完美的聚合物晶體

蔡蘊明於臺大化學系(2014/02/05)

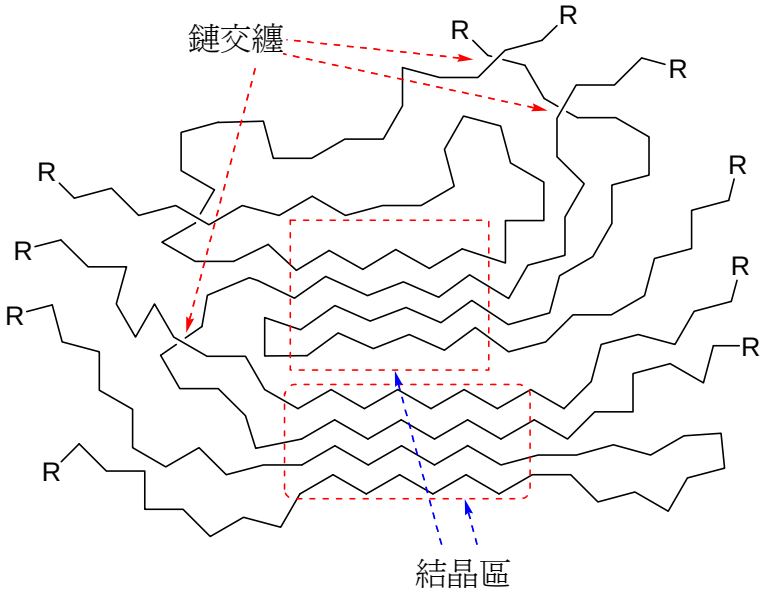
聚合物是人生存必需的一種分子，大家熟知的核酸是由核苷酸單元所組成的聚合物，乃基因的主要結構。蛋白質是由胺基酸的單元所組成的聚合物，扮演生命化學裡重要的催化劑角色。由單醣組成的聚合物，包括澱粉、纖維等，亦是重要的生命化學物質。但是在日常生活中，人工合成的聚合物業已成爲不可或缺的材料，舉凡食、衣、住、行、育、樂、和醫療都必須仰賴具有特定功能的聚合物素材。

要在實驗室製備具有單一分子量的聚合物不是一件容易的事，那需要非常精準的控制。從這個困難來看，生命體系裡面的許多聚合物是具有單一結構的分子，例如許多的蛋白質，以及重要的核酸，因此我們不能不佩服大自然精巧的設計。當然生命體所製造的許多聚合物，也可以是各種不同聚合程度的集合體，例如澱粉或纖維，只能用平均的分子量或分子量範圍來描述。大自然爲何具有如此的多樣性呢？這是因爲各種材料的存在是爲了符合其使用的需求和環境。以心臟爲例，它是由許多蛋白質所組合而成的肌肉，所構成的一個複雜裝置，在人的一生中必須跳動約 25 億次，讓氧氣透過約 144,000 公里路徑輸送到全身各處，有些位置的血管只有頭髮粗細(管徑愈細需要的壓力愈大)，每天運送約 8000 升的血液而甚少出現血管壁的損壞。與大自然的設計，以及製造這些材料的精準度和耐用性來比較，人類科學家的能力還是非常的基礎！

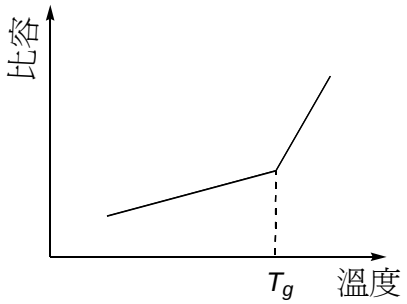
聚合物的物性簡介

由於聚合物是由許多結構單元所組合起來的，它是一種非常巨大的分子。其實在二十世紀的初期，當化學家對分子結構的認識還不是很清楚的時候，許多化學家甚至認爲不可能有所謂的“巨大分子”存在。但隨著化學知識的進展，科學家對聚合物的瞭解愈來愈深，對其物性和化性的控制也愈發精熟。物性是聚合物整體表現出來的物理性質，會影響其實際的運用，但回到根本，要瞭解和掌控物性仍然必須回到分子結構的層次去研究，化性更是如此。聚合物結構中的官能基性質，對於整體的物性和化性影響巨大，官能基掌控了聚合物分子間的作用力，因此不會意外的，會影響聚合物的熱塑性、硬度、張力、是否易碎裂等等物理性質。

在此簡單的介紹一些聚合物的結構與物性之間的關係。從小分子的固態結構來看，它們具有整齊的排列，其特質是具有非常狹窄的熔點範圍。與之相比，聚合物的結構巨大，因此流動性不佳，當溫度降低時，液體分子尚未排列整齊，溫度卻已經低到分子沒有足夠的能量移動到整齊的位置，此時形成的相，類似固體卻非整齊的晶體結構，被稱爲玻璃相，也被稱爲非晶固體(amorphous solid)。但是在此結構中也會有某些局部的區域，已經達成整齊的排列，成爲局部的晶體結構(圖一)。在這種玻璃相的結構中，由於分子沒有排列整齊，因此會有不少空隙，當溫度升高時分子結構中某些地方開始扭動，重新排列，好似一條蛇在一個體積不大的玻璃瓶中的扭動，有些空間會擴大，因此較大的區塊開始能夠移動，一開始時是局部的變化，但是在某一特定溫度，能量累積到其扭動已經變成是全面性的，此一溫度被稱爲玻璃轉換溫度(glass transition temperature)，以 T_g 表示，此溫度可透過一些物理性質的量測而取得，例如量度比容(specific volume)隨溫度的變化(圖二)，因爲膨脹係數的差異，可以觀察到一個轉折點，就是 T_g。



圖一　固態聚合物結構中出現的兩種物理作用的交聯力示意圖；一種是結晶區域的作用力，另一種是鏈交纏的牽制力。(R 代表延伸的碳鏈)



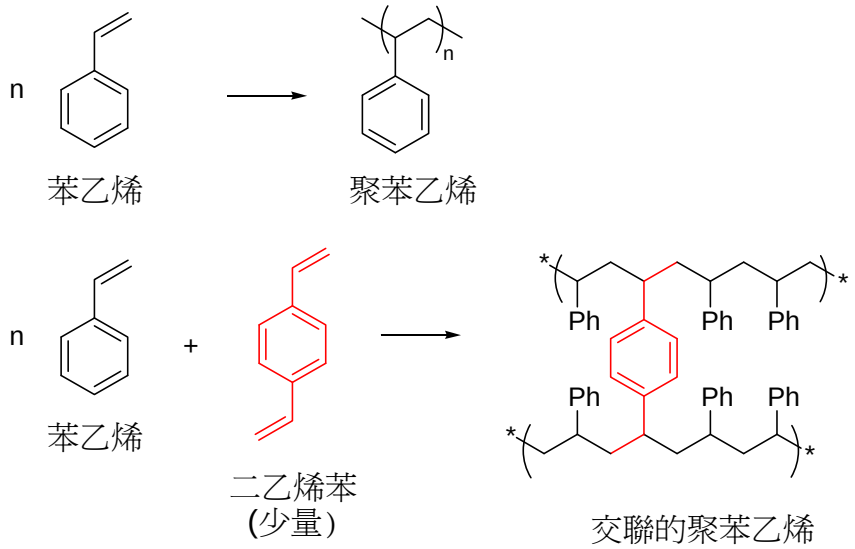
圖二　比容(specific volume)隨溫度的變化，其中兩線段的轉折點就是玻璃轉換溫度 T_g。

當溫度超過 T_g 時，聚合物會變成橡膠態(rubber)而軟化。因爲分子具有愈來愈高的動能，將在某一溫度開始破壞晶體部分的結構，此一溫度被稱爲 T_c (crystalline transition temperature)，此時分子具有足夠的流動性及空間，會突然間排列整齊形成晶體，這是一種放熱的過程(可利用微差掃描熱量儀量測)，接著會觀察到熔點(T_m)。若一聚合物完全以非晶固體存在，將不會觀察到 T_c/T_m；若同時具有晶體結構和非晶結構，稱爲半晶聚合物(semi-crystalline polymers)。基本上聚合物鮮少生成完美的晶體，即使像具有高度晶性的高密度聚乙烯(high density polyethylene; HDPE)，其晶體中也仍具有許多非晶體的缺陷。

聚合物的物性與化學結構的關係

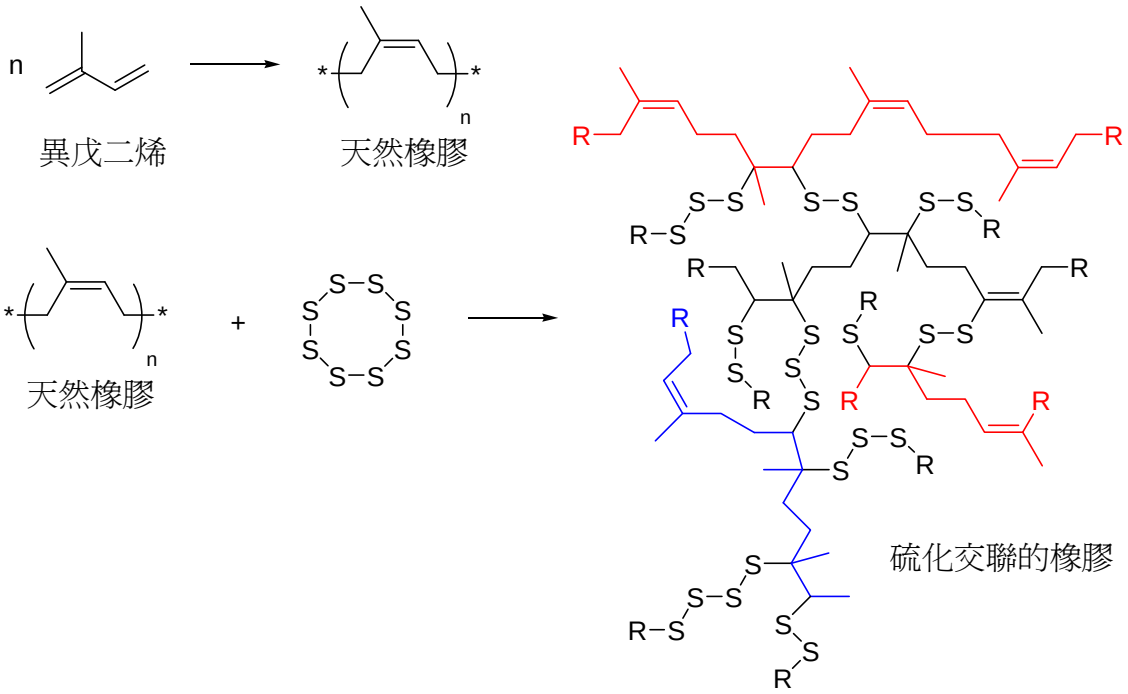
就性質而言，玻璃態的聚合物通常像玻璃般堅硬易碎，因此彈性聚合物(elastomer)通常需在高於 T_g 的溫度運作，最著名的例子就是美國太空梭“挑戰號”的出事，就是因爲一個密封用的`O'形環，因爲溫度過低失去彈性，造成密封效果消失，導致油料洩漏而爆炸。當溫度高於 T_g 時聚合物受到外力時能夠伸張，但外力消失時可復原，好似具有記憶一般，這種復原力主要來自交聯(cross-link)，圖一爲兩種物理作用的交聯力示意圖；一種交聯力源自於結晶區域分子間的強作用力，不易破壞，另一種是鏈交纏的牽制力，通常鏈交纏會出現在聚合物鏈超過 100 個重複單元的聚合物。

交聯亦可透過化學鍵來達成，例如圖三所示的聚苯乙烯，若在合成時加入少許二乙烯苯，因爲二乙烯苯兩端的乙烯基團可參與聚合，就可透過中間的苯基將兩股聚合物鏈交聯。這些交聯就好像在某些地方打了個繩結，讓結構伸張後可以恢復原狀。



圖三　若在合成聚苯乙烯時加入少許二乙烯苯，因爲二乙烯苯兩端的乙烯基團可參與聚合，就可透過中間的苯基將兩股聚合物鏈交聯。(Ph = C_6H_5，代表苯基)

另一個著名的化學交聯例子就是天然橡膠的硫化(vulcanization) (圖四)，天然橡膠黏性高，不易使用，尤其是夏天更易軟化。1839 年在美國麻州的一個橡膠工廠，正在研究如何改進以上缺點的固特異(Goodyear)，一不小心掉了一塊與硫混在一起的橡膠在火爐上，結果橡膠並未軟掉，而是變黑且硬，就此發現了將天然橡膠硫化改質的方法，從化學的角度來看，就是因爲硫加成到雙鍵上，將不同的聚合物鏈交聯，造成硬化的結果，交聯愈多恢復力愈大，彈性會增高，但交聯過多則會過硬。



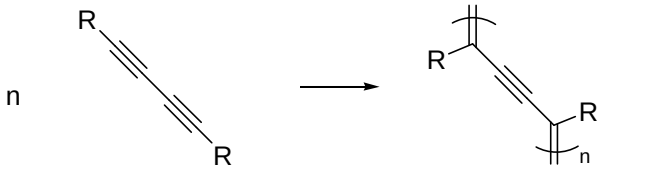
圖四　天然橡膠是由異戊二烯(isoprene)聚合而得，若將天然橡膠加硫加熱處理，則硫可加成至雙鍵，產生交聯。(R 代表延伸的碳骨架)

聚合物的結構與 T_g 的高低息息相關，概略而言，主鏈上的取代基愈大，T_g 愈高，這是因爲扭動不易造成，所以聚乙烯(PE)的 T_g 比聚丙烯(PP)低，因爲聚丙烯多出了甲基的取代。在現實生活中，讀者可能就有經驗，發現 PP 製的塑膠瓶較能耐熱水，PE 製的遇熱易軟化。另外有些被稱爲剛性的基團(stiffening groups)，例如苯基，亦因轉動不易而提升 T_g ，因此聚苯乙烯(polystyrene)的 T_g 約爲 100 ^{o}C，而高密度聚乙烯約爲 –20 ^{o}C，前者的 T_g 顯然因爲苯基的存在而升高。此外對稱性愈高，排列愈緊密，T_g 愈高。極性官能基的多寡，以及交聯的程度，均會影響 T_g。

通常彈性體(elastomer)的聚合物結構特質是不具有剛性基團，不具對稱性，結晶區很少，整體缺乏強的分子間作用力；相對的，纖維(fiber)則剛好反之；塑膠(plastic)則是介於二者之間。另外在性質上，當聚合物加熱無法熔化成液體者，稱爲熱固物(thermoset)，通常這類聚合物分子結構具有高度的化學交聯，以致於尚未到達熔點就已經將一些共價鍵破壞；相對的，加熱可以熔化成液體之聚合物，被稱爲熱塑性塑膠(thermoplastic)。二者雖然皆可回收，但以後者回收較易。

聚丁二炔晶體

雖然具有完美結晶體的聚合物很難獲得，然而從 1969 年開始，Wegner 報告了一系列有趣的工作，他先製備出各種 1,3-丁二炔衍生物(圖五)的晶體，然後直接將晶體用加熱，照射紫外線或 X-射線的方式處理，由於單體已經在晶格裡排列整齊，視取代基 R 的不同，只要單體之間的距離夠近，經過上述處理即可直接得到固體的聚合物，用這個方法得到的聚合物可形成晶體，不過受限於光線的通透率以及其它的副反應，產率不是非常高，得到的晶體仍有缺陷。從此之後，利用這種固態化學的方式，開展了一個新的研究領域，透過所謂的晶體工程(crystal engineering)，刻意的設計一些方法，讓單體在晶體中正確的排列，然後直接聚合，希望創造出具有特殊性質的聚合物。這種倚賴特定方位排列進行的化學反應，也屬於一種拓樸化學反應(topochemical reaction)。



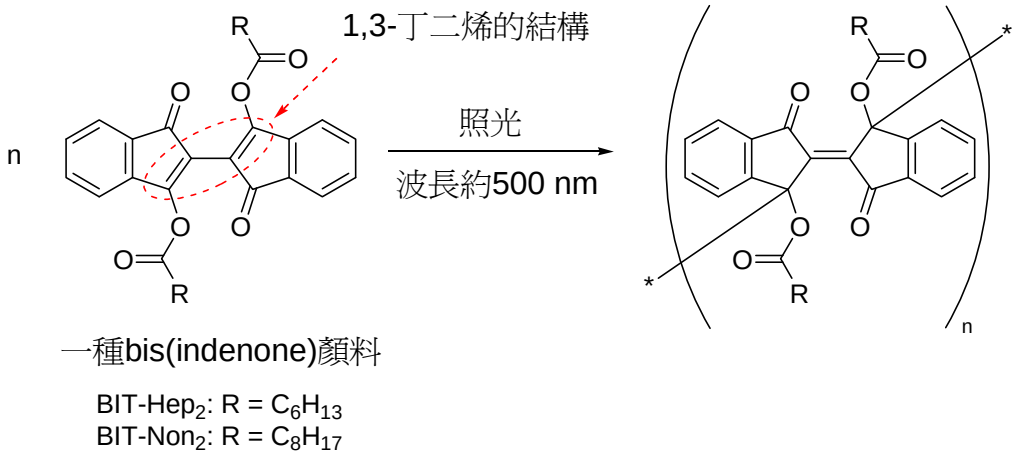
圖五　由 1,3-丁二炔衍生物的單體製備的聚合物結構。(R 爲取代基)

完美的聚合物結晶

在 2014 年元月十七號出版的 Science (參考資料 4)，發表了一篇精彩的工作，由美國加州大學聖巴巴拉分校(UCSB)的 Wudl 所領導的研究小組，透過一種 bis(indenone) dicarboxylate (簡稱 BIT)的單體(圖六)所生成的晶體，經過波長約 500 nm 的可見光照射，即可將此單體聚合，直接生成完美的聚合物結晶，產率爲百分之百。這個光所促發的聚合反應，基本上屬於一種 1,3-丁二烯(1,3-butadiene)的聚合，天然橡膠是將異戊二烯(isoprene)聚合(圖四)，亦屬於這種型態。

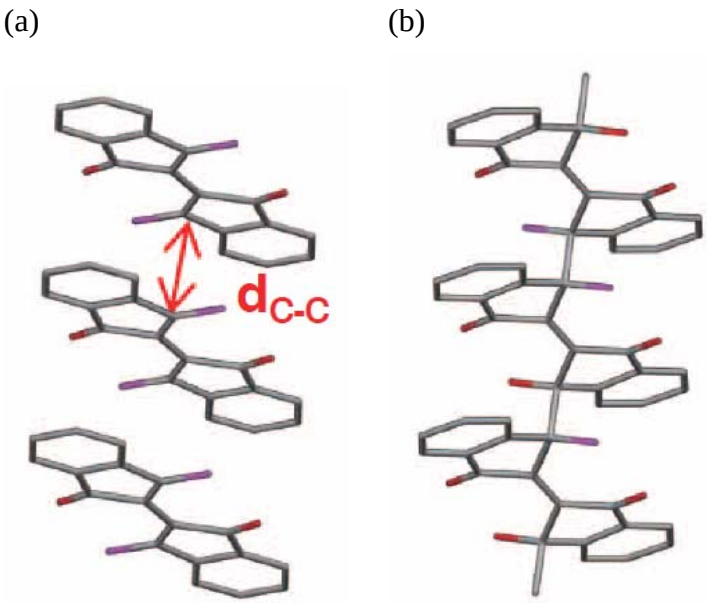
由於其聚合相當完美，聚合物的長度基本上決定於晶體的大小，根據他們的數據，在晶體裡，長度爲 5 毫米的聚合物，含有約 10^7 個單體。這代表的意義是，只要能控制晶體生長的大小，就能夠控制得到的聚

合物長度，而且是非常均一的長度。這種成就，在過去是很難想像的！



圖六　將 bis(indenone) dicarboxylate(BIT)的單體結晶，以波長約 500 nm 的可見光照射即可得到 100%產率的透明聚合物晶體。

BIT 單體可用作顏料，是橘紅色的，一旦生成聚合物是黃色透明的。聚合反應如此的完美，主要是由於單體聚合的速度極快，而且生成的聚合物不會吸收波長介於 450~550 nm 的可見光，因此沒有其它的光化學副反應發生。不過是否能成功的聚合，與單體結構中的 R 取代基有關，當 R 是沒有分枝的長鏈，如 BIT-Hep_2 以及 BIT-Non_2 時，聚合才會成功，以圖七(a)所示的 BIT-Hep_2 單體的晶體結構爲例，會生成鍵結的兩個碳之間的距離($d_{C\text{-}C}$)爲 0.3228 nm，在圖七(b)所示的聚合物中新生成的鍵長則爲 0.1590 nm。作者們認爲 $d_{C\text{-}C}$ 必須約爲 0.32~0.33 nm，才能成功產生高產率的聚合物晶體。單體結構中長鏈而無分枝的 R 所造成的自組裝(self-assembly)效應，可以讓單體在晶體中適當的堆砌，擁有剛好的 $d_{C\text{-}C}$，是 BIT-Hep_2 以及 BIT-Non_2 易於直接聚合的重要因素。



圖七　(a) BIT-Hep_2 單體的晶體結構(圖取自參考資料 4)，爲清晰呈現，R 並未顯示，$d_{C\text{-}C}$ 是會生成鍵結的兩個碳之間的距離；(b) 是生成聚合物後的晶體結構。

更精彩的，是當作者們將一個很濃的 BIT-Hep_2 之甲苯溶液(~350 mg/mL)加熱至 50 ^{o}C (以確保溶解)，然後照光六小時，可得到聚合物 PBIT-Hep_2 的粉末狀晶體，產率約 60%。這些晶體放大來看，是口徑約 1~10

μm 的纖維。利用類似的方法，亦可得到聚合物的晶體薄膜。在溶液中能做出這樣的成果真令人驚訝，這可能是由於在這很濃的溶液中，分子已經有機會形成聚集，接著迅速的聚合，生成的微小晶種又成爲單體附著的平台，繼續聚合，不斷重複此過程而形成較大的晶體。能在溶液中製造聚合物的晶體或生成薄膜晶體，從實際運用的層面來看是非常有用的。

當 PBIT-Hep_2 的聚合物晶體加熱至 195 ^oC，其顏色會回到橙紅，結構分析顯示又回到了原先的單體結晶，代表此一反應加熱至此溫度，可逆向返回，重新照光又可變回聚合物。利用兩種不同的方法，將兩種結構進行可逆轉換，相信具有很好的利用價值。附帶一提，二者結構不同，溶解度迥異，此聚合物在各種溶劑的溶解度很差，這些不同的性質有利其運用。

近年來石墨烯(graphene)的研究乃是顯學，它可以透過膠帶進行物理剝離的方式而得。本篇論文的作者們，也利用類似的方法，剝離出單股或多股的聚合物，若非他們合成的聚合物晶體是那麼完美，加上分子間(股與股之間)的作用力很弱，否則是無法做到的！此外雖然此聚合物股與股之間的作用力很弱，但是沿著每股的軸向，它是很強韌的；這與石墨很像，因爲其中層與層之間的作用力也是很薄弱的。當此聚合物沿著鏈的方向受力過大時，會像繩子一般斷裂。一種可能的運用，就是製成複合材料，一旦某些位置受力而斷裂，因爲顏色會變化，因此可以發現問題的所在，透過照光就可以修復。

總結

本篇論文呈現的系統，給了我們許多的驚奇。這種聚合物晶體的眾多性質，仍待研究，讓我們拭目以待吧。例如從 PBIT-Hep_2 的聚合物晶體的資訊來看，接近的一對苯環之間的距離爲 0.3229 nm，相當的接近，筆者就很有興趣想知道此單股的聚合物，是否能透過苯環的堆疊而導電，導電能力又如何。

化學的發展只受限於我們的想像力，石墨烯被視爲是一種二維的材料，這篇 Science 論文的作者們，已經敲開了一維材料的大門！

參考資料

1. Carraher, C. E., Jr. *Introduction to POLYMER CHEMISTRY*, 2nd Ed.; CRC Press, 2010.
2. Bloor, D.; Chance, R. R., Eds. *Polydiacetylenes*; Martinus Nijhoff Publishers, 1985.
3. Wegner, G.. *Z. Naturforschung* **1969**, *248*, 824.
4. Dou, L.; Zheng, Y.; Shen, X.; Wu, G.; Fields, K.; Hsu, W.-C.; Zhou, H.; Yang, Y.; Wudl, F. *Science* **2014**, *343*, 272.
5. Goroff, N. S. *Science* **2014**, *343*, 258.