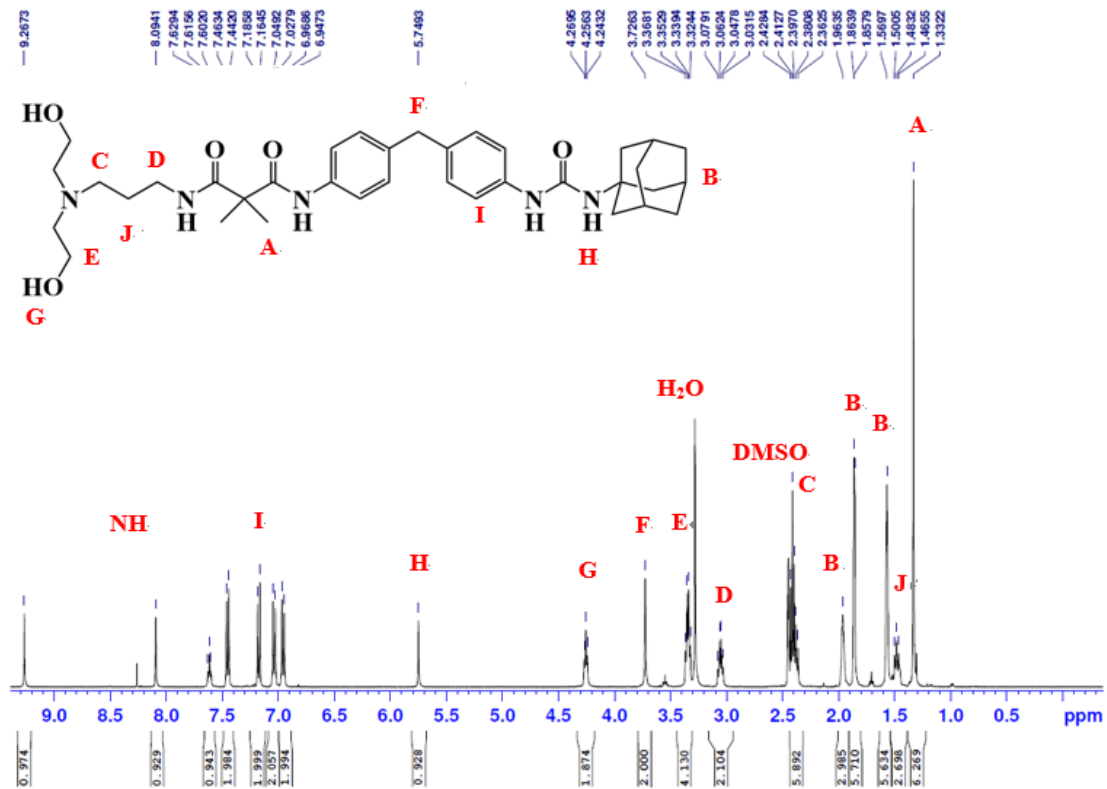


圖 4-22 A-G0.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

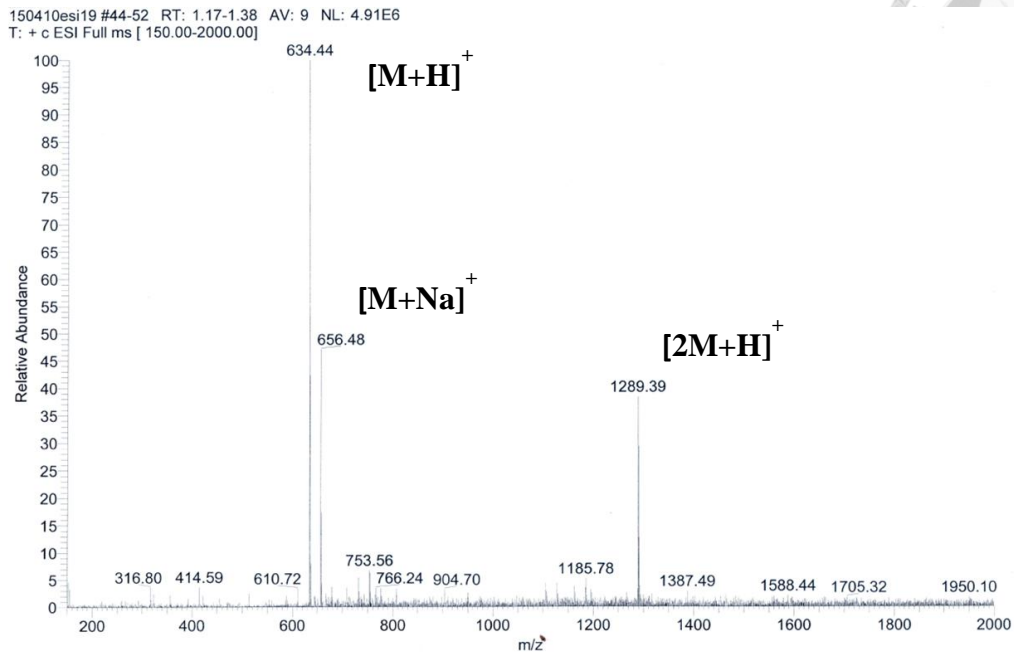


圖 4- 23 A-G0.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖

#### 4.3.2 A-G1.5-Ada 之合成與結構鑑定

A-G1.5-Ada 之製備，如圖 3-4 金剛烷 poly(urea/malonamide) 鏈延長劑之合成所示，取 G1.5-Ada (限量試劑) 和過量 APDEA，在 65 °C 除水 THF 中進行反應。由於 G1.5-Ada 具有 azetidine-2,4-dione，可以和 APDEA 的脂肪族一級胺進行開環加成反應，生成結構穩定之 malonamide 鏈段。反應以 TLC 片監控；EA 為移動相，可發現 G1.5-Ada 的點逐漸消失，初步判斷反應正在進行。進一步利用 FT-IR 觀測 azetidine-2,4-dione 官能基於 1740  $\text{cm}^{-1}$ 、1856  $\text{cm}^{-1}$  的特徵吸收峰增減情形，經過四小時後，可觀察到 1740  $\text{cm}^{-1}$ 、1856  $\text{cm}^{-1}$  的特徵吸收峰完全消失，判斷為反應完全結束。將反應溶液滴入大量 n-hexane 後抽氣過濾得到淡黃色固體，再以去離子水洗滌以除去過量的 APDEA。隨後將置於真空烘箱乾燥 6 小時，可得淡黃色粉體產物 A-G1.5-Ada。



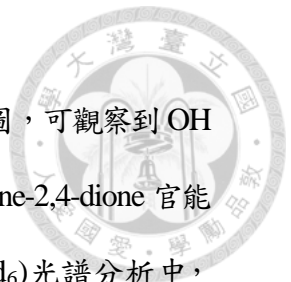


圖 4- 24 A-G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖為 A-G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖，可觀察到 OH 官能基的加入使  $3320\text{ cm}^{-1}$  之 NH 官能基特徵吸收峰變得寬廣，且 azetidine-2,4-dione 官能基在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰完全消失。於  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )光譜分析中，如圖 4- 25 A-G1.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖所示，可發現原本在 G1.5-Ada 上分裂成 3.71 ppm 及 3.79 ppm 之兩苯環間的亞甲基，隨著開環反應的發生在 3.72 ppm 處呈現單一波峰，另外各個氫的化學位移與積分值皆與結構相符。為了更一步證實結構之生成及其單一性，進行 A-G1.5-Ada 之 MS、EA 及 GPC 測定。圖 4- 26 A-G1.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖為 A-G1.5-Ada 的 ESI 質譜圖，得到  $[\text{M}+\text{H}]^+=1528.9$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+=1550.9$  的峰，所有分子量均與計算值相符，另外沒有反應物 APDEA 和[G1.5-Ada 的峰，可知反應的完全進行和純化方法的成功。EA 分析如表 4-1 所示，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符。在 GPC 測定中，得到 Mn 為 5148，Mw 為 5400，PDI 為 1.049，呈現單一分布的分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、ESI-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 A-G1.5-Ada 化合物。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 90%之產率合成出末端具兩個一級醇官能基的 A-G1.5-Ada 化合物。

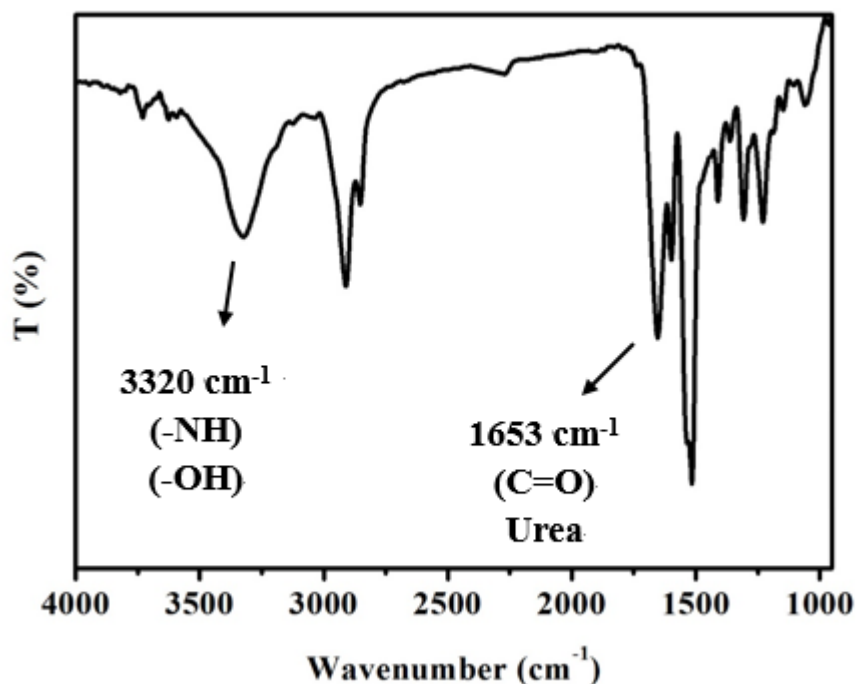




圖 4- 24 A-G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖

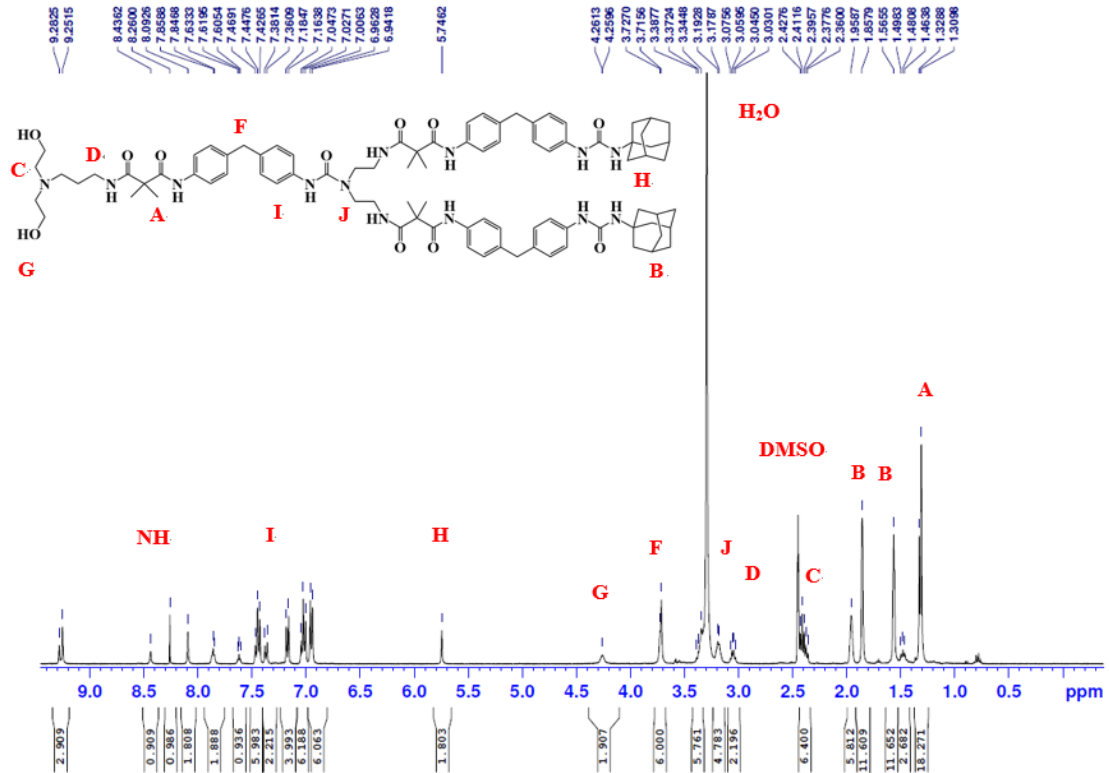


圖 4- 25 A-G1.5-Ada 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖

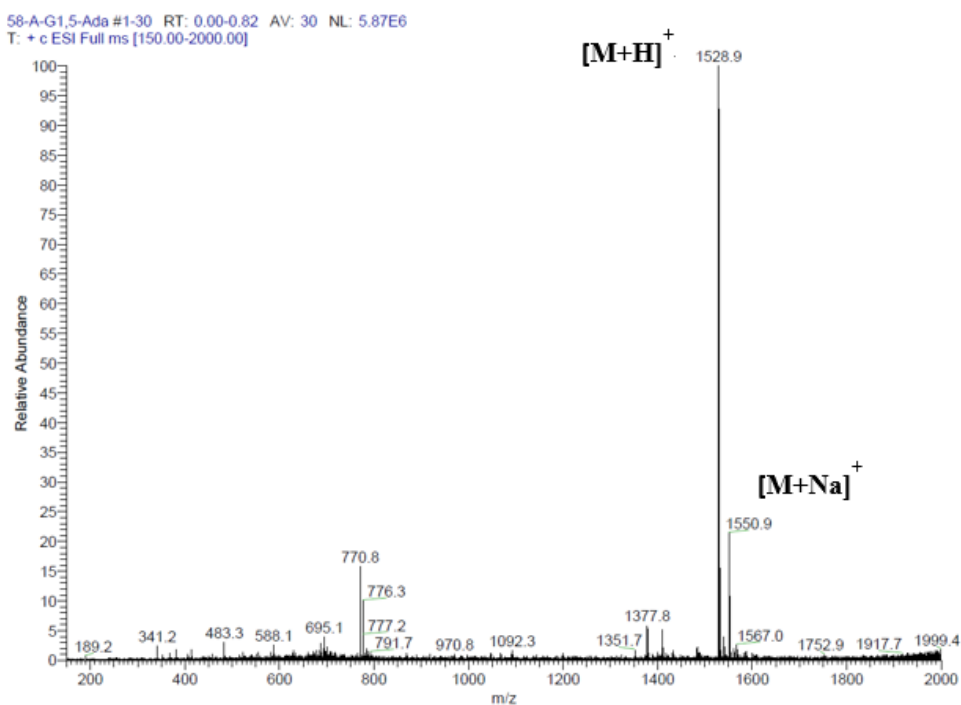


圖 4- 26 A-G1.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖

### 4.3.3 A-G2.5-Ada 之合成與結構鑑定

A-G2.5-Ada 之製備，如圖 3-4 金剛烷 poly(urea/malonamide) 鏈延長劑之合成所示，取 G2.5-Ada (限量試劑) 和過量 APDEA，在 65 °C 除水 THF 中進行反應。由於 G2.5-Ada 具有 azetidine-2,4-dione，可以和 APDEA 的脂肪族一級胺進行開環加成反應，生成結構穩定之 malonamide 鏈段。反應以 TLC 片監控；acetone 為移動相，可發現 G2.5-Ada 的點逐漸消失，初步判斷反應正在進行。進一步利用 FT-IR 觀測 azetidine-2,4-dione 官能基於 1740  $\text{cm}^{-1}$ 、1856  $\text{cm}^{-1}$  的特徵吸收峰增減情形，經過四小時後，可觀察到 1740  $\text{cm}^{-1}$ 、1856  $\text{cm}^{-1}$  的特徵吸收峰完全消失，判斷為反應完全結束。將反應溶液滴入大量 n-hexane 後抽氣過濾得到淡黃色固體，再以去離子水洗滌以除去過量的 APDEA。隨後將置於真空烘箱乾燥 6 小時，可得淡黃色粉體產物 A-G2.5-Ada。

圖 4- 27 A-G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖為 A-G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖，可觀察到 OH 官能基的加入，使 3352  $\text{cm}^{-1}$  之 NH 官能基特徵吸收峰變得寬廣，且 azetidine-2,4-dione

官能基在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰完全消失。於  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )光譜分析中，如圖 4-28 A-G2.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖所示，可發現原本在 G2.5-Ada 上分裂成  $3.71\text{ ppm}$  及  $3.78\text{ ppm}$  之兩苯環間的亞甲基，隨著開環反應的發生在  $3.71\text{ ppm}$  處呈現單一波峰，另外各個氫的化學位移與積分值皆與結構相符。為了更一步證實結構之生成及其單一性，進行 A-G2.5-Ada 之 MS、EA 及 GPC 測定。圖 4-29 A-G2.5-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖為 A-G2.5-Ada 的 MALDI TOF 質譜圖，得到  $[\text{M}+\text{H}]^+=3317.22$  和  $[\text{M}+\text{Na}]^+=3342.43$  的峰，所有分子量均與計算值相符。EA 分析如表 4-1 所示，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符。在 GPC 測定中，得到  $M_n$  為 9191， $M_w$  為 9645，PDI 為 1.059，呈現單一分布的分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、MALDI TOF-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 A-G2.5-Ada 化合物。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 90% 之產率合成出末端具兩個一級醇官能基的 A-G2.5-Ada 化合物。

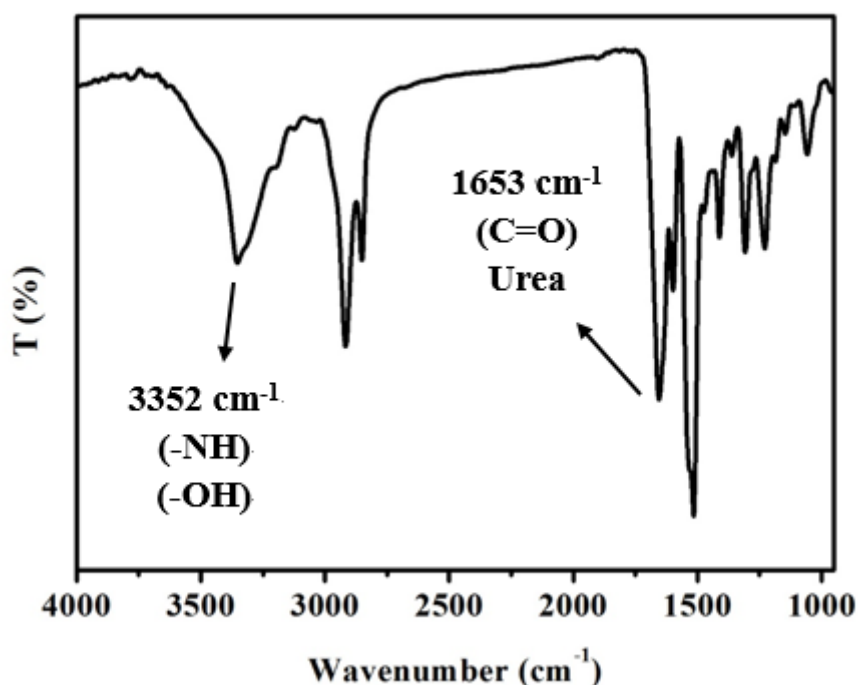


圖 4-27 A-G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖

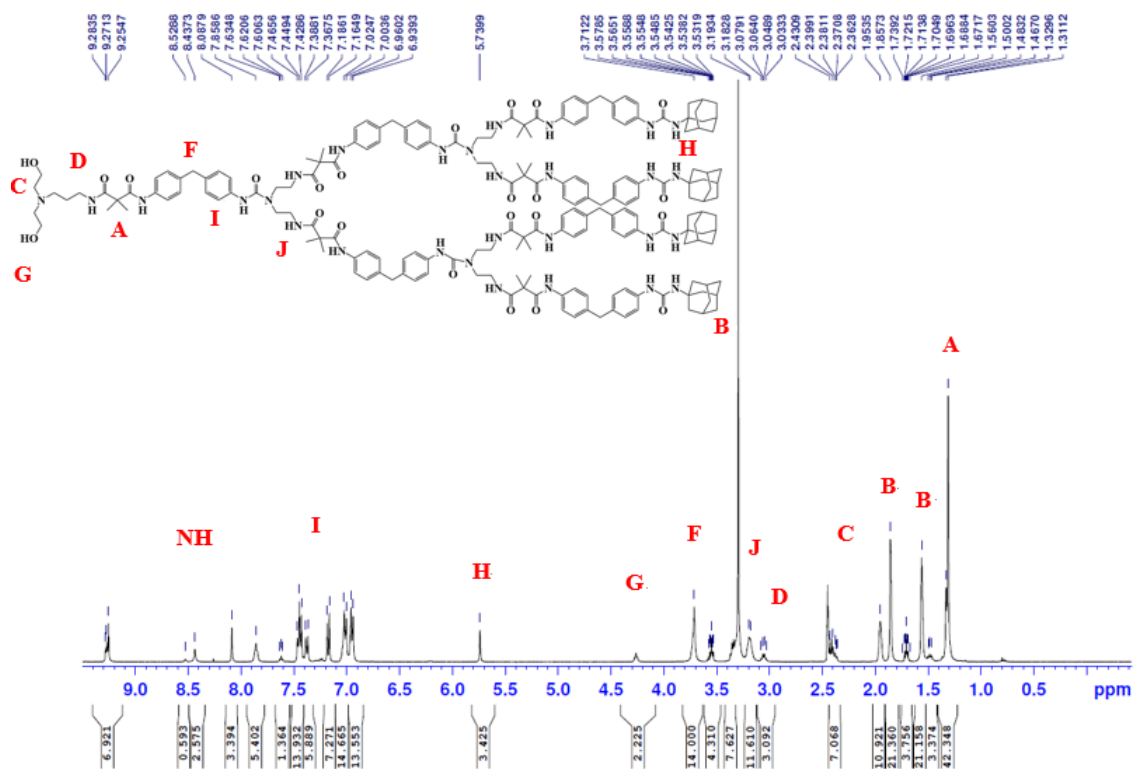


圖 4- 28 A-G2.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖

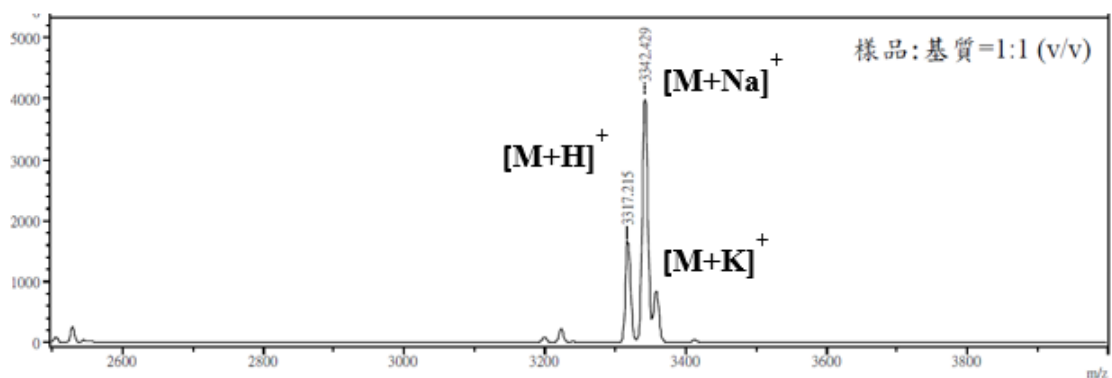
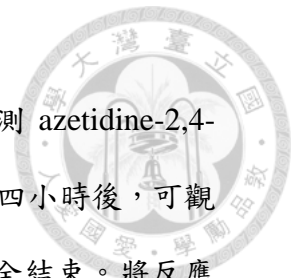


圖 4- 29 A-G2.5-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖

#### 4.3.4 E-G0.5-Ada 之合成與結構鑑定

E-G0.5-Ada 之製備，如圖 3- 5 金剛烷 poly(urea/malonamide)封端劑之合成所示，取 G0.5-Ada (限量試劑)和過量 6-amino-1-hexanol，在  $65\text{ }^\circ\text{C}$  除水 THF 中進行反應。由於 G0.5-Ada 具有 azetidine-2,4-dione，可以和 6-amino-1-hexanol 的脂肪族一級胺進行開環



加成反應，生成結構穩定之 malonamide 鏈段。反應以 FT-IR 監控，觀測 azetidine-2,4-dione 官能基於  $1740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1856\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰增減情形，經過四小時後，可觀察到  $1740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1856\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰完全消失，判斷為反應完全結束。將反應溶液滴入去離子水/甲醇為 1/1 的混溶液中，可發現產物逐漸析出，抽氣過濾得到白色固體，隨後將置於真空烘箱乾燥 6 小時，可得白色粉體產物 E-G0.5-Ada。

圖 4-30 E-G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖為 E-G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖，可觀察到加入 OH 官能基使  $3343\text{ cm}^{-1}$  之 NH 官能基特徵吸收峰變得寬廣，且 azetidine-2,4-dione 官能基在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰完全消失。於  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )光譜分析中，如圖 4-31 E-G0.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖所示，位於 4.24、4.26 和 4.27 的三重峰為 6-amino-1-hexanol 的一級醇官能基，而 3.06 的峰為 APDEA 上 NH 旁邊的 ( $-\text{CH}_2-$ )，另外各個氫的化學位移與積分值皆與結構相符。為了更一步證實結構之生成及其單一性，進行 E-G0.5-Ada 之 MS、EA 及 GPC 測定。圖 4-32 E-G0.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖為 E-G0.5-Ada 的 ESI 質譜圖，得到  $[\text{M}+\text{H}]^+=589.5$  的峰，分子量與計算值相符。EA 分析如表 4-1 所示，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符。在 GPC 測定中，**得到 Mn 為 9191，Mw 為 9645，PDI 為 1.059**，呈現單一分布的分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、ESI-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 E-G0.5-Ada 化合物。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 90% 之產率合成出末端具一個一級醇官能基的 E-G0.5-Ada 化合物。

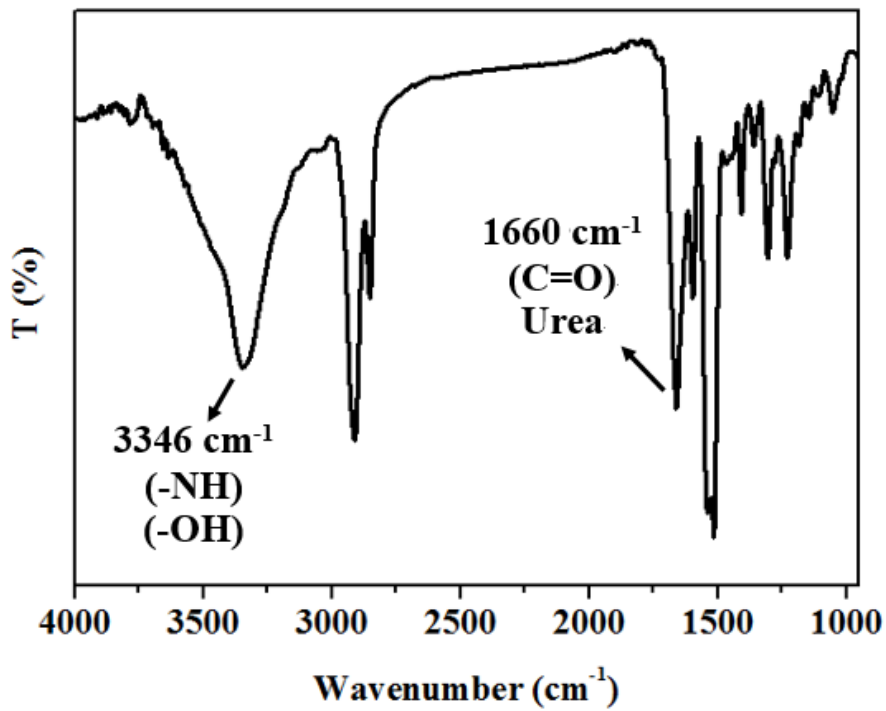


圖 4-30 E-G0.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖

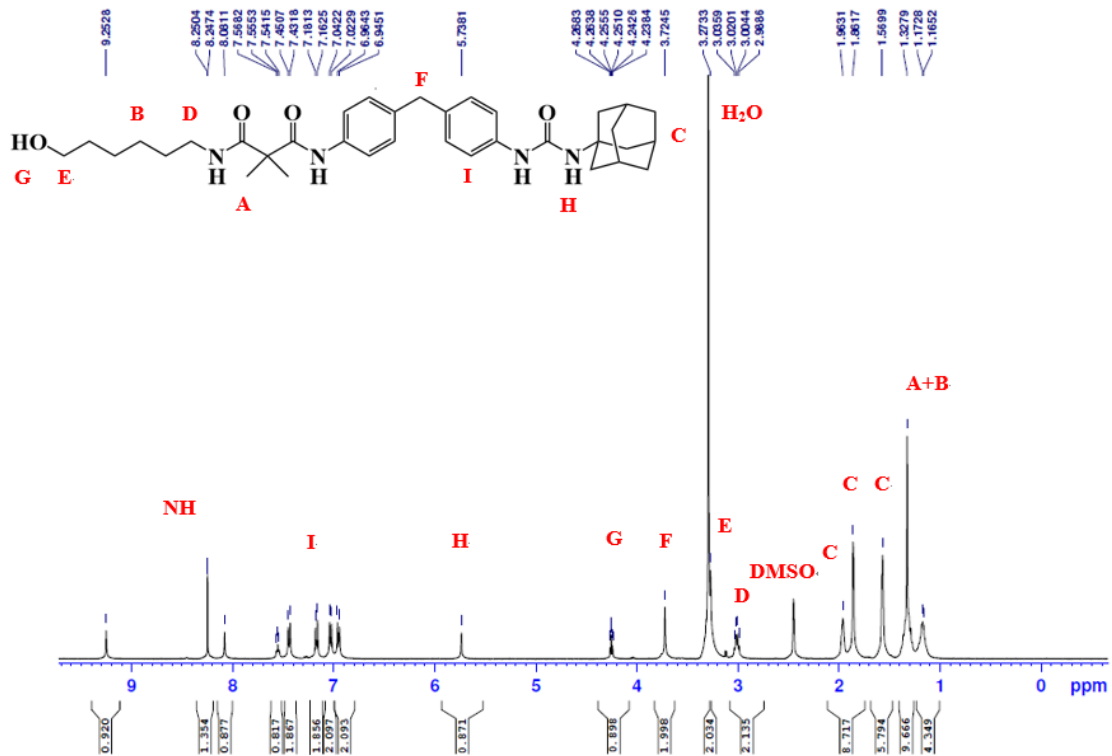


圖 4-31 E-G0.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖



56-OH-G0\_5-Ada #1-30 RT: 0.00-0.09 AV: 30 NL: 5.84E7  
T: ITMS + c ESI Full ms [150.00-2000.00]

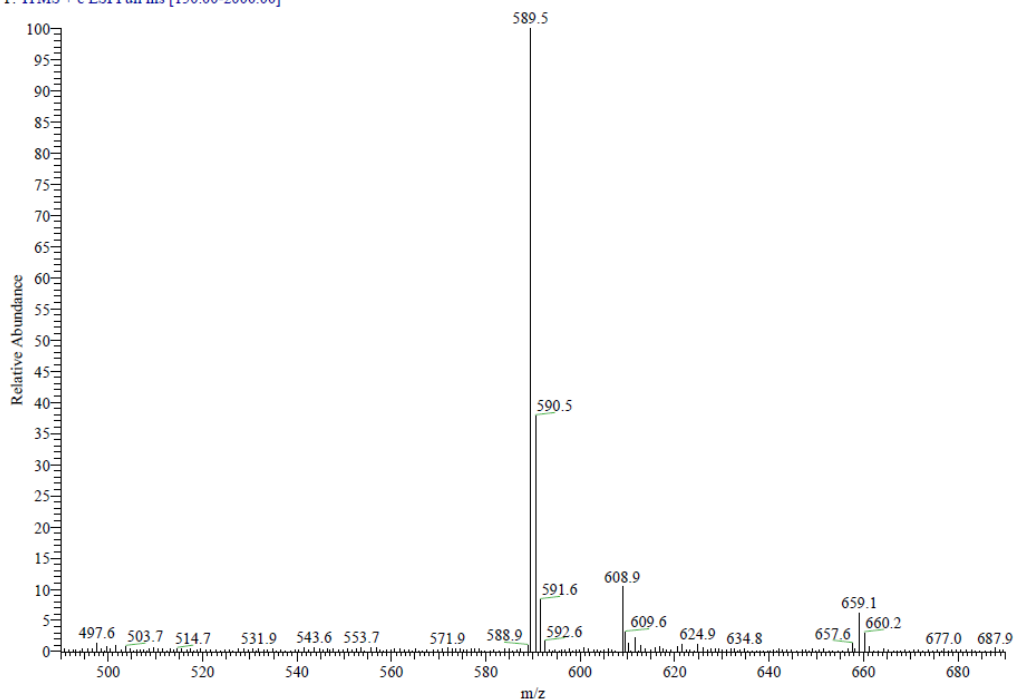


圖 4- 32 E-G0.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖

#### 4.3.5 E-G1.5-Ada 之合成與結構鑑定

E-G1.5-Ada 之製備，如圖 3- 5 金剛烷 poly(urea/malonamide)封端劑之合成所示，取 G1.5-Ada (限量試劑)和過量 6-amino-1-hexanol，在 65 °C 除水 THF 中進行反應。由於 G1.5-Ada 具有 azetidine-2,4-dione，可以和 6-amino-1-hexanol 的脂肪族一級胺進行開環加成反應，生成結構穩定之 malonamide 鏈段。反應以 TLC 片監控；EA 為移動相，可發現 G1.5-Ada 的點逐漸消失，初步判斷反應正在進行。進一步以 FT-IR 監控，觀測 azetidine-2,4-dione 官能基於  $1740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1856\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰增減情形，經過四小時後，可觀察到  $1740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1856\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰完全消失，判斷為反應完全結束。將反應溶液滴入大量己烷中，可發現產物析出，抽氣過濾得到白色固體，隨後將置於真空烘箱乾燥 6 小時，可得白色粉體產物 E-G1.5-Ada。



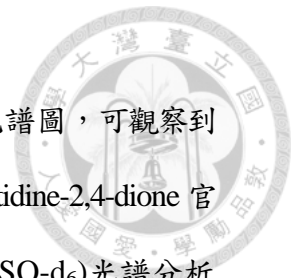


圖 4-33 E-G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖為 E-G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖，可觀察到加入 OH 官能基使  $3354\text{ cm}^{-1}$  之 NH 官能基特徵吸收峰變得寬廣，且 azetidine-2,4-dione 官能基在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰完全消失。於  $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$  光譜分析中，如圖 4-34 E-G1.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖所示，位於 4.24、4.26 和 4.27 的三重峰為 6-amino-1-hexanol 的一級醇官能基，而 3.06 的峰為 6-amino-1-hexanol 上 NH 旁邊的 (-CH<sub>2</sub>-)，原本在 G1.5-Ada 中分裂成 3.71 ppm、3.79 ppm (面積比為 2:1) 之兩苯環間亞甲基，隨著開環反應的發生，在 3.72 ppm 處呈現單一波峰，另外各個氫的化學位移與積分值皆與結構相符，得以確認結構正確。為了更一步證實結構之生成及其單一性，進行 E-G1.5-Ada 之 MS、EA 及 GPC 測定。圖 4-35 E-G1.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖為 E-G1.5-Ada 的 ESI 質譜圖，得到  $[\text{M}+\text{H}]^+=1484.4$  和  $[\text{M}+\text{Na}]^+=1504.5$  的峰，所有分子量均與計算值相符。EA 分析如表 4-1 所示，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符。在 GPC 測定中，得到 **Mn 為**，**Mw 為**，**PDI 為**，呈現單一分布的分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、ESI-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 E-G1.5-Ada 化合物。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 90% 之產率合成出末端具一個一級醇官能基的 E-G1.5-Ada 化合物。

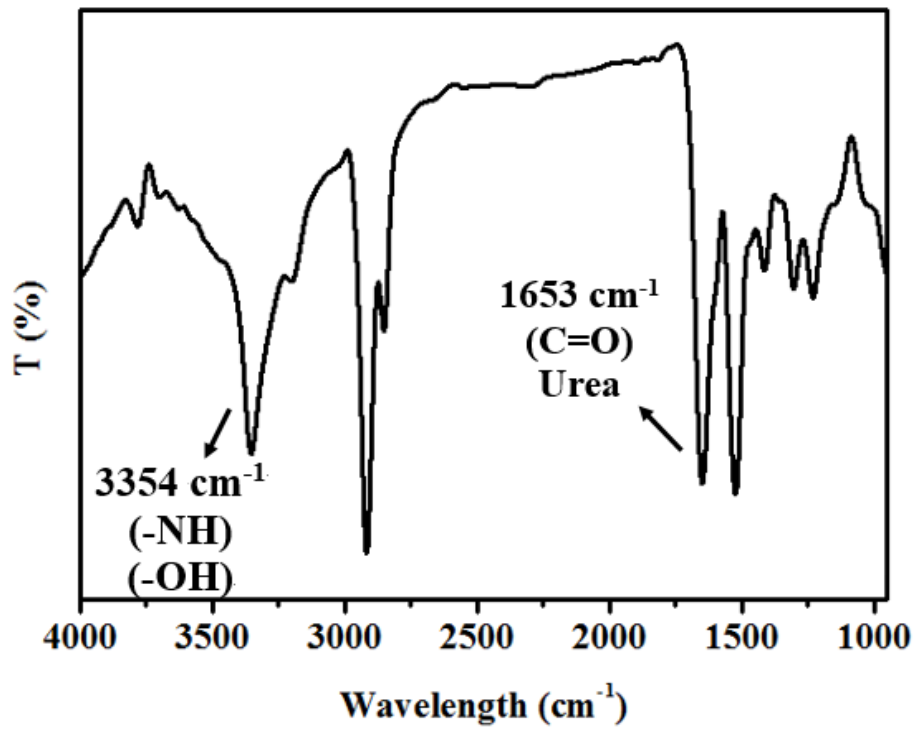


圖 4-33 E-G1.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖

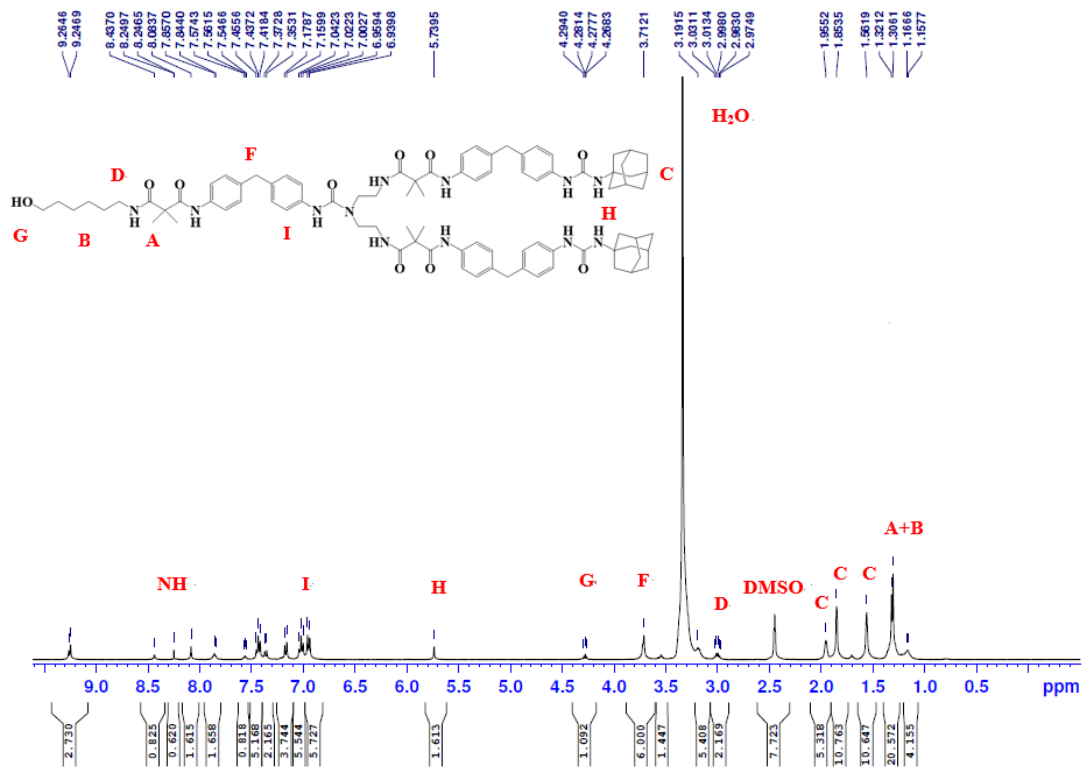


圖 4-34 E-G1.5-Ada 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖

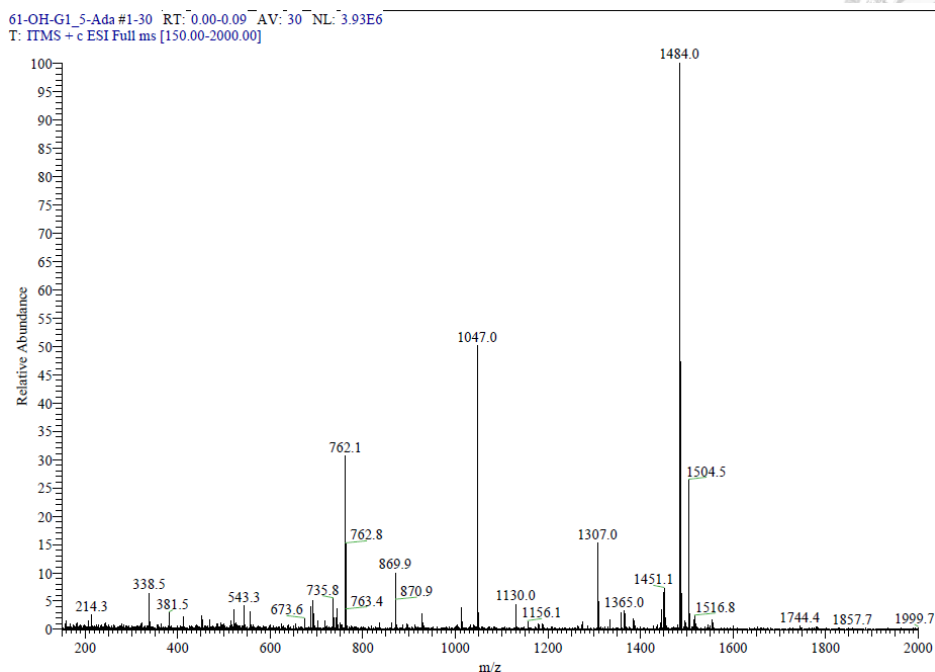


圖 4- 35 E-G1.5-Ada 之 ESI MS 質譜圖

#### 4.3.6 E-G2.5-Ada 之合成與結構鑑定

E-G2.5-Ada 之製備，如圖 3- 5 金剛烷 poly(urea/malonamide)封端劑之合成所示，取 G2.5-Ada (限量試劑)和過量 6-amino-1-hexanol，在 65 °C dry THF 中進行反應。由於 G2.5-Ada 具有 azetidine-2,4-dione，可以和 6-amino-1-hexanol 的脂肪族一級胺進行開環加成反應，生成結構穩定之 malonamide 鏈段。反應以 TLC 片初步監控；EA 為移動相，可發現 G2.5-Ada 的點逐漸消失，初步判斷反應正在進行。進一步以 FT-IR 監控，觀測 azetidine-2,4-dione 官能基於  $1740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1856\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰增減情形，經過四小時後，可觀察到  $1740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1856\text{ cm}^{-1}$  的特徵吸收峰完全消失，判斷為反應完全結束。將反應溶液滴入己烷，可發現產物析出，抽氣過濾得到白色固體，隨後將置於真空烘箱乾燥 6 小時，可得白色粉體產物 E-G2.5-Ada。

圖 4- 36 E-G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖為 E-G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖，可觀察到隨著 OH 官能基的加入， $3354\text{ cm}^{-1}$  之 NH 官能基特徵吸收峰變得寬廣，且 azetidine-2,4-dione 官能基在  $1740\text{ cm}^{-1}$  及  $1856\text{ cm}^{-1}$  之特徵吸收峰完全消失。於  $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )光

譜分析中，如圖 4- 37 E-G2.5-Ada 之  $^1\text{H-NMR}$  光譜圖所示，位於 4.24、4.26 和 4.27 的三重峰為 6-amino-1-hexanol 的一級醇官能基，而 3.06 的峰為 6-amino-1-hexanol 上 NH 旁邊的 (-CH<sub>2</sub>-)，原本在 G2.5-Ada 中分裂成 3.71 ppm、3.78 ppm (面積比為 6:1) 之兩苯環間亞甲基，隨著開環反應的發生，在 3.72 ppm 處呈現單一波峰，另外各個氫的化學位移與積分值皆與結構相符，確認結構正確。為了更一步證實結構之生成及其單一性，進行 E-G2.5-Ada 之 MS、EA 及 GPC 測定。圖 4- 38 E-G2.5-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖為 E-[G2.5]-Ada 的 MALDITOF 質譜圖，得到  $[\text{M}+\text{Na}]^+=3296.3$  和  $[\text{M}+\text{K}]^+=3312.3$  的峰，所有分子量均與計算值相符。EA 分析如表 4-1 所示，可明確得到分子元素含量之計算值與實驗值相符。在 GPC 測定中，得到 Mn 為 9191，Mw 為 9645，PDI 為 1.059，呈現單一分布的分子量，配合  $^1\text{H-NMR}$ 、MALDITOF-MS，判斷已成功地合成出具結構單一性的 E-G2.5-Ada 化合物。總結而言，在 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、MS、EA 及 GPC 之佐證下，以 90% 之產率合成出末端具一個一級醇官能基的 E-G2.5-Ada 化合物。

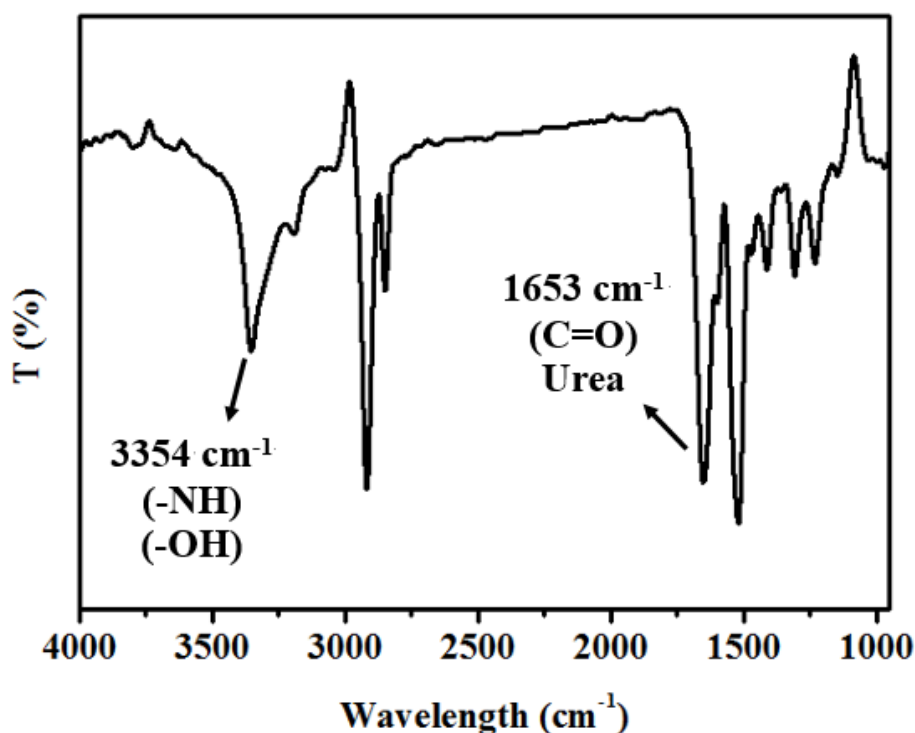


圖 4- 36 E-G2.5-Ada 之 FT-IR 光譜圖

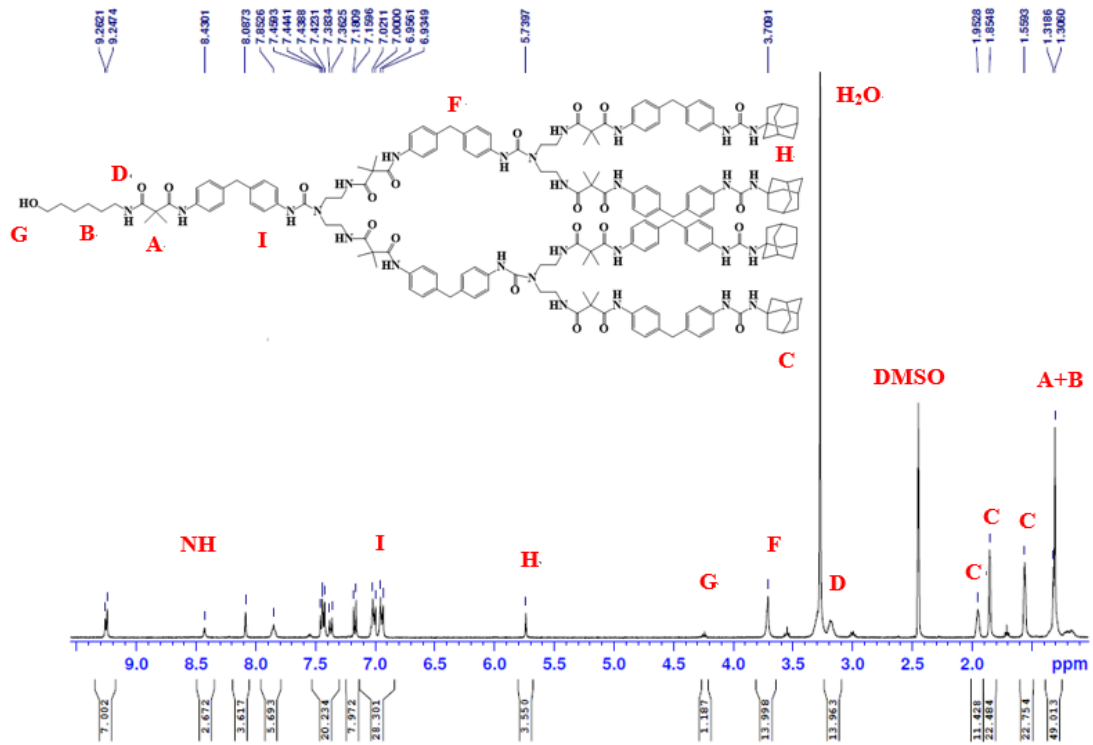


圖 4- 37 E-G2.5-Ada 之 <sup>1</sup>H-NMR 光譜圖

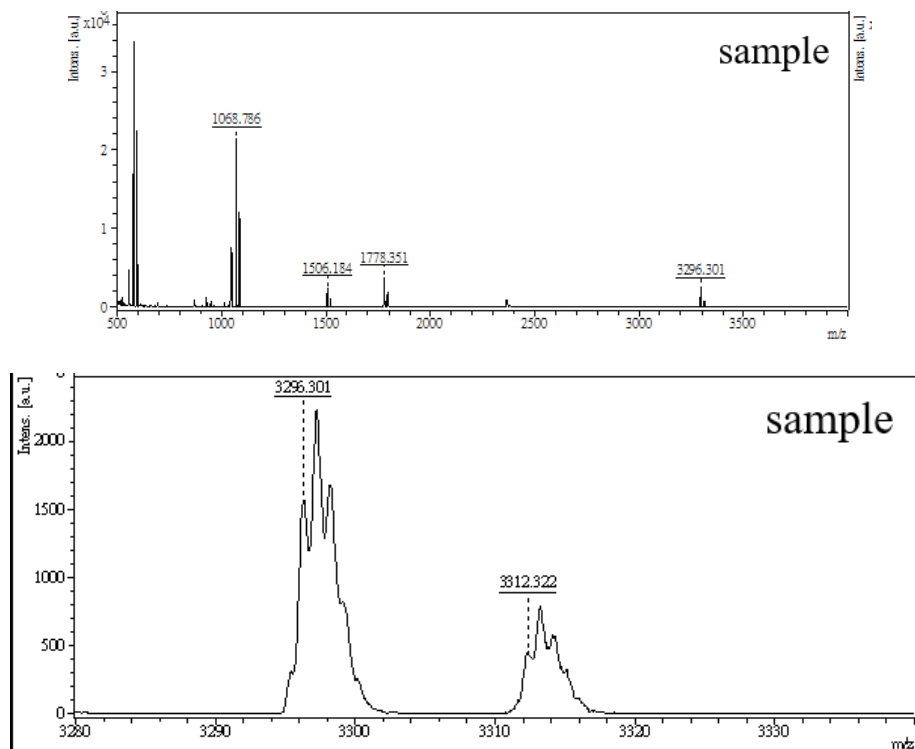




圖 4- 38 E-G2.5-Ada 之 MALDI-TOF 質譜圖

表4- 1 末端金剛烷poly(urea/malonamide)元素分析

Sample	Calcd. (C/H/N)	Exptl. (C/H/N)
G0.5-Ada	73.86/7.05/8.91	73.88/7.05/8.84
G1.0-Ada	71.17/7.61/12.05	68.34/8.83/11.53
G1.5-Ada	71.18/7.01/11.27	71.25/6.21/10.84
G2.0-Ada	70.29/7.21/12.34	68.25/7.24/11.82
G2.5-Ada	70.39/6.99/11.98	67.65/7.12/11.43
A-G0.5-Ada	68.22/8.11/11.05	67.34/8.39/10.87
A-G1.5-Ada	69.13/7.45/11.91	67.22/7.40/11.54
A-G2.5-Ada	69.48/7.20/12.24	67.14/7.69/10.98
E-G0.5-Ada	71.40/8.22/9.52	71.21/8.22/9.43
E-G1.5-Ada	70.42/7.47/11.33	69.06/7.42/11.03
E-G2.5-Ada	70.07/7.20/11.98	68.92/7.38/11.68



#### 4.4 規則樹枝狀 poly(urea/malonamide) 聚合物之熱性質分析

##### 4.4.1 TGA 熱重分析

熱裂解溫度(decomposed temperature,  $T_d$ )，定義為 5% 重量損失溫度，主要受到結構中各基團的耐熱能力影響。為避免氧化反應，在氮氣流量為 10 ml/min 環境的保護下，先於 105 °C 恆溫 5 分鐘除去溶劑與水氣，再以每分鐘 10 °C 的升溫速率進行 TGA 材料熱穩定性分析，探討材料熱裂解溫度與重量損失關係。

本實驗室先前以 PyGC-Mass 分析 poly(urea/malonamide) 的斷鍵情形<sup>73</sup>，發現於 200 °C 以上發生的裂解是 urethane 斷鍵造成，相較下 azetidine-2,4-dione 具有更良好的熱穩定性。另外文獻指出，小分子的 urea 在 135 °C 便會發生副反應產生 biuret，接著在 220 °C 以上會開始裂解成異氰酸<sup>74</sup>。Polyurea 高分子則視其結構，熱裂解可能起於 220 °C 時 urea 裂解成 isocyanate 與胺類，也可能高至 300 °C<sup>75</sup>。

TGA 的熱分析使用 TA Q50 之熱重損失分析儀，測試結果如圖 4- 39 含金剛烷 poly(urea/malonamide) 之 TGA 熱裂解測試圖所示，數據整理成表 4-2。結果顯示所有規則樹枝狀分子都有兩階段的熱裂解，與其它文獻相同<sup>76</sup>，推測第一階段是外圍官能基先發生斷鍵，第二階段是核心的構築單元與末端的團基。所有代數的 poly(urea/malonamide) 均在 200 °C 以上開始發生熱裂解，參考前段所述文獻，推斷是 urea 斷鍵造成。0.5 代因為分子量小、分子間作用力低，因此熱裂解會較低溫度就開始進行。隨著代數增加、分子量提升，1.0 代後熱裂解溫度提升至 250 °C 以上，並且有整數代數  $T_d$  較低的情形。TGA 結果確認金剛烷系列 poly(urea/malonamide) 具備足夠的熱穩定性，在進一步的熱性質測試中不會發生熱裂解。

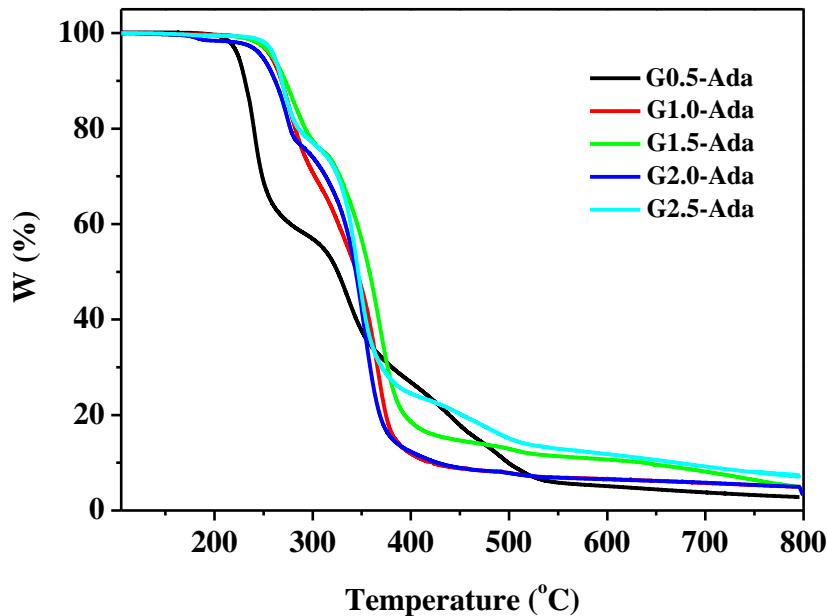


圖 4-39 含金剛烷 poly(urea/malonamide)之 TGA 熱裂解測試圖

#### 4.4.2 DSC 微差掃描熱分析

經由 DSC 可得知物質的相變化行為，得到玻璃轉移溫度、結晶溫度、結晶熔融溫度等訊息。由於材料的熱歷史會造成數據誤差，因此所有量測皆以相同的方式進行。從 TGA 得知熱裂解溫度後，設定 DSC 測試的最高溫度為  $T_d - 50^\circ\text{C}$ ，以免發現熱裂解而污染爐體。量測條件首先從  $-70^\circ\text{C}$  開始升溫，以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升溫至  $180^\circ\text{C}$  後恆溫 10 分鐘以消除熱歷史，再以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  的降溫速率降至  $-70^\circ\text{C}$ ，在  $-70^\circ\text{C}$  維持 10 分鐘，隨後再從  $-70^\circ\text{C}$  以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  的升溫速率，加熱至  $180^\circ\text{C}$  而得到一系列的 DSC 熱分析圖，結果整理於表 4-2 Poly(urethane/malonamide) 之熱分析數據。

從熱性質的量測可以發現，金剛烷系列 poly(urea/malonamide) 無法觀察到結晶熔融峰。但根據先前研究，同樣含 10 個碳但為長碳鏈的 poly(urea/malonamide) 在低代數會產生結晶，分別是 G0.5-C10 ( $T_m \sim 99^\circ\text{C}$ ) 與 G0.5-C10 ( $T_m \sim 163^\circ\text{C}$ )；而分子量更高，末端含更長 18 個碳鏈的 poly(urea/malonamide) 同樣會產生結晶熔融峰，分別是

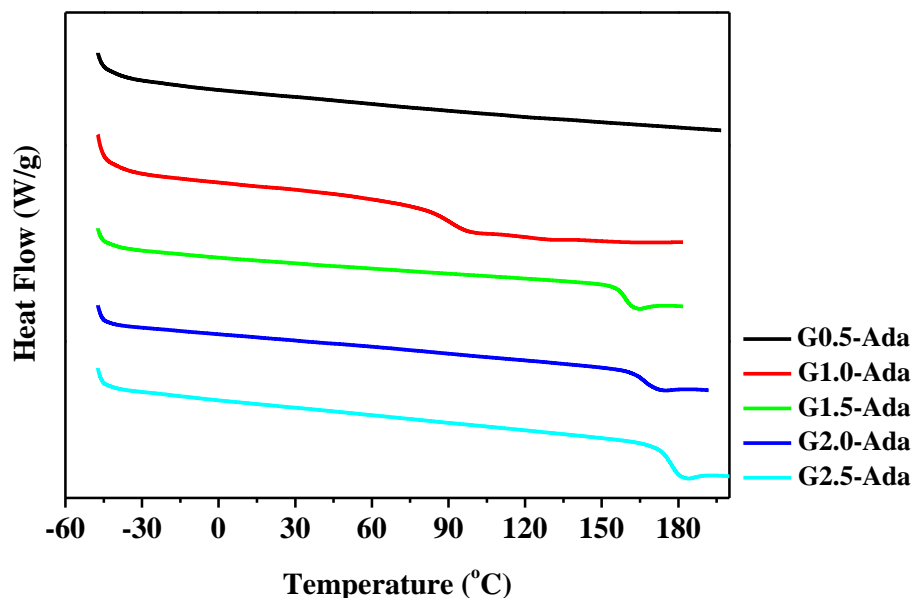




G0.5-C18 ( $T_m \sim 108^\circ\text{C}$ )與G0.5-C18 ( $T_m \sim 167^\circ\text{C}$ )。研究結果發現，導入大體積末端的含金剛烷的dendron為無定型(amorphous)狀態。

另一方面，以金剛烷為末端基團大幅提升了poly(urea/malonamide)的玻璃轉移溫度。一般而言有兩因素會影響dendron的分子運動，分別是 (1)分子量。分支程度增加會讓相鄰分子鏈彼此糾結，導致分子鏈的柔韌性與移動能力降低，因此 $T_g$ 會上升。(2)末端官能基性質<sup>77</sup>。從熱性質發現，分子量小的G0.5-Ada沒有 $T_g$ 與 $T_m$ ，G1.0-Ada開始出現 $T_g$ ，隨著代數增加，分子量和豐富官能基增加，dendron的玻璃轉移溫度明顯增加。

在同為10個碳的情況下，本研究製備的末端籠狀金剛烷poly(urea/malonamide)相較於末端線性長碳鏈poly(urea/malonamide)，玻璃轉移溫度大幅提升，甚至更高於末端苯環與線性18碳長碳鏈系列，顯示金剛烷的籠狀結構明顯影響了分子鏈的移動能力。本實驗室的Poly(urea/malonamide)系列擁有豐富的氫鍵作用力，分子間容易交錯吸引，因此展現出高分子才有的玻璃轉移溫度性質，而金剛烷的籠狀結構進一步使分子鏈更加剛硬，並且阻礙分子鏈流動，所以玻璃轉移溫度提升至高達 $82^\circ\text{C} \sim 177^\circ\text{C}$ 。



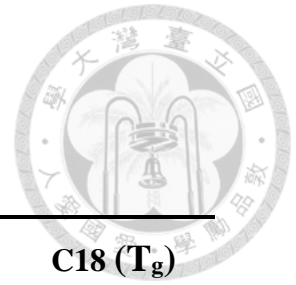


圖4- 40 含金剛烷poly(urea/malonamide)之DSC圖

表 4- 2 Poly(urethane/malonamide) 之熱分析數據

	Ada (T <sub>d</sub> ) <sup>a</sup>	Ada (T <sub>g</sub> ) <sup>b</sup>	Ph (T <sub>g</sub> )	C10 (T <sub>g</sub> )	C18 (T <sub>g</sub> )
<b>G0.5</b>	224.4	-	-	-	-
<b>G1.0</b>	257.9	82.3	-	-	-
<b>G1.5</b>	259.4	159.1	112	45	55
<b>G2.0</b>	248.9	167.2	130	65	68
<b>G2.5</b>	261.3	177.5	153	82	70

a 5% weight loss b 10 °C/min scan rate

## 4.5 形狀記憶聚胺酯材料之合成與鑑定

### 4.5.1 線性聚胺酯 (LPU)之合成

利用聚醇 PCL3000 (CAPA®2303)、MDI 及 diethylene glycol 製備線性聚胺酯，採用二步法，反應在除水 Toluene 中進行。首先將 CAPA®2303 溶於 Toluene 中並升溫至 65 °C，隨後加入 MDI，半小時後形成末端具 isocyanate 官能基的預聚物，接下來將溶於除水 DMF 之鏈延長劑加入，並滴入微量催化劑 T-12 於 80 °C 反應 3 小時形成線性聚胺酯 (LPUs)，倒入鐵氟龍盤中於 80 °C 循環烘箱加熱 12 小時以除去溶劑、成膜。按照硬鏈段比例不同，分為 LPU35、LPU40、LPU45、LPU50 及 LPU55 (如表 4- 3 側鏈樹枝化聚胺酯之配方表)。最後利用 IR、TGA、DSC、DMA 及萬能拉力機等進行材料性質測試。

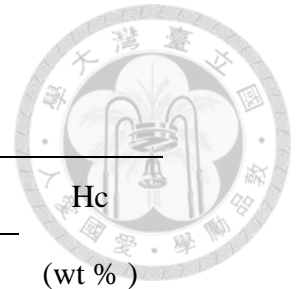


表 4-3 側鏈樹枝化聚胺酯之配方表

Sample	chain extender	Tone 0260 Polyol	MDI	Hc
	Molar ratio			(wt %)
LPU35	1	0.26	1.26	35
LPU40	1			40
LPU45	1	0.16	1.16	45
LPU50	1	0.13	1.13	50
LPU55	1	0.10	1.10	55

#### 4.5.1 側鏈含金剛烷形狀記憶聚胺酯 (SPU)之合成

利用聚醇 PCL3000 (CAPA<sup>®</sup>2303)、MDI 及含兩個一級醇官能基的金剛烷系列鏈延長劑製備側鏈樹枝化聚胺酯，採用二步法，反應在除水 Toluene 中進行。首先將 CAPA<sup>®</sup>2303 溶於 Toluene 中並升溫至 65 °C，隨後加入 MDI，半小時後形成末端具 isocyanate 官能基的預聚物，接下來將溶於除水 DMF 之末端為雙醇的鏈延長劑加入，並滴入微量催化劑 T-12 於 80 °C 反應 3 小時形成側鏈型聚胺酯 (SPUs)，倒入鐵氟龍盤中於 80 °C 循環烘箱加熱 12 小時以除去溶劑、成膜。按照硬鏈段比例不同，分為 SPU35、SPU40、SPU45、SPU50 及 SPU55(如表 4- 4)，再依鏈延長劑代數的不同，分成 G0.5、G1.5、G2.5。最後利用 IR、TGA、DSC、DMA 及萬能拉力機等進行材料性質測試。

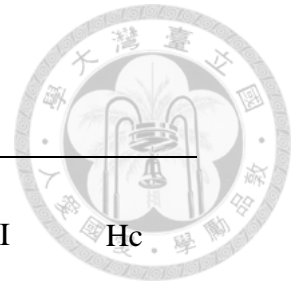


表 4-4 側鏈樹枝化聚胺酯之配方表

Sample	Dendritic chain	Tone 0260 Polyol	MDI	Hc
	extender			
Molar ratio				
(wt %)				
SPU45-G0.5	1	0.40	1.40	45
SPU50-G0.5	1	0.32	1.32	50
SPU55-G0.5	1	0.26	1.26	55
SPU35-G1.5	1	1.30	2.30	35
SPU40-G1.5	1	1.02	2.02	40
SPU45-G1.5	1	0.81	1.81	45
SPU50-G1.5	1	0.65	1.65	50
SPU55-G1.5	1	0.52	1.52	55
SPU35-G2.5	1	2.61	3.61	35
SPU40-G2.5	1	2.04	3.04	40
SPU45-G2.5	1	1.62	2.62	45
SPU50-G2.5	1	1.30	2.30	50
SPU55-G2.5	1	1.04	2.04	55

#### 4.5.2 末端含金剛烷形狀記憶聚胺酯 (EPU)之合成

利用聚醇 PCL3000 (CAPA<sup>®</sup>2303)、MDI 及含單個一級醇官能基的金剛烷系列封端劑製備末端樹枝化聚胺酯，採用二步法，反應在除水 Toluene 中進行。首先將 CAPA<sup>®</sup>2303 溶於 Toluene 中並升溫至 65 °C，隨後加入 MDI，半小時後形成末端具 isocyanate 官能基的預聚物，接下來將溶於除水 DMF 之末端為一級醇的封端劑加入，並滴入微量催化劑 T-12 於 80 °C 反應 3 小時形成封閉型聚胺酯 (EPUs)，倒入



鐵氟龍盤中於 80 °C 循環烘箱加熱 12 小時以除溶劑、成膜。按照硬鏈段比例不同，分為 EPU45、EPU55(如表 4- 5 末端樹枝化聚胺酯之配方表)，再依封端劑代數的不同，分成 G0.5、G1.5、G2.5。最後利用 IR、TGA、DSC、DMA 及萬能拉力機等進行材料性質測試。

表 4- 5 末端樹枝化聚胺酯之配方表

Sample	Dendritic Endcapper	Tone 0260 Polyol	MDI	Hc
	Molar ratio			(wt %)
EPU45-G0.5	2	0.65	1.65	45
EPU55-G0.5	2	0.26	1.26	55
EPU45-G1.5	2	1.46	2.46	45
EPU55-G1.5	2	0.94	1.94	55
EPU45-G2.5	2	3.08	4.08	45
EPU55-G2.5	2	1.99	2.99	55

#### 4.6 聚胺酯之 FT-IR 光譜之比較

將各系列聚胺酯材料，利用 FT-IR 光譜進行材料的特性分析。

圖 4- 42 聚胺酯之 FT-IR 光譜圖比較所示為聚胺酯預聚物的 FT-IR 光譜圖，可發現隨著反應進行，urethane 的生成讓 1731  $\text{cm}^{-1}$  出現羰基的特徵吸收峰，以及 3348  $\text{cm}^{-1}$  出現胺基的特徵吸收峰。另外，2864  $\text{cm}^{-1}$  與 2943  $\text{cm}^{-1}$  分別為  $\text{CH}_2$  的對稱伸展與非對稱伸展特徵吸收峰。2270  $\text{cm}^{-1}$  留有 isocyanate 的特徵峰，因此確認已製備出具有 isocyanate 的預聚物，可和後續加入的鏈延長劑或封端劑反應。

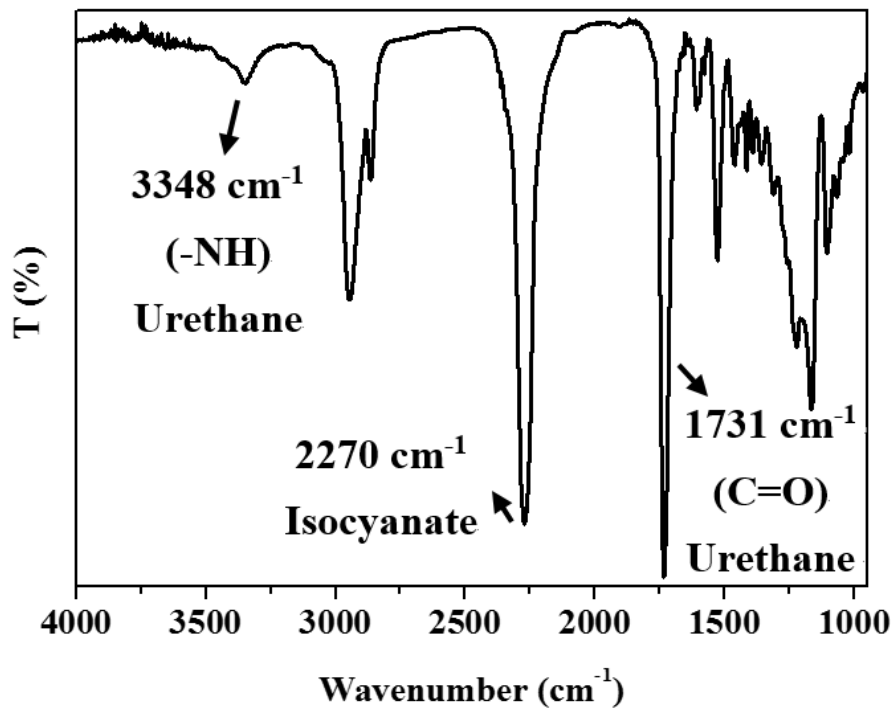
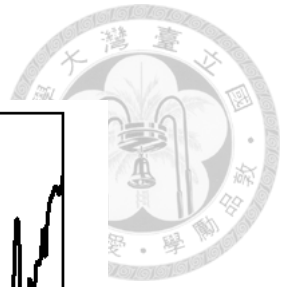


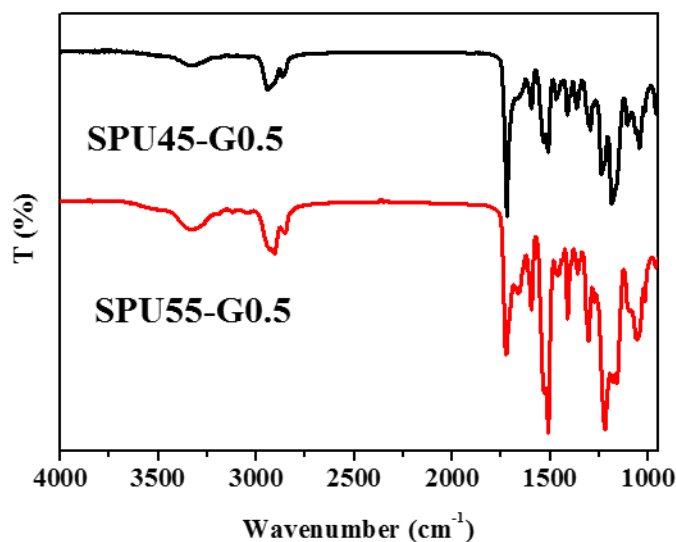
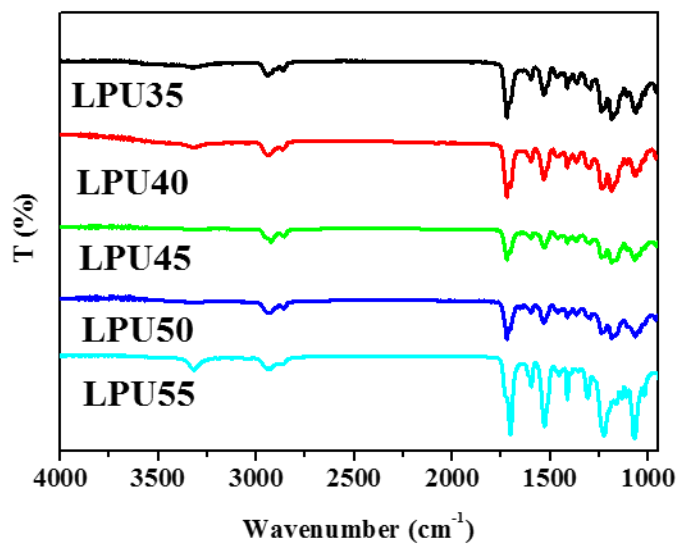
圖 4-41 聚胺酯預聚物之 FT-IR 光譜圖

圖 4-42 聚胺酯之 FT-IR 光譜圖比較 (a) 為線性聚胺酯的 FT-IR 光譜圖，可發現無 isocyanate 特徵吸收峰存在，可以確認 isocyanate 完全與 CAPA<sup>®</sup>2303 及鏈延長劑/封端劑的羥基反應成為 urethane 鏈段。1702  $\text{cm}^{-1}$  與 1738  $\text{cm}^{-1}$  分別是 urethane 中受到氫鍵影響與未受氫鍵影響的羰基<sup>78</sup>，此現象說明，線性聚胺酯的硬鏈段具備某種程度上的規則排列，因此主鏈 urethane 上部分官能基會做為氫鍵的受體或予體，往低波數移動。

圖 4-42 聚胺酯之 FT-IR 光譜圖比較 (b)~(e) 為含樹枝狀分子聚胺酯的 FT-IR 光譜圖，可發現導入 0.5 代規則樹枝狀分子後，(1) urethane 吸收峰的分裂消失，推測加入側鏈會增加分子鏈間距離，降低主鏈 urethane 之間的作用力。(2) 新增 1662  $\text{cm}^{-1}$  為 urea/malonamide 的羰基特徵吸收峰，且隨著硬鏈段比例增加而更加明顯。另外發現隨著代數增加，此吸收峰在 SPU-G1.5 時移至 1655  $\text{cm}^{-1}$ 、SPU-G2.5 時移至 1650  $\text{cm}^{-1}$ 。



根據文獻<sup>79</sup>，urea官能基的特徵吸收峰位置與其受氫鍵作用力的影響程度有關，隨氫鍵作用力的影響，由 $1636\text{ cm}^{-1}$  (結晶態下受氫鍵影響)分布至 $1650\text{ cm}^{-1}$  (無規則下受氫鍵影響)與 $1690\text{ cm}^{-1}$  (未受氫鍵影響)，另外，urea官能基擁有兩個胺基與一個羰基，能產生三維氫鍵，同樣也會造成羰基特徵吸收峰往低波數移動<sup>80</sup>。由以上現象推論，隨著更高代數的規則樹枝狀分子的引入，材料內部的作用力會進一步加強。



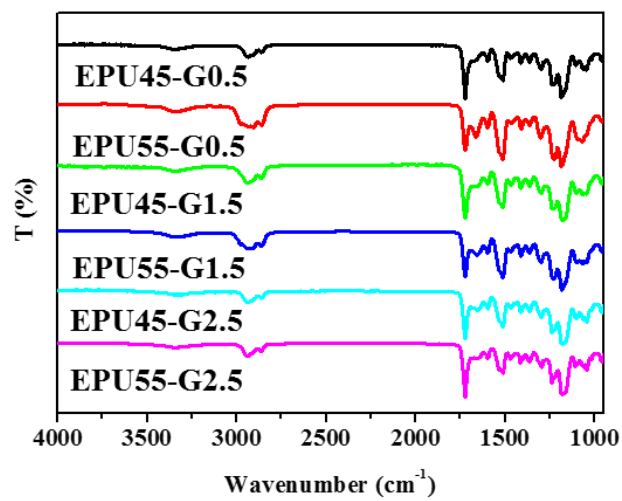
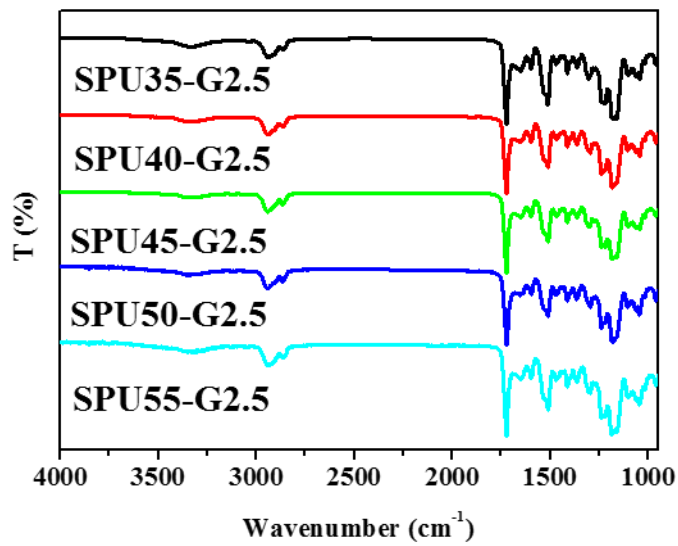
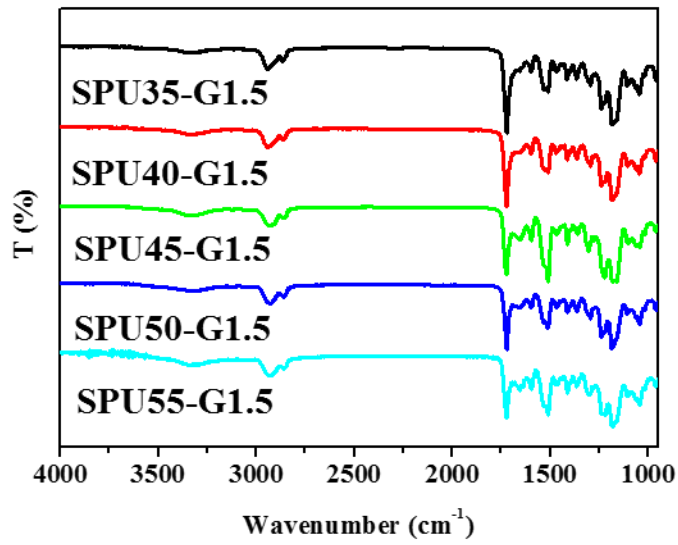


圖 4-42 聚胺酯之 FT-IR 光譜圖比較



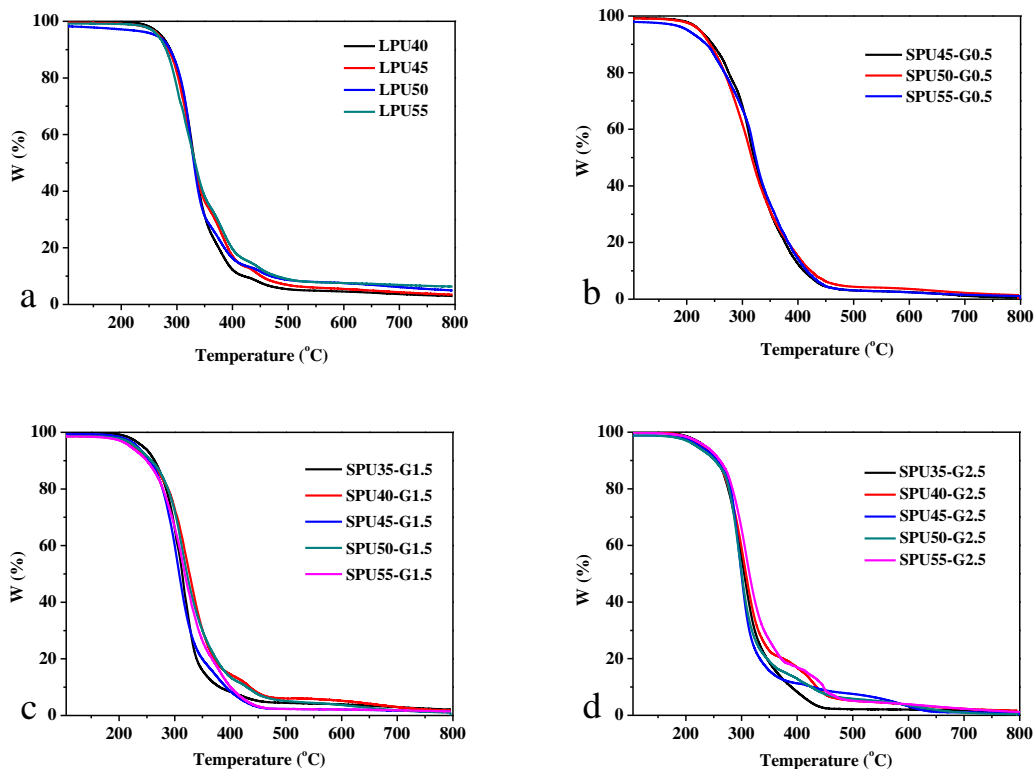


## 4.7 聚胺酯之熱性質分析

### 4.7.1 TGA 熱重分析

在氮氣流量為 10 ml/min 下，以每分鐘 10 °C 的升溫速率進行 TGA 材料熱穩定性分析，探討材料熱裂解與重量損失關係，並定義熱裂解溫度  $T_d$  為 5% 重量損失溫度。

根據圖 4-43 聚胺酯之 TGA 圖(a)，LPU 的熱裂解溫度在 270 °C 左右，導入規則樹枝狀分子於側鏈或末端後，降至 220 °C 至 250 °C。無論是 LPU、SPU 或是 EPU，最初始的熱裂解係 urethane 官能基在高溫下會裂解成 isocyanate 和醇類所致<sup>81</sup>，對於 SPU 與 EPU 而言，poly(urea/malonamide)有豐富的 urea，urea 在高溫下會裂解成 biuret 和 isocyanate，導致熱裂解溫度比以 urethane 為主要組成的 LPU 更進一步下降。不過超過 200 °C 的熱裂解溫度還是表明此類材料具備一定程度的熱穩定性，在進行進一步性質研究時不會產生熱裂解現象。



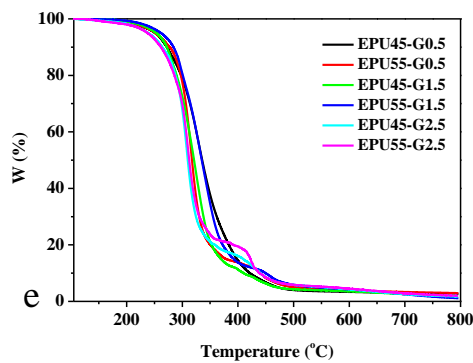


圖 4-43 聚胺酯之 TGA 圖

#### 4.7.2 DSC 微差掃描熱分析

DSC 熱性質測試可協助了解共聚合物成份的相容性與相變化行為。聚胺酯具有軟、硬兩個鏈段，促使聚胺酯發生相分離的因素，包括(1)單體種類、(2)鏈段結晶能力、(3)鏈段間的相互作用力、(4)製程與加工方式等<sup>82</sup>。

兩鏈段若有良好的相分離，DSC 熱分析圖中應具有各自的熱性質轉變區域，如玻璃轉移造成的熱容變化、結晶造成的放熱峰與結晶熔融的吸熱峰。就玻璃轉移行為而言，聚胺酯軟鏈段因為有大量的碳碳單鍵，單鍵的內旋轉讓其分子鏈具有柔順性，因此軟鏈段的玻璃轉移區間一般而言會遠低於室溫，最先在升溫曲線中出現，本實驗採用 PCL3000 的玻璃轉移溫度約 $-60^{\circ}\text{C}$ ，若兩鏈段傾向相分離，則軟鏈段的玻璃轉移溫度會越接近純 PCL3000，若傾向相混合，則硬鏈段干擾的結果會讓軟鏈段的玻璃轉移溫度增加，因此軟鏈段的玻璃轉移溫度可做為 PU 微觀結構的判斷依據。硬鏈段因為相分佈範圍較廣且熱容變化小，一般很難在 DSC 上判斷出其  $T_g$ 。就結晶的產生與熔融而言，熔融是結晶的逆過程，結晶表示高分子熔體在冷卻過程中，分子鏈在由原本無定形 (amorphous) 的狀態重新排列成部分有序的規整結構。結晶的過程包括晶核生長與晶體成長，會受到高分子鏈熱運動的影響，高溫下分子鏈的移動速度太快而不易成核、晶核也不穩定，良好的結晶性要在成核速率與晶粒成長之間取得平衡。結晶性不夠良好的材料會在升溫時過冷的狀態下才會再結晶，



反之則會在降溫過程便有結晶產生。經由觀察 PU 的結晶產生與熔融，可判斷軟、硬鏈段各自的熱性質，同時也可做為判斷相分離的工具<sup>83</sup>，原因是軟硬鏈段的相混合會干擾有序結構的生成，讓結晶不易產生。

由於材料的熱歷史會造成數據誤差，因此所有量測皆以相同的方式進行。量測條件首先從-70 °C 開始升溫，以 10 °C/min 的速率升溫至 180 °C 後恆溫 10 分鐘以消除熱歷史，再以每分鐘 10 °C 的降溫速率降至-70 °C，在-70 °C 維持 10 分鐘，隨後從-70 °C 以每分鐘 10 °C 的升溫速率，加熱至 180 °C 而得到一系列的 DSC 熱分析圖，結果整理於表 4-6 聚胺酯之熱性質數據。

圖4-44 聚胺酯之DSC第一次升溫圖為所有聚胺酯的DSC一次升溫圖，透過第一次升溫圖，可以了解聚胺酯材料在室溫中長時間存放後的性質。由圖4-44 聚胺酯之DSC第一次升溫圖(a)可注意到LPU系列中軟鏈段含量較高的LPU35、LPU40、LPU45在50 °C左右有一尖銳的吸熱峰，為軟鏈段的結晶熔融，而LPU50、LPU55無任何吸熱峰，顯示軟鏈段在室溫存放下仍無結晶性。所有LPU在100 °C以上都有一溫度範圍寬廣的吸熱峰，並且隨著硬鏈段含量的增加而更加明顯，從溫度推斷此區間為硬鏈段的遠程有序結構瓦解<sup>84</sup>。除了寬廣的吸熱峰以外，更高溫處可看到較尖銳的吸熱峰，推測為硬鏈段微結晶熔融。在LPU系列中，組成硬鏈段的MDI和DEG均具有對稱性，加上結構簡單，因此硬鏈段較易排列整齊成有序結構，甚至具有結晶能力。硬鏈段增加，吸熱峰面積也隨之增加，顯示氫鍵誘導硬鏈段聚集(aggregation)範圍擴大而使有序結構瓦解的行為更加明顯。有序結構與微結晶的分別，如圖4-45聚胺酯硬鏈段的聚集形態 (A)有序無結晶 (B)結晶態所示<sup>85</sup>。

圖4-44 聚胺酯之DSC第一次升溫圖(b)~(e)為規則樹狀狀聚胺酯材料之DSC一次升溫圖，軟鏈段行為方面，幾乎所有樣品在50 °C左右均有明顯的軟鏈段結晶熔融峰，並隨著硬鏈段的增加而減小，而SPU55-G2.5的熔融峰被一寬廣的吸熱峰掩蓋，推測為硬鏈段的玻璃轉移行為<sup>86</sup>，因物理老化 (physical aging)造成的熱焓鬆弛



(enthalpy relaxation)<sup>87</sup>。硬鏈段行為方面，發現導入規則樹枝狀分子後，100°C以上無任何吸熱峰，顯示硬鏈段缺乏有序結構，原因是引入規則樹枝狀分子讓硬鏈段的化學結構更為複雜，同時龐大的體積會破壞硬鏈段的排列，因此硬鏈段無法形成有序結構<sup>88</sup>。

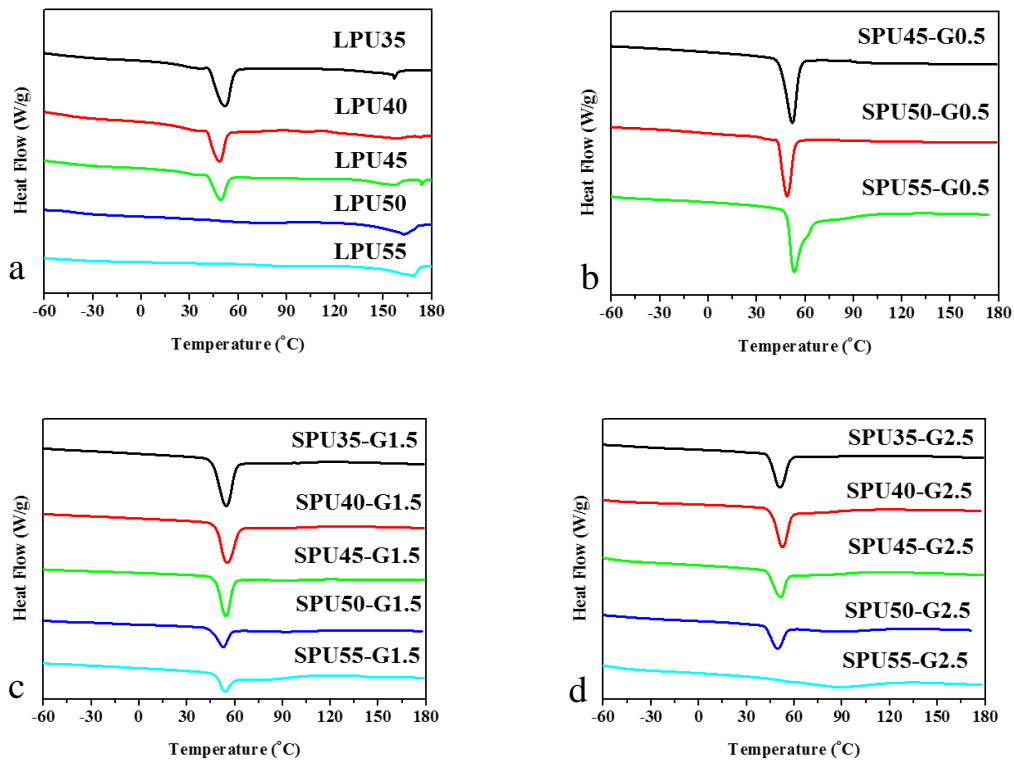


圖 4-44 聚胺酯之 DSC 第一次升溫圖

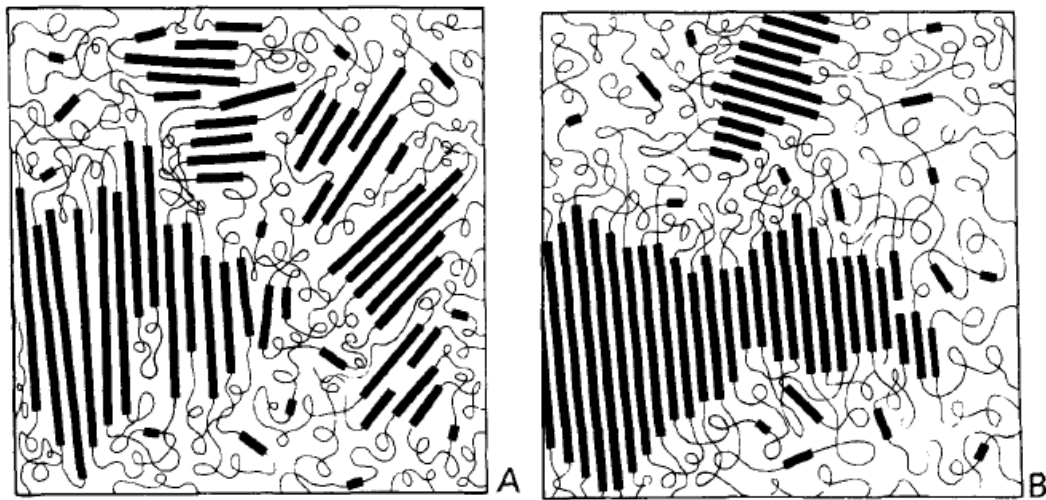
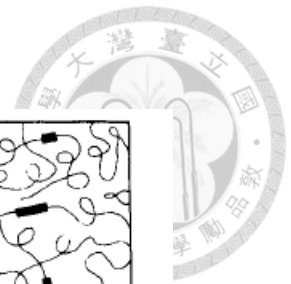


圖 4-45 聚胺酯硬鏈段的聚集形態 (A)有序無結晶 (B)結晶態

圖 4-46 聚胺酯之 DSC 第二次升溫圖(a)為線性聚胺酯的 DSC 二次升溫圖。發現相較於一次升溫，二次升溫時軟鏈段的結晶行為消失，同時 100 °C 以上只觀察到遠程有序結構瓦解的寬廣吸熱峰。另外，在二次升溫曲線中可觀察到軟鏈段的玻璃轉移行為，玻璃轉移溫度隨硬鏈段比例增加而上升，顯示軟鏈段行為受到硬鏈段的干擾。

圖 4-46 聚胺酯之 DSC 第二次升溫圖(b)為導入 A-G0.5-Ada 側鏈的規則樹狀狀聚胺酯材料之 DSC 第二次升溫圖。首先觀察軟鏈段的熱行為，發現 0.5 代的較短側鏈展現出與線性聚胺酯相似的熱性質，軟鏈段的玻璃轉移溫度隨硬鏈段比例提高而上升，顯示硬鏈段會溶入軟鏈段中，使軟鏈段的純度降低，使 LPU 系列與 SPU-G0.5 系列的較大的相混合傾向。另外可觀察到 SPU-G0.5 系列和 LPU 系列均不具有軟鏈段的結晶與熔融峰，顯示軟鏈段的結晶行為受到硬鏈段的干擾。對照圖 4-44 聚胺酯之 DSC 第一次升溫圖，可以理解為此兩系列聚胺酯的結晶速度較慢，要在室溫中存放較長時間才會逐漸開始結晶。推測此兩系列的鏈段較短，因此熱力學上相容的情況較高，影響軟鏈段的結晶能力<sup>89</sup>，同時硬鏈段的聚集會形成剛性架構，影響軟鏈段分子鏈的移動能力，限制軟鏈段的結晶能力<sup>34</sup>。在硬鏈段的行為方



面，於第一次升溫時相同，硬鏈段的有序結構瓦解吸熱峰在引入側鏈後消失，推測為引入規則樹枝狀側鏈後更複雜的化學結構與引入剛性側鏈所致。

圖4- 46 聚胺酯之DSC 第二次升溫圖(c)為導入A-G1.5-Ada側鏈的規則樹狀狀聚胺酯材料之DSC第二次升溫圖。首先觀察軟鏈段的熱行為，可發現SPU-G1.5擁有比SPU-G0.5更低的軟鏈段 $T_g$ ，而且隨著硬鏈段比例的增加， $T_g$ 呈下降趨勢，顯示軟鏈段的純度增加。導入更高代數的樹枝狀分子後，側鏈中大量的苯環、urea等官能基會使軟、硬鏈段的性質差異更明顯，因此材料在熱力學上更傾向相分離。另外，導入龐大側鏈降低硬鏈段的聚集情況，使軟鏈段的自由體積增加，以上因素讓軟鏈段的玻璃轉移溫度降低至更靠近原始PCL的玻璃轉移溫度。除了 $T_g$ 降低以外，觀察到材料在升溫過程中發生再結晶與結晶熔融，顯示隨著材料傾向於相分離，軟鏈段的結晶能力受到較少干擾，推測在降溫過程中，軟鏈段在硬鏈段尚未堆疊前便聚集而發生相分離，因此可以DSC測試中測得軟鏈段的結晶能力。然而隨著硬鏈段含量的增加，硬鏈段會影響軟鏈段的運動能力，因此再結晶溫度會隨著硬鏈段增加，顯示材料要更高的溫度才能擁有足夠的運動能力以結晶，結晶度也(透過熔融焓得知)減少。

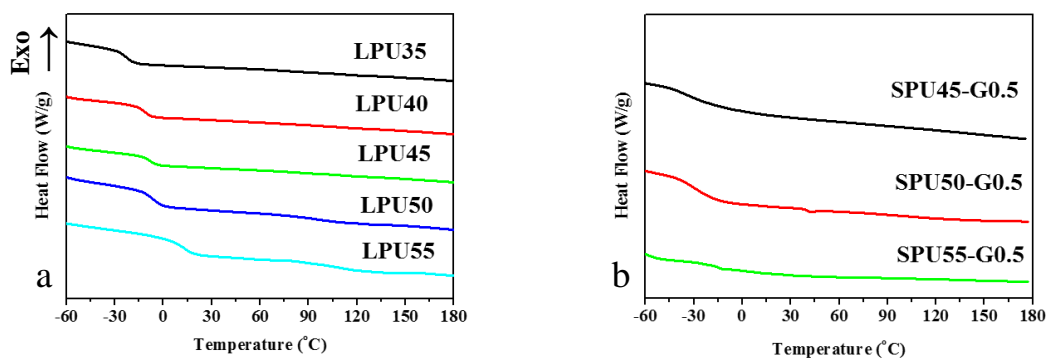
圖4- 46 聚胺酯之DSC 第二次升溫圖(d)為導入更高代數A-G2.5-Ada於側鏈的結果。首先觀察軟鏈段的熱行為，可發現相較於SPU-G0.5與SPU-G1.5，SPU-G2.5擁有更低的軟鏈段 $T_g$ ，且隨著硬鏈段比例的增加， $T_g$ 呈下降趨勢，顯示軟鏈段的純度增加，再度說明高代數的龐大規則樹枝狀分子使兩鏈段在熱力學上傾向相分離，且硬鏈段的聚集情況進一步降低、增加自由體積。軟鏈段的結晶行為方面，SPU-G2.5系列的結晶熔融峰比SPU-G1.5更加明顯，且結晶溫度更低於SPU-G1.5系列，表示SPU-G2.5系列的軟鏈段分子鏈能比SPU-G1.5系列更快形成規整的結晶，再度說明龐大的堅硬側鏈硬鏈段除了增加軟硬段間相分離，也阻礙硬鏈段堆疊而提高軟鏈段的結晶性。



圖4- 46 聚胺酯之DSC 第二次升溫圖(e)為末端封閉型聚胺酯的二次升溫圖，可發現與SPU系列具有相同的趨勢，EPU-G0.5除了軟鏈段玻璃轉移溫度也隨著硬鏈段比例的增加而提升，表示材料傾向於相混合以外，軟鏈段結晶能力受到硬鏈段的影響，因此而無法在DSC第二次升溫圖觀察到。隨著代數增加，軟鏈段玻璃轉移溫度降低，同時軟鏈段的結晶速度更快。

總結 DSC 的結果，聚胺酯的熱性質除了受到軟硬段的比例影響之外，也深受規則樹枝狀側鏈的長度(即代數)的影響。導入規則樹枝狀分子後，硬鏈段有序結構均消失而無法觀察到，代表在硬段的側鏈會妨礙硬鏈段之間的排列能力。除此之外，軟硬鏈段的相分離也受側鏈影響，比起 LPU 系列，較短的側鏈或封端(G0.5-ada)在相同硬鏈段比例下軟鏈段玻璃轉移溫度比 LPU 系列更低，代表軟鏈段的運動受到較小的干擾；而較長的側鏈或封端(G1.5-ada 與 G2.5-ada)則更進一步降低玻璃轉移溫度，代表更多的軟鏈段更傾向與硬鏈段相分離，使軟鏈段更容易結晶，結晶峰更加明顯。

與本實驗室先前研究相比，先前研究顯示軟鏈段的結晶能力會受到高代數樹枝狀的末端長碳鏈樹枝狀側鏈聚胺酯側鏈的干擾，而且代數越高，軟鏈段的結晶能力越低，本研究展現出完全相反趨勢這是因為金剛烷的籠狀結構的相較於以往的長碳鏈結構，造成硬鏈段堆疊程度較低，使軟鏈段結晶度提高。



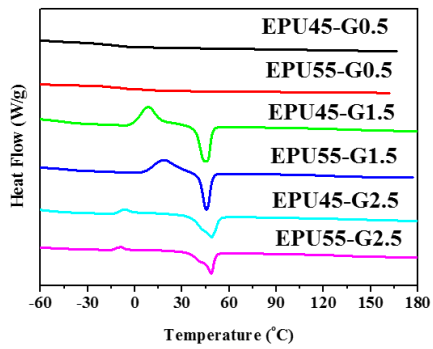
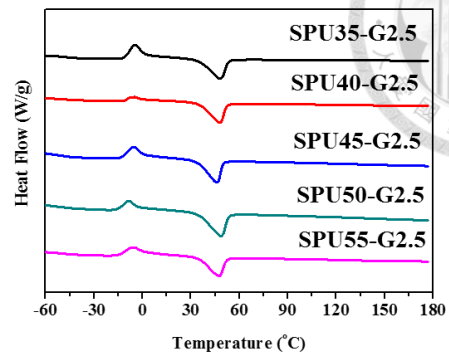
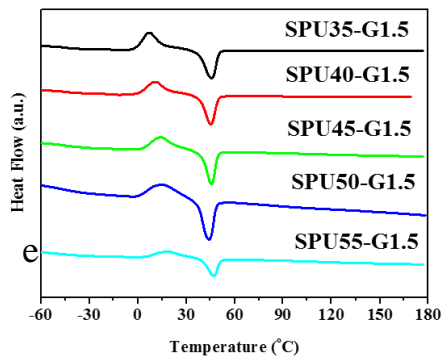
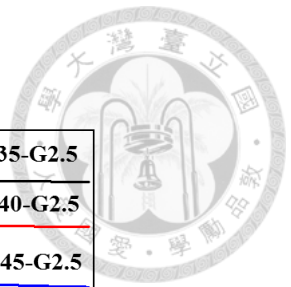


圖 4-46 聚胺酯之 DSC 第二次升溫圖





表 4-6 聚胺酯之熱性質數據

	$T_d^a$ (°C)	$T_{gs}^b$ (°C)	$T_{gh}^c$ (°C)	$T_{ms}^d$ (°C)	$H_{ms}^e$ (J/g)	$X_c^f$
<b>LPU35</b>	-	-22.4	-	-	-	-
<b>LPU40</b>	271.9	-11.7	-	-	-	-
<b>LPU45</b>	270.9	-8.6	-	-	-	-
<b>LPU50</b>	275.2	-5.3	-	-	-	-
<b>LPU55</b>	269.1	13.0	-	-	-	-
<b>SPU45-G0.5</b>	227.2	-35.9	-	-	-	-
<b>SPU50-G0.5</b>	227.2	-27.7	-	-	-	-
<b>SPU55-G0.5</b>	216.9	-12.4	-	-	-	-
<b>SPU35-G1.5</b>	243.2	-45.2	-	45.7	28.3	49.9%
<b>SPU40-G1.5</b>	238.0	-45.2	-	45.1	26.9	51.4%
<b>SPU45-G1.5</b>	236.2	-46.0	-	45.7	20.3	42.3%
<b>SPU50-G1.5</b>	237.8	-46.1	-	44.1	18.0	41.2%
<b>SPU55-G1.5</b>	243.2	-48.0	-	47.0	12.8	32.6%
<b>SPU35-G2.5</b>	234.4	-47.2	-	48.3	30.7	50.8%
<b>SPU40-G2.5</b>	228.9	-48.6	-	48.3	29.1	52.1%
<b>SPU45-G2.5</b>	236.4	-51.8	-	46.3	25.8	51.9%
<b>SPU50-G2.5</b>	228.8	-51.0	-	48.7	27.4	55.9%
<b>SPU55-G2.5</b>	236.6	-46.8	-	47.6	19.9	46.8%

a 5% weight loss in  $N_2$  b Glass transition temperature of soft segment c Glass transition temperature of hard segment d Melting

temperature of soft segment e Melting enthalpy of soft segment f  $X_c$  was calculated according to  $(\Delta H_{ms} / H_{ms100\%}) * 100\%$ , where

$H_{ms100\%}$  is the melting enthalpy of pure PCL3000 (87.3 J/g)

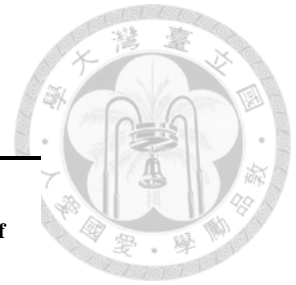


表 4-5 聚胺酯之熱性質數據 (續)

	$T_d^a$ (°C)	$T_{gs}^b$ (°C)	$T_{gh}^c$ (°C)	$T_{ms}^d$ (°C)	$H_{ms}^e$ (J/g)	$X_c^f$
<b>EPU45-G0.5</b>	251.0	-6.7	-	-	-	-
<b>EPU55-G0.5</b>	251.5	-7.5	-	-	-	-
<b>EPU45-G1.5</b>	253.2	-46.4	-	44.8	37.8	78.7%
<b>EPU55-G1.5</b>	261.6	-41.9	-	45.6	21.3	54.2%
<b>EPU45-G2.5</b>	238.6	-	-	48.6	33.2	69.1%
<b>EPU55-G2.5</b>	237.3	-	-	48.6	25.4	64.7%

a 5% weight loss in  $N_2$  b Glass transition temperature of soft segment c Glass transition temperature of hard segment d Melting

temperature of soft segment e Melting enthalpy of soft segment f  $X_c$  was calculated according to  $(\Delta H_{ms} / H_{ms100\%}) * 100\%$ , where

$H_{ms100\%}$  is the melting enthalpy of pure PCL3000 (87.3 J/g)

#### 4.8 聚胺酯之機械性質分析

首先以符合 ASTM D638 標準的刀模製作啞鈴狀樣品，再透過萬能拉力機於 Rubber Test 模式下，以 100 mm/min 的拉伸速率進行材料的機械強度測試。SPU-G0.5 與 EPU 系列因為在一般存放環境下呈現碎裂/硬脆狀態，因此只針對 LPU、SPU-G1.5 和 SPU-G2.5 系列作測試，結果整理於表 4-7 SPU 系列之機械性質數據。

由應變-應力圖形，可看出 LPU 系列與 SPU 系列有不同的機械性質特性。由圖 4-47 LPU 系列之機械性質測試圖，所有 LPU 都呈現典型的彈性塑膠 (flexible plastic) 特徵，呈現較軟而韌的特性，在越過彈性形變範圍後，應變增加使材料持續硬化 (strain hardening) 至材料斷裂為止，隨著硬鏈段的增加，斷裂伸長率 (elongation at break) 呈降低趨勢。圖 4-48 SPU-G1.5 系列之機械性質測試圖與圖 4-49 SPU-G2.5 系列之機械性質測試圖顯示導入 dendron 為側鏈的聚胺酯，在越



過彈性形變區域後，有很明顯的細頸 (necking)現象，呈現半結晶性高分子 (semi-crystalline polymer)特性<sup>90</sup>，持續拉長後因為 PCL 鏈段的重新取向而有拉致結晶的 (strain-induced crystallization)發生，如圖 4-50 拉致結晶對照圖所示，左邊為軟鏈段含量較高的 SPU35-G2.5，在拉長處有明顯的拉致結晶，因此材料的抗張強度 (tensile strength)明顯上升。相較之下，右邊軟鏈段含量較少的 SPU55-G2.5 因為拉致結晶較不明顯，伸長處呈半透明。

屈服強度 (yield strength)為材料結束彈性形變；開始塑性形變時的抗張強度，代表材料的剛性，較硬的材料會有高的屈服強度，與軟鏈段的結晶能力和硬鏈段的作用力有關<sup>91</sup>。因為軟鏈段的  $T_g$  遠低於室溫，因此高分子鏈在室溫下具有一定的運動能力，會逐漸分離出來而結晶，使外觀呈現不透明，材料也明顯變硬，此一在室溫下逐漸結晶的現象可由圖 4-44 聚胺酯之 DSC 第一次升溫圖證明。SPU 部分可觀察到軟鏈段成份較高的 SPU35 和 40 有很高的屈服強度，源自其軟鏈段較高的結晶能力。隨著硬鏈段增加，軟鏈段的結晶受到限制而讓軟鏈段大部分為無定形態，材料明顯變得透明、屈服強度降低，因此 SPU45-G1.5 和 SPU45-G2.5 的屈服強度分別只有 6.22、7.79 MPa。但是在硬鏈段比例再增加時，可觀察到屈服強度再度上升，推測此時硬鏈段的分布情況從散布於軟鏈段轉變為連續相<sup>92</sup>，因此材料的機械強度主要由含豐富氫鍵的硬鏈段提供。Poly(urea/malonamide)能有效增強硬鏈段的氫鍵物理交聯，加強材料內部的作用力，讓材料變得堅硬，在 SPU55-G2.5 上尤其明顯，其屈服強度達到 20.13 MPa。

在進入塑性形變區域後，發生細頸而有一段應力平穩區，軟鏈段在細頸延伸的過程中得到充分的拉伸後開始取向、結晶，此一半結晶區域可以擔任應力承受 (stress bearing)的角色，因此在 SPU-G1.5 和 SPU-G2.5 兩系列中均可看到明顯的 strain hardening 現象，抗拉強度和伸長率都有所提升，尤其可觀察到軟鏈段含量越多者，抗拉強度和伸長率越高，這和軟鏈段結晶的能力相符合，此一現象亦可見



於其它以 PCL 為聚胺酯軟鏈段的文獻<sup>90</sup>。

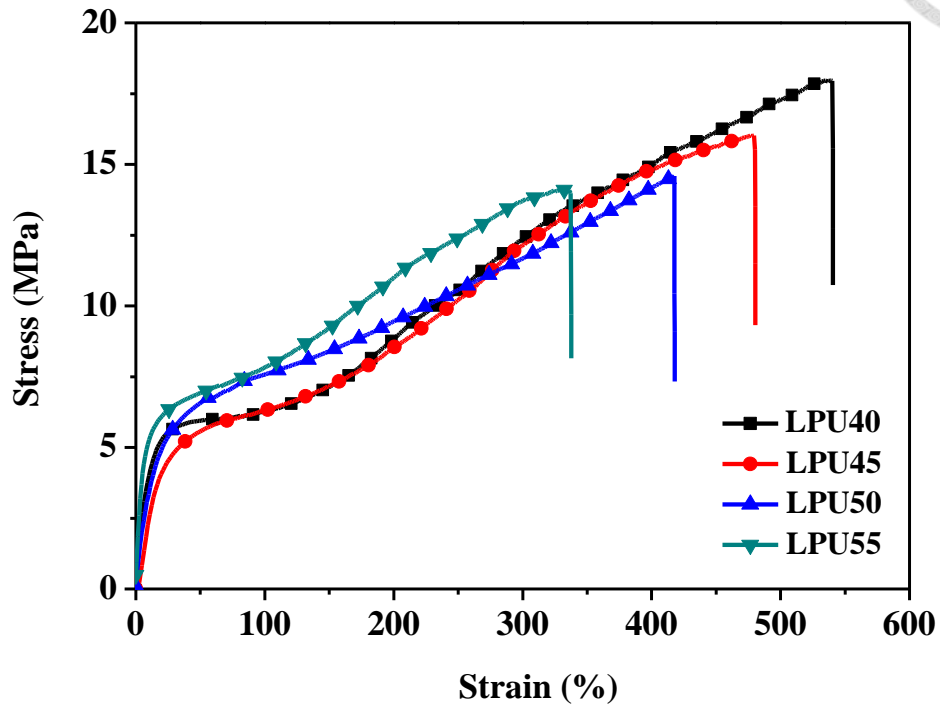


圖4- 47 LPU系列之機械性質測試圖

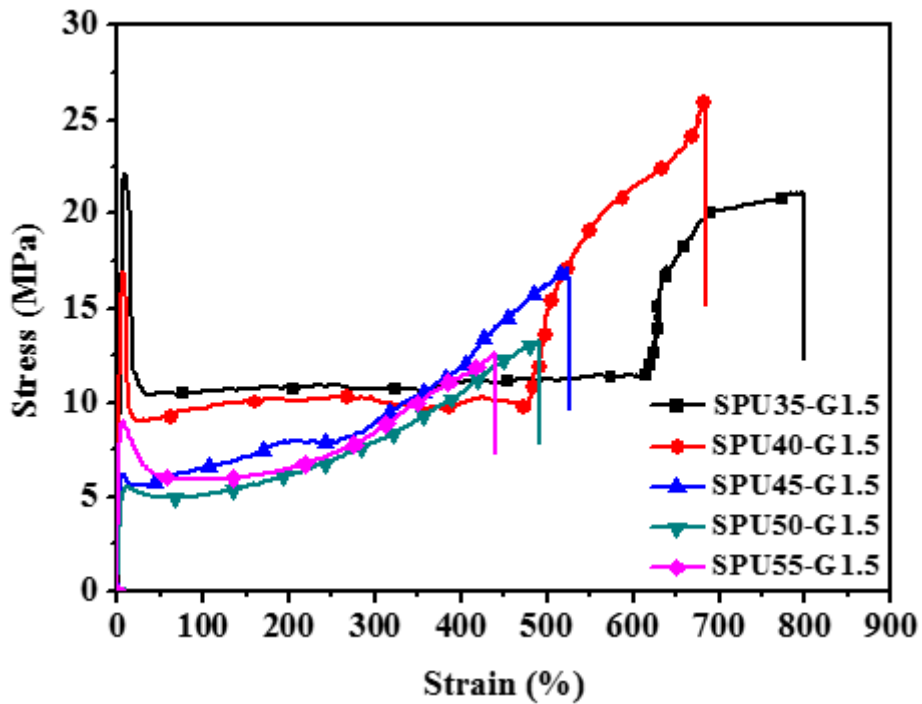


圖4- 48 SPU-G1.5系列之機械性質測試圖

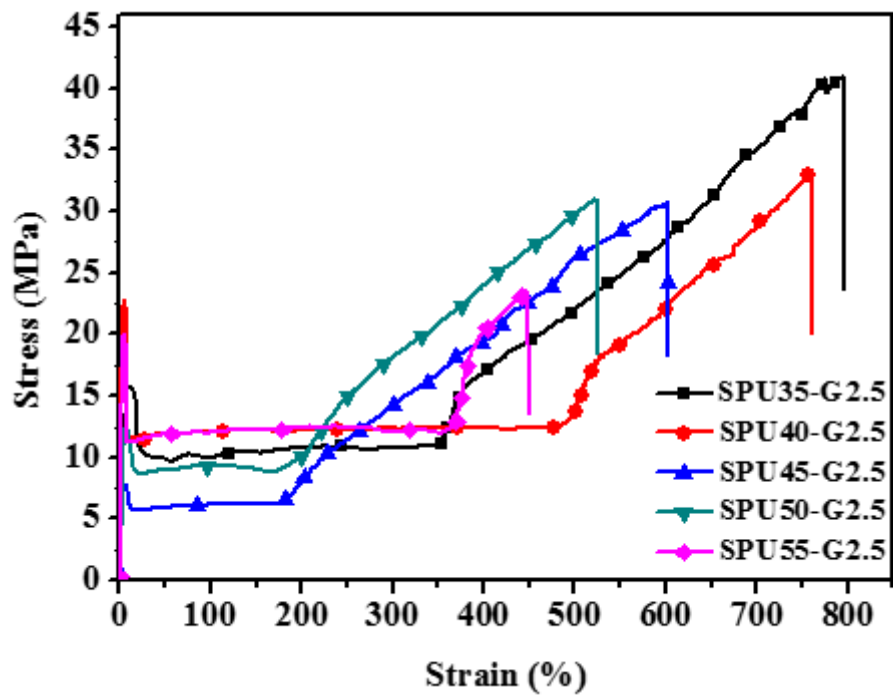


圖 4- 49 SPU-G2.5 系列之機械性質測試圖

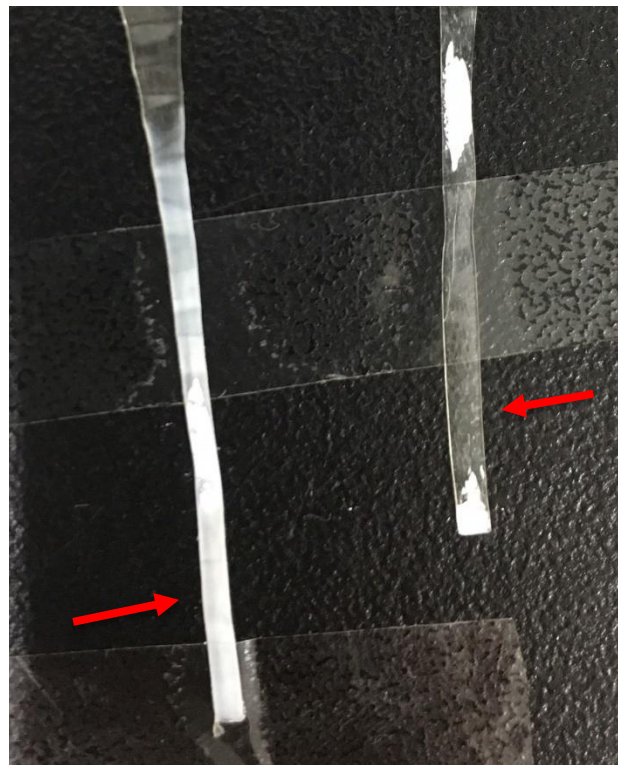


圖 4- 50 拉致結晶對照圖



#### 4.9 聚胺酯之動態機械性質分析 (DMA)

對理想彈性固體而言<sup>93</sup>，應力與應變呈正比，符合虎克定律；對理想黏性流體而言，應力與應變速率呈正比，符合牛頓定律。高分子具有黏彈性，同時具有黏性材料與彈性材料的特徵。在動態機械分析中，經由給予樣品一振盪力，可以測得樣品對應力的響應。經由樣品的振幅 (amplitude)，可以得知樣品的儲存模數 (storage modulus,  $E'$ )，代表材料的彈性，越高表示材料性質上偏向固體。在具黏彈性的材料中，應變會比應力落後一相角差  $\delta$ ，此一相角差即為能量損失，因此經由相角差可得到損失模數 (loss modulus,  $E''$ )，代表材料的黏性阻尼，越高表示材料性質上偏向黏滯流體。兩者的比值 ( $E''/E'$ )為損耗因子  $\tan\delta$ ，其峰值表示此時材料的性質快速變化的區域。

動態機械分析對於形狀記憶高分子有重大意義。根據文獻<sup>33</sup>，在橡膠態擁有低的儲存模數能夠讓材料易於變形，高分子鏈的取向會更加容易，但同時也會讓高分子鏈易於鬆弛，反而不利於形狀回復，所以要有良好的形狀回復能力，材料需要一適當的機械性質，不但在承受應力時能易於變形、避免被破壞，也能維持足夠的穩定性使其保有良好的彈性回復能力。在玻璃態擁有高的儲存模數則表示材料不易變形，所以材料有良好形狀維持能力。總體而言，一個良好的形狀記憶材料，低、高溫時的儲存模數差距應為1~2個數量級為宜。提升軟鏈段的分子量則能同時提高玻璃態及橡膠態的儲存模數，使材料具有良好的形狀記憶特性。而 $\tan\delta$ 值方面，要具有顯著的相變化峰( $\tan_{\max}\delta$ )，材料才能提供有效的形狀回復能力<sup>35,94</sup>。

由圖4- 51 LPU系列儲存模數，LPU系列在-40 °C到0 °C的區間可注意到一段明顯的儲存模數下降區間，這表示材料在超過 $T_g$ 後的分子鏈運動。軟鏈段含量較高的LPU40與LPU45在45 °C~60 °C有明顯的下降，為軟鏈段熔融造成。越過軟鏈段熔融區後，材料的機械性質即由硬鏈段負責維持，可注意到隨著硬鏈段含量提升，高溫的儲存模數明顯增加。整體而言材料即便在高溫 (高於100 °C時)也擁有穩定的機械



性質，由圖4-44 聚胺酯之DSC第一次升溫圖，可推測是硬鏈段的有序結構與微結晶所貢獻。

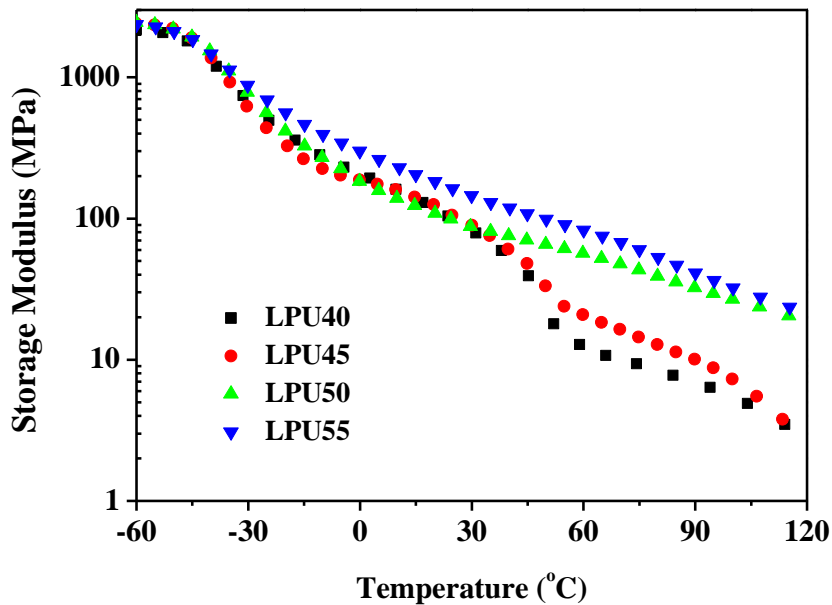


圖4- 51 LPU系列儲存模數

圖 4-52 SPU 系列儲存模數為 SPU 系列的儲存模數。比較 LPU 系列和 SPU 系列，可發現樹枝狀側鏈的引入造成機械性質極大的變化。引入樹枝狀側鏈後，高度的軟鏈段結晶和物理交聯強化硬鏈段間作用力，導致材料的玻璃轉移行為受到抑制，因此聚胺酯的低溫儲存模數明顯提升。在高於軟鏈段結晶熔點溫度後，硬鏈段氫鍵物理交聯的瓦解和硬鏈段的結晶的缺乏讓 SPU 系列的儲存模數快速下降。

影響 SPU 系列儲存模數的因素，包括硬鏈段比例與側鏈規則樹枝狀分子的代數。硬鏈段比例對高、低溫時儲存模數均有影響，就低溫(0 °C)時儲存模數而言，無論是 SPU-G1.5 系列還是 SPU-G2.5 系列，都呈現軟鏈段含量增加而上升的趨勢，原因是此時軟鏈段的結晶性造成材料的彈性行為較為明顯，此一結果可和圖 4-44 聚胺酯之 DSC 第一次升溫圖相驗證。隨著溫度升高，50 °C 時可看到軟鏈段含量高者的儲存模數直線下降，這是軟鏈段結晶的熔融所致，而硬鏈段含量高的 SPU50



與 SPU55 無此一情況。對高溫儲存模數 (超過軟鏈段熔融溫度) 而言, 無論是 G1.5 或是 G2.5 系列, 皆呈現出隨硬鏈段增加而上升的趨勢, G2.5 系列的效果尤其明顯, 其中 SPU50-G2.5 與 SPU55-G2.5 的高溫儲存模數分別達到 218.60 MPa 與 335.59 MPa, 顯示可以明顯加強聚胺酯在軟鏈段結晶瓦解後的機械性質。

接下來討論代數造成的影響。不同代數的規則樹枝狀高分子側鏈亦對動態機械性質產生影響, 尤其是在高溫階段。在低溫階段, SPU-G1.5 系列的儲存模數與 SPU-G2.5 系列並無明顯差異, 因為此時軟鏈段的結晶對機械性質還有很大的影響, 身為硬鏈段的規則樹枝狀側鏈對機械性質的影響還不明朗, 因此無法在低溫下分辨出明顯差異。但當溫度繼續提升至高過軟鏈段的熔融溫度, 軟鏈段結晶瓦解後, 不同代數便顯示出重大差異。比較可發現 SPU-G1.5 系列在超過熔融溫度後儲存模數會再度急遽下降, 而且軟鏈段含量越多, 下降的速度越快, 幾乎在 100 °C 之前所有樣品就因為材料屈服而無法繼續 DMA 測試; 然而 SPU-G2.5 系列在經過軟鏈段結晶熔融區後, 儲存模數會維持一段時間的平穩, 在 80 °C 時才開始下降並於 140 °C 以上屈服。實驗室先前<sup>16</sup>以變溫 FT-IR 研究樹枝狀高分子 poly(urea/malonamide) 氫鍵的瓦解現象, 發現從 80 °C 開始, 因為氫鍵瓦解而有特徵吸收峰往高頻率位移的情形, 側鏈氫鍵物理交聯的瓦解便是材料在 DMA 測試中屈服的原因。而由圖 4-42 聚胺酯之 FT-IR 光譜圖比較, 可知 SPU-G2.5 擁有更強的硬鏈段間作用力。由以上可知 SPU-G2.5 系列由於更強的物理交聯, 有顯著加強高溫機械性質的效果。結論而言, 本研究的 SPU 的動態機械性質會受到兩個因素影響: 硬鏈段比例與側鏈樹枝狀分子代數。硬鏈段對儲存模數的影響如同其它研究所示, 硬鏈段的增加使低溫儲存模數降低、高溫儲存模數升高; 而相同硬鏈段比例下, 高代數的樹枝狀分子可提供有效的氫鍵加強效果, 提升高溫儲存模數, 並且維持材料機械性質以彈性為主。



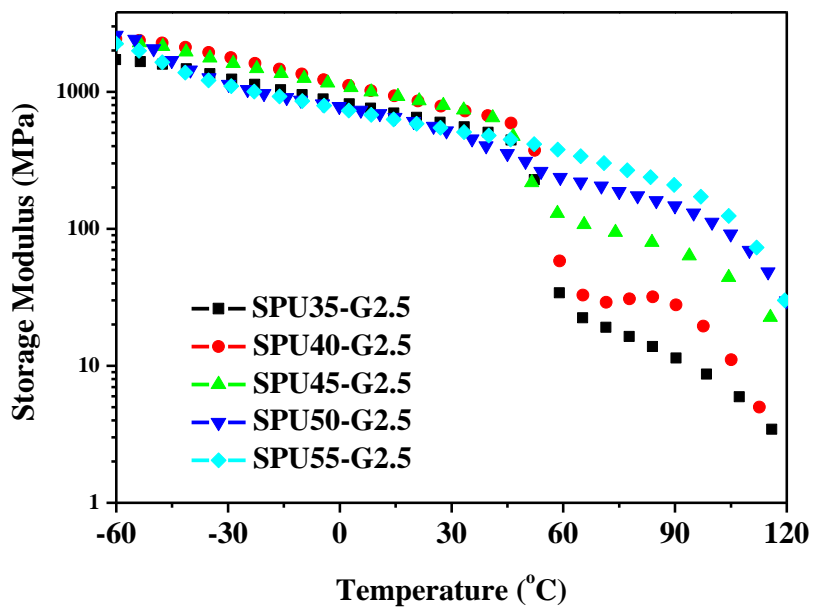
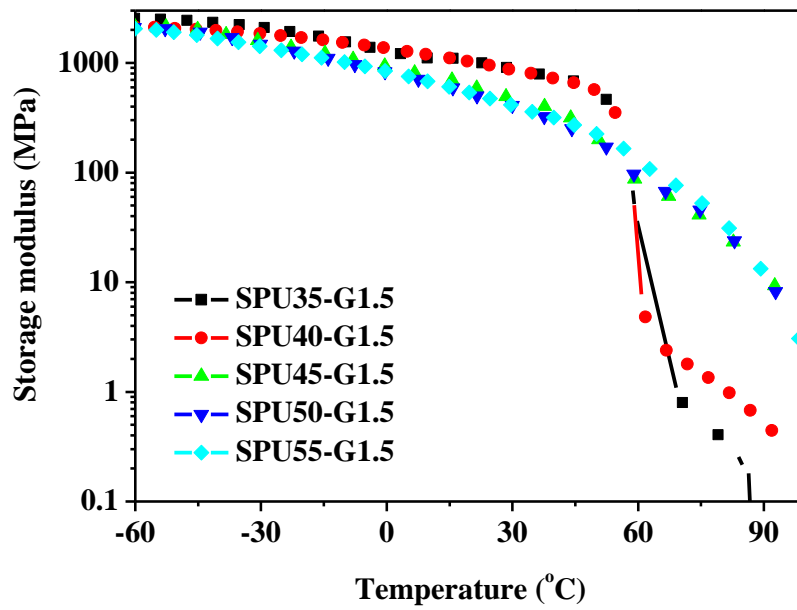


圖4- 52 SPU系列儲存模數

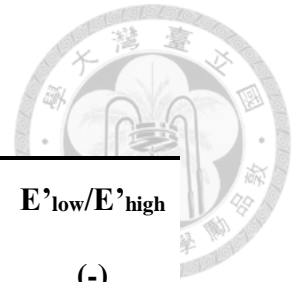


表 4-7 SPU 系列之機械性質數據

	W% <sup>a</sup>	$\sigma_y^b$ (MPa)	$\sigma_b^c$ (MPa)	$\epsilon_b^d$ (MPa)	$E'_{low}^e$ (MPa)	$E'_{high}^f$ (MPa)	$E'_{low}/E'_{high}$ (-)
<b>LPU40</b>	-	2.2	18.0	540.7	204.6	10.9	18.7
<b>LPU45</b>	-	2.3	15.5	480.0	187.7	18.3	10.3
<b>LPU50</b>	-	2.4	14.6	471.7	188.4	52.1	3.6
<b>LPU55</b>	-	3.2	14.0	337.2	299.2	75.1	4.0
<b>SPU45-G0.5</b>	13.8%	-	-	-	-	-	-
<b>SPU50-G0.5</b>	14.1%	-	-	-	-	-	-
<b>SPU55-G0.5</b>	14.4%	-	-	-	-	-	-
<b>SPU35-G1.5</b>	13.0%	21.3	21.2	797.4	1316.7	0.9	1431.1
<b>SPU40-G1.5</b>	13.4%	17.0	26.3	683.6	1355.0	2.7	498.2
<b>SPU45-G1.5</b>	13.7%	6.2	16.5	523.2	930.1	67.8	13.7
<b>SPU50-G1.5</b>	14.0%	5.5	13.2	491.2	849.4	71.3	11.9
<b>SPU55-G1.5</b>	14.3%	9.0	12.5	439.4	840.2	95.1	8.8
<b>SPU35-G2.5</b>	12.9%	15.8	41.0	795.6	1068.5	22.9	46.8
<b>SPU40-G2.5</b>	13.3%	22.8	32.6	760.3	1151.5	32.9	35.0
<b>SPU45-G2.5</b>	13.7%	7.8	30.8	596.8	1109.5	108.4	10.2
<b>SPU50-G2.5</b>	14.0%	12.4	30.9	524.7	777.8	218.6	3.6
<b>SPU55-G2.5</b>	14.3%	20.1	23.5	338.5	752.3	335.6	2.24

a Weight fraction of adamantane in hard segment b Yield strength c Tensile strength d Elongation at break e Storage modulus at 0 °C f Storage modulus at 70 °C



#### 4.10 聚胺酯形狀記憶測試

由動態機械測試可得知材料在不同溫度下的機械性質，得知大部分的聚胺酯材料於 40 °C ~60 °C 有明顯的性質變化，因此選定 0 °C 作為形狀固定溫度，65 °C 作為形狀變形及形狀恢復溫度。一樣利用 DMA，採用 controlled force 模式，實驗過程如圖 4-53 形狀記憶變溫拉力及計算示意圖所示，首先將其樣品加熱至 65 °C，維持 20 分鐘讓樣品均勻受熱軟化，接著施予適當外力以拉伸樣品到一定的拉伸程度，在維持應力的情況下降溫度至 0 °C，維持 10 分鐘讓樣品在低溫固定形變，當外力移除樣品會部分收縮，紀錄其形狀固定率(shape retention)，再次將溫度上升至 65 °C 過程，樣品將會回復其原來的形狀，維持 20 分鐘後觀察並計算其形狀回復率(shape recovery)，同一樣品循環三次相同試驗。

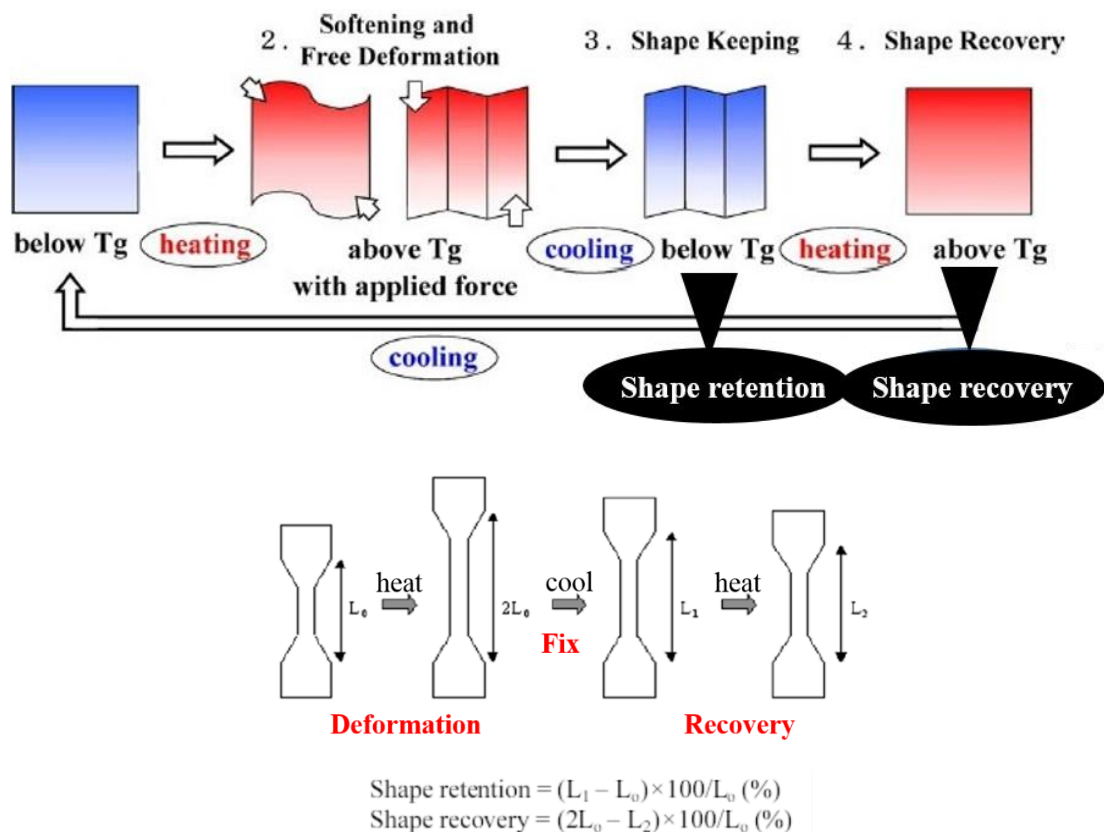
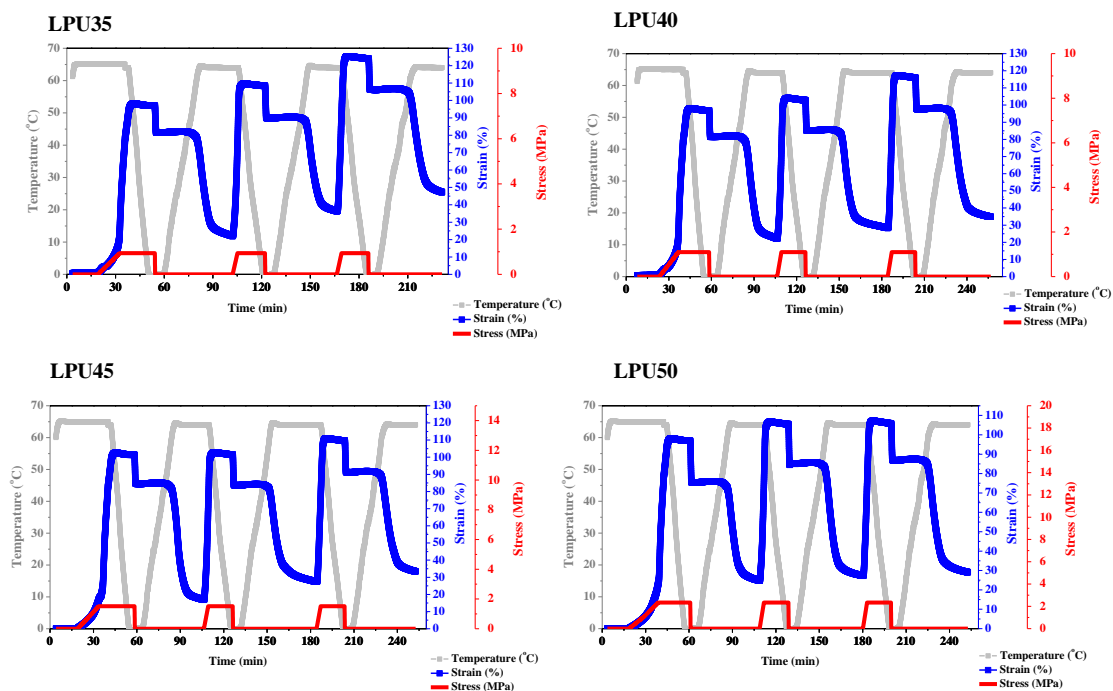


圖 4-53 形狀記憶變溫拉力及計算示意圖



#### 4.10.1 LPU 系列聚胺酯之形狀記憶測試

LPU 系列的聚胺酯形狀記憶測試結果如表 4- 8 SPU 系列側鏈物理交聯聚胺酯之形狀記憶數據所示，可發現形狀維持率與回復率均不佳。由熱分析與動態機械性質得知 LPU 的軟鏈段結晶程度較低，結晶速度也較慢，材料中處於無定形態的比例較高，因此玻璃轉移行為明顯，在選定的測試溫度範圍中，低溫儲存模數只有 200 MPa 左右，升溫過程也無明顯的機械性質變化。因此可知 LPU 系列的結晶度，使其不足以有效發揮維持形狀的效果，因此形狀維持率只有 70~80%；升溫過程缺乏機械性質轉折，因此形狀回復效果也不理想。另一方面，LPU 系列顯示硬鏈段增加時 PU 第一次拉伸的回復率會降低，原因推測是硬鏈段結晶由分散在軟鏈段中逐漸轉變成連續相，在拉伸至 100% 形變的過程中硬鏈段變形<sup>95</sup>。不過形狀回復能力的穩定程度卻隨著硬鏈段增加而改善，趨勢與文獻相同<sup>96</sup>，雖然較強的硬鏈段作用力使其在第一次拉伸時受到較多破壞，但在這些結構受到破壞後，可讓材料展現出較理想的彈性行為，降低多次拉伸時形狀回復能力的衰退程度<sup>97</sup>。



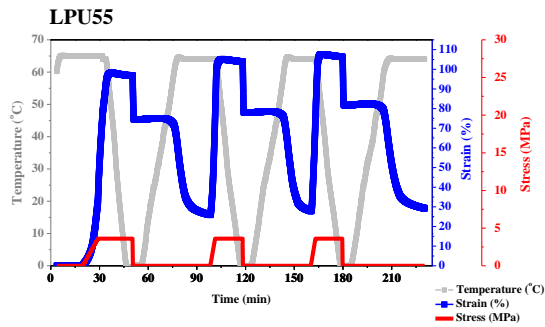


圖4- 54 LPU系列聚胺酯之形狀記憶測試圖

#### 4.10.1 SPU 系列聚胺酯之形狀記憶測試

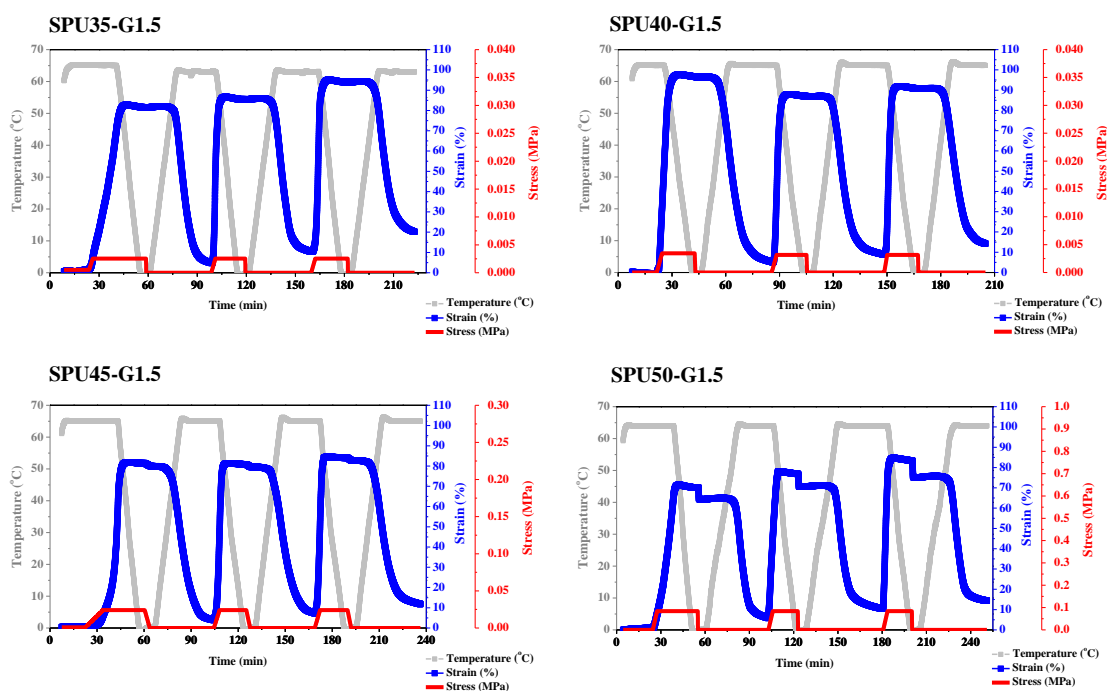
SPU 系列聚胺酯形狀記憶實驗結果如表 4- 8 SPU 系列側鏈物理交聯聚胺酯之形狀記憶數據所示。SPU-G1.5 與 SPU-G2.5 的低溫形狀維持能力有類似趨勢，在軟鏈段含量高的 SPU35、40 與 45 均有相當高的形狀維持率，從 SPU50 開始形狀維持能力下降，原因是形狀維持能力在本系統中由軟鏈段的結晶擔任，從 DMA 皆可注意到從 SPU50 開始，軟鏈段結晶能力與低溫儲存模數均有較明顯的下降，因此形狀維持能力也較差。很特別的是 SPU35-G2.5 在低溫、應力仍維持的情況下，應變略微增加，推測是 PCL 軟鏈段在經拉伸後，分子鏈發生取向結晶，造成形狀進一步伸長。

SPU-G1.5 和 SPU-G2.5 在拉伸強度上有明顯差別。SPU-G1.5 因為高溫機械性質較差，拉伸強度很小，如 SPU35-G1.5、SPU40-G1.5 分別只有 0.002555 MPa 與 0.00345 MPa，直到硬鏈段提升至 SPU55 後才有較理想的表現 (0.365 MPa)，較差的高溫機械性質也體現在形狀回復能力的維持上，高軟鏈段的 SPU35-G1.5 雖然在第一次的拉伸還可以有不錯的回復能力 (94.2%)，但是隨著次數增加，高分子鏈鬆弛導致形狀回復能力快速衰退至第三次僅有 78.8%。提高硬鏈段比例後，高溫機械性質的改善讓形狀回復能力提升、衰退程度較小。至 SPU50-G1.5 後形狀回復能力又再度衰退。文獻顯示良好的形狀記憶聚胺酯有兩條件：做為固定相的硬鏈段與可逆相的軟鏈段有良好的微觀相分離、外力下仍然穩定的硬鏈段物理交聯。硬鏈段



做為維持永久形狀的交聯點，純度越高，永久形狀的維持能力越好。雖然隨著硬鏈段增加，SPU-G1.5 系列的高溫機械性質趨向穩定，但是從 DSC 與 XRD 可知此時材料呈現相混合，因此從 SPU50-G1.5 開始，材料的形狀回復能力開始下降，但優點是經過多次測試後，高硬鏈段比例使得形狀回復能力較穩定。

相較於 SPU-G1.5 系列，SPU-G2.5 系列的拉伸強度明顯上升，在相同硬鏈段比例下由 SPU35-G1.5 的 0.002555 MPa 上升到 SPU35-G2.5 的 0.444 MPa，顯見引入含豐富氫鍵的 2.5 代 poly(urea/malonamide) 確實補強了高溫的機械性質。隨著機械性質的提升，形狀回復能力也更好，SPU35-G2.5、SPU40-G2.5、SPU45-G2.5 在提升形狀回復能力的同時，也有很好的穩定性，以 SPU40-G2.5 表現最好，三次拉伸均維持 95% 以上的回復率。硬鏈段繼續上升，形狀回復能力開始下降，尤其 SPU55-G2.5，從 XRD、DMA 結果推測，XRD 顯示材料為 amorphous 態，材料傾向相混合導致交聯點純度降低，加上太強的高溫機械性質造成不可逆拉伸<sup>98</sup>，是形狀回復能力衰退的原因。



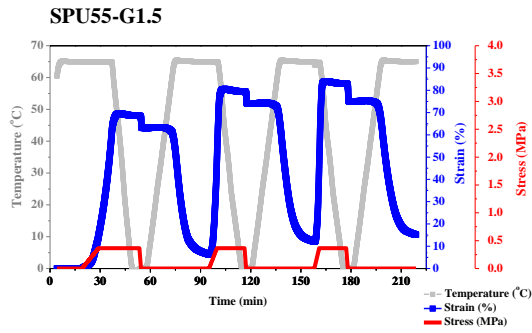


圖4- 55 SPU-G1.5系列聚胺酯之形狀記憶測試圖

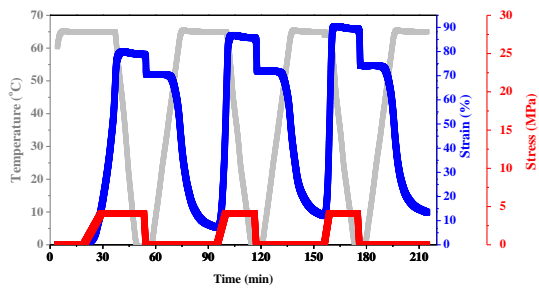
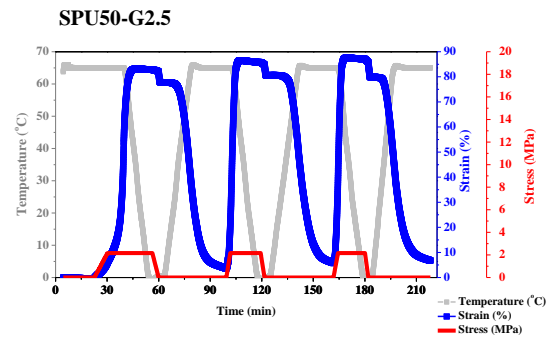
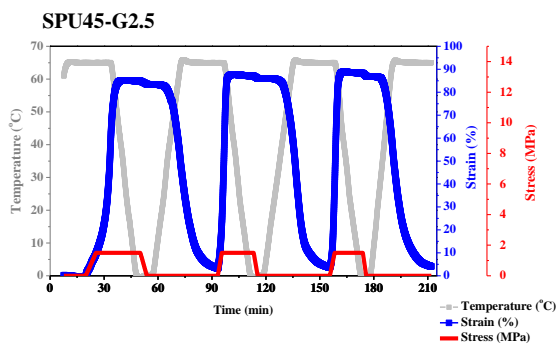
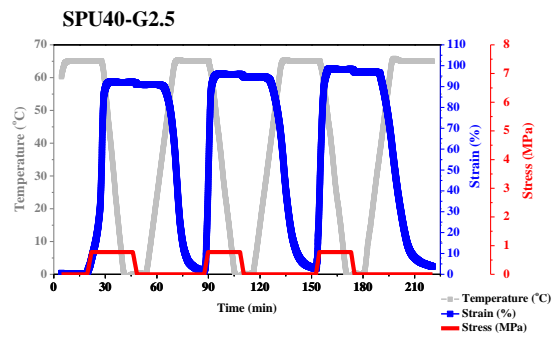
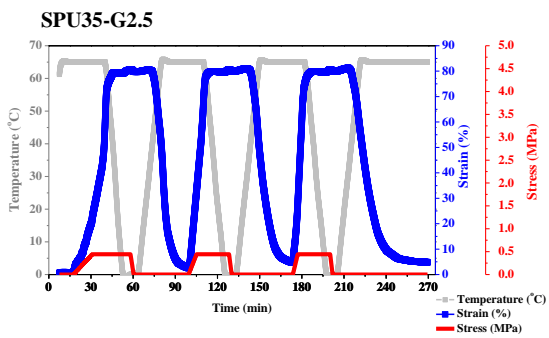


圖4- 56 SPU-G2.5系列聚胺酯之形狀記憶測試圖



表 4- 8 SPU 系列側鏈物理交聯聚胺酯之形狀記憶數據

Sample name	Shape Retention (%)			Shape Recovery (%)			Stress MPa
	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	
<b>SPU35-G1.5</b>	98.6%	98.7%	98.9%	94.2%	88.1%	78.8%	0.00255
<b>SPU40-G1.5</b>	98.8%	98.7%	98.7%	94.8%	89.9%	84.5%	0.00345
<b>SPU45-G1.5</b>	97.8%	97.8%	97.8%	95.2%	90.9%	86.0%	0.0242
<b>SPU50-G1.5</b>	90.1%	90.6%	89.2%	91.8%	86.6%	83.0%	0.0842
<b>SPU55-G1.5</b>	90.9%	92.1%	89.5%	90.9%	84.9%	81.9%	0.365
	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	
<b>SPU35-G2.5</b>	98.7%	99.0%	98.3%	96.8%	94.2%	94.1%	0.444
<b>SPU40-G2.5</b>	97.9%	98.4%	98.6%	98.4%	97.2%	96.2%	0.774
<b>SPU45-G2.5</b>	97.9%	97.7%	97.8%	96.2%	95.9%	95.4%	1.500
<b>SPU50-G2.5</b>	93.6%	94.4%	91.2%	95.7%	93.3%	92.3%	2.165
<b>SPU55-G2.5</b>	88.2%	82.6%	82.0%	91.1%	86.2%	85.1%	4.086





## 伍、結論

本研究成功利用雙官能基的 IDD 製備出一系列以金剛烷為末端基團的規則樹枝狀分子，並應用在形狀記憶材料上。透過對 IDD 對活性氫的反應選擇性，可在溫和的條件下得到一系列規則樹枝狀分子，經改質後可做為聚胺酯的鏈延長劑或封端劑。

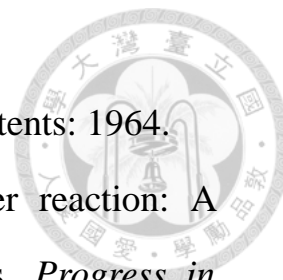
以IDD為構築單元，透過交替反應，製出一系列poly(urea/malonamide)，進行完整鑑定後，確認0.5代至2.5代 (G0.5~G2.5)的樹枝狀分子皆有成功製備，並且具有單一分子量分布，顯示並無接枝不完全的樹枝狀分子殘留。將金剛烷導入poly(urea/malonamide)，特殊的籠狀結構改變分子鏈的運動能力，玻璃轉移溫度比起同樣碳數的末端線性poly(urea/malonamide)大幅提升。以二醇和單醇改質樹枝狀分子，得到聚胺酯的鏈延長劑或封端劑，發現性質迥異於一般的線型聚胺酯。在G1.5與G2.5系列中，軟鏈段結晶能力提升提高低溫儲存模數，因此材料有良好的形狀維持能力。G2.5代更能提升高溫儲存模數，使形狀回復能力得到提升。

研究探討了末端基團對 poly(urea/malonamide)性質的影響，並將側鏈物理交聯聚胺酯與線性系統做比較。從形狀記憶測試中得知，聚胺酯的形態會影響形狀記憶能力，金剛烷的籠狀結構相較長碳鏈的線性結構，可提升微觀相分離程度、改善軟鏈段的結晶能力，使升溫過程中機械性質有明顯變化，因而加強形狀回復能力；而穩定的物理交聯可以提升材料永久架構的穩定性，但是過強的物理交聯也會造成機械性質太強而產生不可逆拉伸。因此除了加強相分離程度以外，永久架構的強度與穩定度也是將高分子應用於形狀記憶材料的重要考量因素。本研究的 SPU35-G2.5、SPU40-G2.5、SPU45-G2.5 擁有高結晶性的軟鏈段、強度適中且穩定性足夠的硬鏈段物理交聯，因此形狀記憶效果最佳，除了擁有 97% 以上的高形狀維持率，形狀回復率在經過多次拉伸後，仍可以瞬間達成 94% 以上的形狀回復。



## 陸、參考文獻

1. Ping, P.; Wang, W.; Chen, X.; Jing, X., Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) polyurethane and its shape-memory property. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (2), 587-592.
2. Buehler, W. J.; Gilfrich, J. V.; Wiley, R. C., Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. *Journal of Applied Physics* **1963**, *34* (5), 1475-1477.
3. Sun, L.; Huang, W. M., Nature of the multistage transformation in shape memory alloys upon heating. *Metal Science and Heat Treatment* **2010**, *51* (11), 573-578.
4. Mohd Jani, J.; Leary, M.; Subic, A.; Gibson, M. A., A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design* **2014**, *56*, 1078-1113.
5. Lai, A.; Du, Z.; Gan, C. L.; Schuh, C. A., Shape Memory and Superelastic Ceramics at Small Scales. *Science* **2013**, *341* (6153), 1505-1508.
6. Vernon, L. B.; Vernon, H. M., Process of manufacturing articles of thermoplastic synthetic resins. Google Patents: 1941.
7. (a) Charlesby, A., Pergamon Press, Oxford, 1960, 198, *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press: 1960; p 556; (b) Ota, S., Current status of irradiated heat-shrinkable tubing in Japan. *Radiation Physics and Chemistry (1977)* **1981**, *18* (1-2), 81-87; (c) Machi, S., New trends of radiation processing applications. *Radiation Physics and Chemistry* **1996**, *47* (3), 333-336; (d) Hitov, J. J.; Rainer, W. C.; Redding, E. M.; Sloan, A. W.;



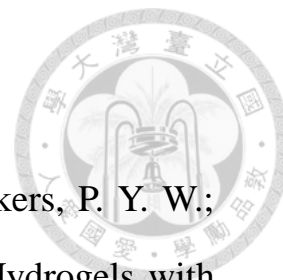
Stewart, W. D., Polyethylene product and process. Google Patents: 1964.

8. (a) Gandini, A., The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click – unclick tool in macromolecular synthesis. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (1), 1-29; (b) Defize, T.; Riva, R.; Raquez, J.-M.; Dubois, P.; Jérôme, C.; Alexandre, M., Thermoreversibly Crosslinked Poly( $\epsilon$ -caprolactone) as Recyclable Shape-Memory Polymer Network. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32* (16), 1264-1269.

9. Lendlein, A.; Jiang, H.; Junger, O.; Langer, R., Light-induced shape-memory polymers. *Nature* **2005**, *434* (7035), 879-882.

10. (a) Chen, S.; Hu, J.; Zhuo, H.; Yuen, C.; Chan, L., Study on the thermal-induced shape memory effect of pyridine containing supramolecular polyurethane. *Polymer* **2010**, *51* (1), 240-248; (b) Chen, S.; Hu, J.; Yuen, C.-w.; Chan, L., Supramolecular polyurethane networks containing pyridine moieties for shape memory materials. *Materials Letters* **2009**, *63* (17), 1462-1464.

11. (a) Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W., Reversible Polymers Formed from Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding. *Science* **1997**, *278* (5343), 1601-1604; (b) Ware, T.; Hearon, K.; Lonnecker, A.; Wooley, K. L.; Maitland, D. J.; Voit, W., Triple-Shape Memory Polymers Based on Self-Complementary Hydrogen Bonding. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 1062-1069; (c) Li, J.; Viveros, J. A.; Wrue, M. H.; Anthamatten, M., Shape-Memory Effects in Polymer Networks Containing Reversibly Associating Side-Groups.



*Advanced Materials* **2007**, *19* (19), 2851-2855.

12. Guo, M.; Pitet, L. M.; Wyss, H. M.; Vos, M.; Dankers, P. Y. W.; Meijer, E. W., Tough Stimuli-Responsive Supramolecular Hydrogels with Hydrogen-Bonding Network Junctions. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (19), 6969-6977.

13. Shirai, Y.; Hayashi, S., *Mitsubishi Tech. Bull.* **1988**, *184*, 213.

14. Bae, C. Y.; Park, J. H.; Kim, E. Y.; Kang, Y. S.; Kim, B. K., Organic-inorganic nanocomposite bilayers with triple shape memory effect. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (30), 11288-11295.

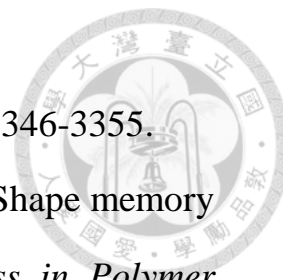
15. Wang, M.; Zhang, L., Recovery as a measure of oriented crystalline structure in poly (ether ester) s based on poly (ethylene oxide) and poly (ethylene terephthalate) used as shape memory polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, *37* (2), 101-112.

16. Tsai, C.-C.; Chang, C.-C.; Yu, C.-S.; Dai, S. A.; Wu, T.-M.; Su, W.-C.; Chen, C.-N.; Chen, F. M. C.; Jeng, R.-J., Side chain dendritic polyurethanes with shape-memory effect. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (44), 8484-8494.

17. Gu, X.; Mather, P. T., Entanglement-based shape memory polyurethanes: synthesis and characterization. *Polymer* **2012**, *53* (25), 5924-5934.

18. Zhao, Q.; Qi, H. J.; Xie, T., Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding. *Progress in Polymer Science* **2015**, *49*, 79-120.

19. Hu, J.; Chen, S., A review of actively moving polymers in textile



applications. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (17), 3346-3355.

20. Hager, M. D.; Bode, S.; Weber, C.; Schubert, U. S., Shape memory polymers: Past, present and future developments. *Progress in Polymer Science* **2015**, *49–50*, 3-33.

21. Lendlein, A.; Kelch, S., Shape-memory polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (12), 2034-2057.

22. Liu, C.; Qin, H.; Mather, P., Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17* (16), 1543-1558.

23. (a) Edelman, E. R.; Nathan, A.; Katada, M.; Gates, J.; Karnovsky, M. J., Perivascular graft heparin delivery using biodegradable polymer wraps. *Biomaterials* **2000**, *21* (22), 2279-2286; (b) Jabbal-Gill, I.; Lin, W.; Kistner, O.; Davis, S. S.; Illum, L., Polymeric lamellar substrate particles for intranasal vaccination. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, *51* (1–3), 97-111.

24. Rousseau, I. A.; Xie, T., Shape memory epoxy: Composition, structure, properties and shape memory performances. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (17), 3431-3441.

25. Alteheld, A.; Feng, Y.; Kelch, S.; Lendlein, A., Biodegradable, Amorphous Copolyester-Urethane Networks Having Shape-Memory Properties. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (8), 1188-1192.

26. Chowdhury, S. R.; Das, C. K., Structure–property correlations of heat-shrinkable polymer blends based on ethylene vinyl acetate/carboxylated nitrile rubber in the presence of different curatives. *Journal of Applied*



*Polymer Science* **2003**, 87 (9), 1414-1420.

27. Chun, B. C.; Cho, T. K.; Chong, M. H.; Chung, Y.-C., Structure–property relationship of shape memory polyurethane cross-linked by a polyethyleneglycol spacer between polyurethane chains. *Journal of Materials Science* **2007**, 42 (21), 9045-9056.

28. Kobayashi, K.; Shunichi, S. 1992.

29. Bayer, O.; Siefken, W.; Rinke, H.; Orthner, L.; Schild, H., *German Patent* **1937**, 728, 981.

30. Munich, *Polyurethane handbook*. G. Oertel, Hanser: 1985; Vol. 18, p 629.

31. Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. CRC PressINC: 1999.

32. Cooper, S. L.; Tobolsky, A. V., Properties of linear elastomeric polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* **1966**, 10 (12), 1837-1844.

33. Kim, B. K.; Lee, S. Y.; Xu, M., Polyurethanes having shape memory effects. *Polymer* **1996**, 37 (26), 5781-5793.

34. Ping, P.; Wang, W.; Chen, X.; Jing, X., The influence of hard-segments on two-phase structure and shape memory properties of PCL-based segmented polyurethanes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, 45 (5), 557-570.

35. Lee, B. S.; Chun, B. C.; Chung, Y.-C.; Sul, K. I.; Cho, J. W., Structure and Thermomechanical Properties of Polyurethane Block Copolymers with Shape Memory Effect. *Macromolecules* **2001**, 34 (18),



6431-6437.

36. Kim, B. K.; Lee, S. Y.; Lee, J. S.; Baek, S. H.; Choi, Y. J.; Lee, J. O.; Xu, M., Polyurethane ionomers having shape memory effects. *Polymer* **1998**, *39* (13), 2803-2808.

37. Zhang, Y.; Wang, C.; Pei, X.; Wang, Q.; Wang, T., Shape memory polyurethanes containing azo exhibiting photoisomerization function. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (44), 9976-9981.

38. Mason, S. F., *Chemical evolution: origin of the elements, molecules, and living systems*. Clarendon Press: 1991.

39. Lothian-Tomalia, M. K.; Hedstrand, D. M.; Tomalia, D. A.; Padias, A. B.; Hall Jr, H. K., A contemporary survey of covalent connectivity and complexity. The divergent synthesis of poly(thioether) dendrimers. Amplified, genealogically directed synthesis leading to the de gennes dense packed state. *Tetrahedron* **1997**, *53* (45), 15495-15513.

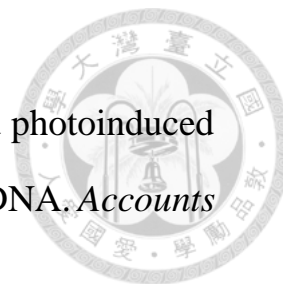
40. Xia, F.; Jiang, L., Bio - Inspired, Smart, Multiscale Interfacial Materials. *Advanced materials* **2008**, *20* (15), 2842-2858.

41. Buhleier, E.; Wehner, W.; Vogtle, F., *Synthesis* **1978**, *2*, 155.

42. Tomalia, D. A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J., A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules. *Polym J* **1985**, *17* (1), 117.

43. Naylor, A. M.; Goddard, W. A.; Kiefer, G. E.; Tomalia, D. A., Starburst dendrimers. Molecular shape control. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (6), 2339-2341.

44. Turro, N. J.; Barton, J. K.; Tomalia, D. A., Molecular recognition



and chemistry in restricted reaction spaces. Photophysics and photoinduced electron transfer on the surfaces of micelles, dendrimers, and DNA. *Accounts of Chemical Research* **1991**, *24* (11), 332-340.

45. Hawker, C. J.; Wooley, K. L.; Fréchet, J. M. J., Solvatochromism as a probe of the microenvironment in dendritic polyethers: transition from an extended to a globular structure. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115* (10), 4375-4376.

46. Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J., Convergent Dendrons and Dendrimers: from Synthesis to Applications. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (12), 3819-3868.

47. Newkome, G. R.; Yao, Z.; Baker, G. R.; Gupta, V. K., Micelles. Part 1. Cascade molecules: a new approach to micelles. A [27]-arborol. *The Journal of Organic Chemistry* **1985**, *50* (11), 2003-2004.

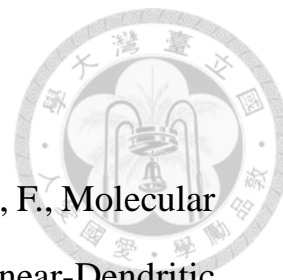
48. Xia, F.; Jiang, L., Bio-Inspired, Smart, Multiscale Interfacial Materials. *Advanced Materials* **2008**, *20* (15), 2842-2858.

49. Miller, T. M.; Neenan, T. X., Convergent synthesis of monodisperse dendrimers based upon 1,3,5-trisubstituted benzenes. *Chemistry of Materials* **1990**, *2* (4), 346-349.

50. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J., Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (21), 7638-7647.

51. Schlüter, A. D.; Rabe, J. P., Dendronized Polymers: Synthesis, Characterization, Assembly at Interfaces, and Manipulation. *Angewandte*





*Chemie International Edition* **2000**, 39 (5), 864-883.

52. Cheng, C.-X.; Huang, Y.; Tang, R.-P.; Chen, E.-q.; Xi, F., Molecular Architecture Effect on Self-Assembled Nanostructures of a Linear-Dendritic Rod Triblock Copolymer in Solution. *Macromolecules* **2005**, 38 (8), 3044-3047.

53. Roovers, J.; Comanita, B., Dendrimers and dendrimer-polymer hybrids. In *Branched Polymers I*, Springer: 1999; pp 179-228.

54. Zhao, Y.; Shuai, X.; Chen, C.; Xi, F., Synthesis of novel dendrimer-like star block copolymers with definite numbers of arms by combination of ROP and ATRP. *Chemical Communications* **2004**, 0 (14), 1608-1609.

55. Darcos, V.; Duréault, A.; Taton, D.; Gnanou, Y.; Marchand, P.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Destarac, M.; Leising, F., Synthesis of hybrid dendrimer-star polymers by the RAFT process. *Chemical communications* **2004**, (18), 2110-2111.

56. Tomalia, D. A.; Kirchoff, P. M., *US Patent* **1987**, 4 (694), 064.

57. Frauenrath, H., Dendronized polymers—building a new bridge from molecules to nanoscopic objects. *Progress in Polymer Science* **2005**, 30 (3–4), 325-384.

58. Dai, S. A.; Juang, T.-Y.; Chen, C.-P.; Chang, H.-Y.; Kuo, W.-J.; Su, W.-C.; Jeng, R.-J., Synthesis of N-aryl azetidine-2,4-diones and polymalonamides prepared from selective ring-opening reactions. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103 (6), 3591-3599.

59. Chen, C.-P.; Dai, S. A.; Chang, H.-L.; Su, W.-C.; Jeng, R.-J., Facile approach to polyurea/malonamide dendrons via a selective ring-opening



addition reaction of azetidine-2,4-dione. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43* (3), 682-688.

60. Chen, C.-P.; Dai, S. A.; Chang, H.-L.; Su, W.-C.; Wu, T.-M.; Jeng, R.-J., Polyurethane elastomers through multi-hydrogen-bonded association of dendritic structures. *Polymer* **2005**, *46* (25), 11849-11857.

61. Tsai, C.-C.; Chang, C.-C.; Yu, C.-S.; Dai, S. A.; Wu, T.-M.; Su, W.-C.; Chen, C.-N.; Chen, F. M.; Jeng, R.-J., Side chain dendritic polyurethanes with shape-memory effect. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (44), 8484-8494.

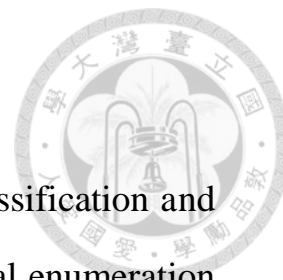
62. Lendlein, A.; Langer, R., Biodegradable, Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications. *Science* **2002**, *296* (5573), 1673-1676.

63. Jung, Y.; Cho, J., Application of shape memory polyurethane in orthodontic. *J Mater Sci: Mater Med* **2010**, *21* (10), 2881-2886.

64. Manzoor, A.; Jikui, L.; Mohsen, M., Feasibility study of polyurethane shape-memory polymer actuators for pressure bandage application. *Science and Technology of Advanced Materials* **2012**, *13* (1), 015006.

65. Xu, H.; Yu, C.; Wang, S.; Malyarchuk, V.; Xie, T.; Rogers, J. A., Deformable, Programmable, and Shape-Memorizing Micro-Optics. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23* (26), 3299-3306.

66. Zhou, J.; Turner, S. A.; Brosnan, S. M.; Li, Q.; Carrillo, J.-M. Y.; Nykypanchuk, D.; Gang, O.; Ashby, V. S.; Dobrynin, A. V.; Sheiko, S. S., Shapeshifting: reversible shape memory in semicrystalline elastomers.



*Macromolecules* **2014**, *47* (5), 1768-1776.

67. Balaban, A. T.; Ragé Schleyer, P. V., Systematic classification and nomenclature of diamond hydrocarbons—I: Graph-theoretical enumeration of polymantanes. *Tetrahedron* **1978**, *34* (24), 3599-3609.

68. Schwertfeger, H.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R., Diamonds are a Chemist's Best Friend: Diamondoid Chemistry Beyond Adamantane. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (6), 1022-1036.

69. Okamoto, S.; Onoue, S.; Kobayashi, M.; Sudo, A., Rigid triol and diol with adamantane-like core derived from naturally occurring myo-inositol and their polyaddition with diisocyanates. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014**, *52* (24), 3498-3505.

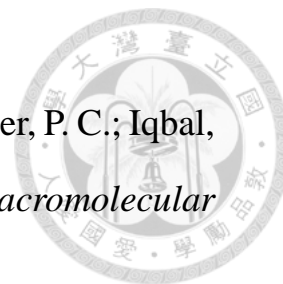
70. Novikov, S. S.; Khardin, A. P.; Gureyev, N. G.; Radchenko, S. S., Investigation of the chemical stability and light fastness of adamantane containing polyurethanes. *Polymer Science U.S.S.R.* **1976**, *18* (3), 706-713.

71. Ghosh, A.; Sciamanna, S. F.; Dahl, J. E.; Liu, S.; Carlson, R. M. K.; Schiraldi, D. A., Effect of nanoscale diamondoids on the thermomechanical and morphological behaviors of polypropylene and polycarbonate. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, *45* (9), 1077-1089.

72. (a) Douhal, A.; Kim, S.; Zewail, A., Femtosecond molecular dynamics of tautomerization in model base pairs. *Nature* **1995**, *378* (6554), 260-263; (b) Greco, F.; Liguori, A.; Sindona, G.; Uccella, N., Gas-phase proton affinity of deoxyribonucleosides and related nucleobases by fast atom bombardment tandem mass spectrometry. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (25), 9092-9096.



73. 蔡政哲, 末端官能基型規則樹枝狀高分子之合成與特性分析. 國立中興大學化學工程學系博士論文: 2008.
74. (a) Schaber, P. M.; Colson, J.; Higgins, S.; Thielen, D.; Anspach, B.; Brauer, J., Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel. *Thermochimica Acta* **2004**, *424* (1–2), 131-142; (b) Stradella, L.; Argentero, M., A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA. *Thermochimica Acta* **1993**, *219*, 315-323.
75. Caruso, S.; Foti, S.; Maravigna, P.; Montaudo, G., Mass spectral characterization of polymers. Primary thermal fragmentation processes in polyureas. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1982**, *20* (7), 1685-1696.
76. Mitchell, W. J.; Kopidakis, N.; Rumbles, G.; Ginley, D. S.; Shaheen, S. E., The synthesis and properties of solution processable phenyl cored thiophene dendrimers. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (42), 4518-4528.
77. (a) Stutz, H., The glass temperature of dendritic polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1995**, *33* (3), 333-340; (b) Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Pochan, J. M.; Frechet, J. M. J., Physical properties of dendritic macromolecules: a study of glass transition temperature. *Macromolecules* **1993**, *26* (7), 1514-1519.
78. Srichatrapimuk, V. W.; Cooper, S. L., Infrared thermal analysis of polyurethane block polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **1978**, *15* (2), 267-311.



79. Coleman, M. M.; Sobkowiak, M.; Pehlert, G. J.; Painter, P. C.; Iqbal, T., Infrared temperature studies of a simple polyurea. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198* (1), 117-136.

80. Paik Sung, C. S.; Smith, T. W.; Sung, N. H., Properties of Segmented Polyether Poly(urethaneureas) Based of 2,4-Toluene Diisocyanate. 2. Infrared and Mechanical Studies. *Macromolecules* **1980**, *13* (1), 117-121.

81. Chambers, J.; Jiricny, J.; Reese, C. B., The thermal decomposition of polyurethanes and polyisocyanurates. *Fire and Materials* **1981**, *5* (4), 133-141.

82. Brunette, C. M.; Hsu, S. L.; Rossman, M.; MacKnight, W. J.; Schneider, N. S., Thermal and mechanical properties of linear segmented polyurethanes with butadiene soft segments. *Polymer Engineering & Science* **1981**, *21* (11), 668-674.

83. Hu, C. B.; Ward, R. S.; Schneider, N. S., A new criterion of phase separation: The effect of diamine chain extenders on the properties of polyurethaneureas. *Journal of applied polymer science* **1982**, *27* (6), 2167-2177.

84. (a) Seymour, R. W.; Cooper, S. L., Thermal Analysis of Polyurethane Block Polymers. *Macromolecules* **1973**, *6* (1), 48-53; (b) Koberstein, J. T.; Russell, T. P., Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (3), 714-720; (c) Leung, L. M.; Koberstein, J. T., DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic



behavior in polyether-based polyurethane block copolymers. *Macromolecules* **1986**, *19* (3), 706-713.

85. Hesketh, T.; Van Bogart, J.; Cooper, S. L., Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented elastomers. *Polymer Engineering & Science* **1980**, *20* (3), 190-197.

86. Koberstein, J.; Galambos, A.; Leung, L., Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties. *Macromolecules* **1992**, *25* (23), 6195-6204.

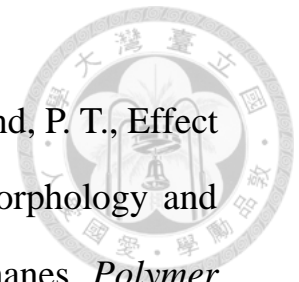
87. Chen, T. K.; Shieh, T. S.; Chui, J. Y., Studies on the First DSC Endotherm of Polyurethane Hard Segment Based on 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate and 1,4-Butanediol. *Macromolecules* **1998**, *31* (4), 1312-1320.

88. Skarja, G.; Woodhouse, K., Structure-property relationships of degradable polyurethane elastomers containing an amino acid-based chain extender. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *75* (12), 1522-1534.

89. Krol, P., Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in materials science* **2007**, *52* (6), 915-1015.

90. Bogart, J. W. C. V.; Gibson, P. E.; Cooper, S. L., Structure-property relationships in polycaprolactone - polyurethanes. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1983**, *21* (1), 65-95.

91. Foks, J.; Janik, H.; Russo, R., Morphology, thermal and mechanical properties of solution-cast polyurethane films. *European Polymer Journal* **1990**, *26* (3), 309-314.



92. Korley, L. T. J.; Pate, B. D.; Thomas, E. L.; Hammond, P. T., Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes. *Polymer* **2006**, *47* (9), 3073-3082.

93. MA, M.; Chawla, K., Mechanical behavior of materials. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ: 1999.

94. Gu, S.; Jana, S., Effects of Polybenzoxazine on Shape Memory Properties of Polyurethanes with Amorphous and Crystalline Soft Segments. *Polymers* **2014**, *6* (4), 1008-1025.

95. Ji, F. L.; Hu, J. L.; Li, T. C.; Wong, Y. W., Morphology and shape memory effect of segmented polyurethanes. Part I: With crystalline reversible phase. *Polymer* **2007**, *48* (17), 5133-5145.

96. Kim, B. K.; Shin, Y. J.; Cho, S. M.; Jeong, H. M., Shape-memory behavior of segmented polyurethanes with an amorphous reversible phase: The effect of block length and content. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, *38* (20), 2652-2657.

97. Li, F.; Zhang, X.; Hou, J.; Xu, M.; Luo, X.; Ma, D.; Kim, B. K., Studies on thermally stimulated shape memory effect of segmented polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64* (8), 1511-1516.

98. Saralegi, A.; Foster, E. J.; Weder, C.; Eceiza, A.; Corcuera, M. A., Thermoplastic shape-memory polyurethanes based on natural oils. *Smart Materials and Structures* **2014**, *23* (2), 025033.