



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I721476 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：108123147

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(51)Int. Cl. : C08F220/14 (2006.01)

C08F220/18 (2006.01)

C08F220/32 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

(71)申請人：國立中興大學(中華民國) NATIONAL CHUNGHSING UNIVERSITY (TW)

臺中市南區興大路 145 號

(72)發明人：黃智峯 HUANG, CHIH FENG (TW)；黃揚凱 HUANG, YANG KAI (TW)

(74)代理人：李世章；秦建譜

(56)參考文獻：

CN 1344298A

CN 1914245A

CN 102099382A

Francisco Catalão, Joana R. Góis, A. S. M. Trino, Arménio C. Serra, Jorge F. J. Coelho, "Facile synthesis of well-controlled poly (glycidyl methacrylate) and its block copolymers via SARA ATRP at room temperature" , Polymer Chemistry, 6(10), 2015, page 1875-1882.

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：29 共 53 頁

(54)名稱

可塑性熱固型樹脂及其製備方法

(57)摘要

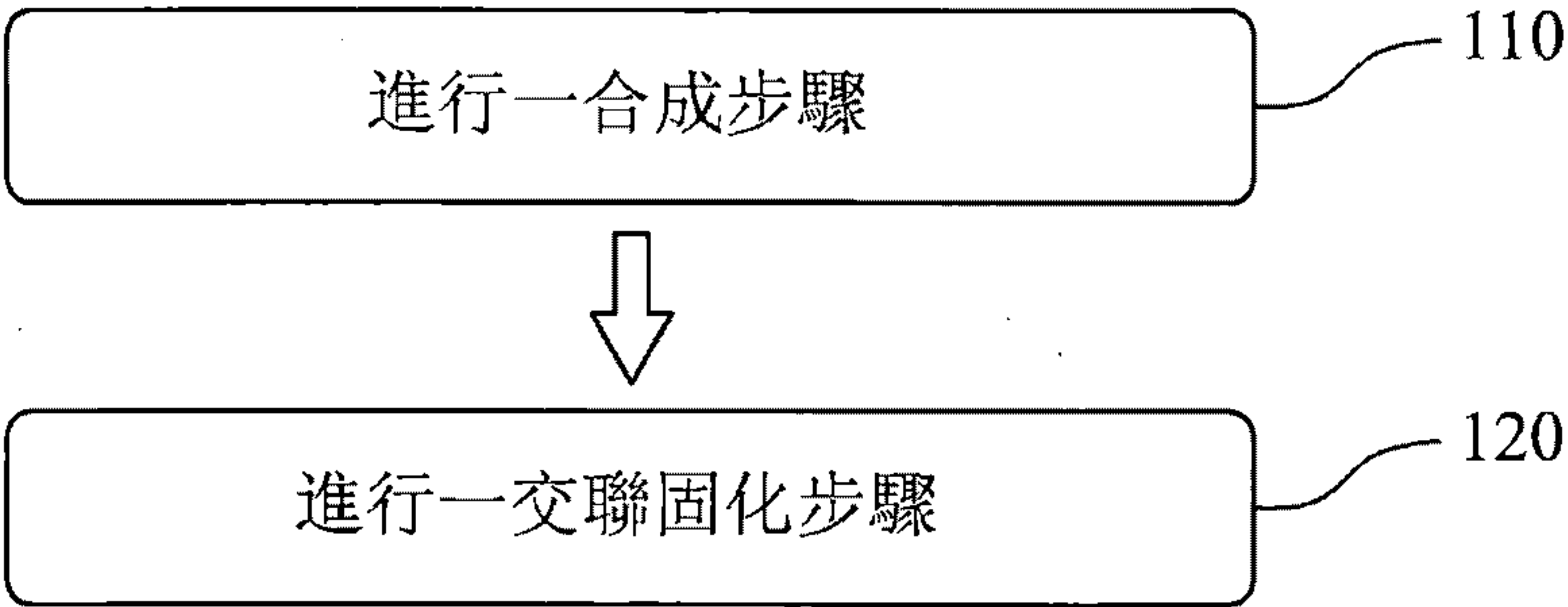
本發明提供一種可塑性熱固型樹脂的製備方法，其包含進行一合成步驟以及進行一交聯固化步驟。合成步驟係將一甲基丙烯酸酯系單體與甲基丙烯酸縮水甘油酯經由一聚合方法合成，以獲得一共聚物。交聯固化步驟係將共聚物與一雙官能交聯劑在一酯交換催化劑的催化下反應，以獲得可塑性熱固型樹脂。藉此，本發明之可塑性熱固型樹脂比一般熱固型樹脂具有較強的應力以及較大的應變，且具有良好的耐熱性、可塑性以及修復性。

The present disclosure provides a method for vitrimer. The method includes following step: performing a synthesizing step and performing a cross-linking curing step. The synthesizing step is for synthesizing the monomethacrylate monomer and glycidyl methacrylate by a polymerization method to obtain a copolymer. The cross-linking curing step is for the copolymer reacting with a bifunctional crosslinking agent under the catalysis of a transesterification catalyst to obtain a vitrimer. Accordingly, the vitrimer of the present disclosure has stronger stress and greater strain than the general thermosetting resin, and has good heat resistance, plasticity and repairability.

指定代表圖：

符號簡單說明：
100 . . . 可塑性熱固
型樹脂的製備方法
110、120 . . . 步驟

100



第 1 圖

I721476

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 可塑性熱固型樹脂及其製備方法**【英文發明名稱】** VITRIMER AND PREPARATION METHOD THEREOF**【中文】**

本發明提供一種可塑性熱固型樹脂的製備方法，其包含進行一合成步驟以及進行一交聯固化步驟。合成步驟係將一甲基丙烯酸酯系單體與甲基丙烯酸縮水甘油酯經由一聚合方法合成，以獲得一共聚物。交聯固化步驟係將共聚物與一雙官能交聯劑在一酯交換催化劑的催化下反應，以獲得可塑性熱固型樹脂。藉此，本發明之可塑性熱固型樹脂比一般熱固型樹脂具有較強的應力以及較大的應變，且具有良好的耐熱性、可塑性以及修復性。

【英文】

The present disclosure provides a method for vitrimer. The method includes following step: performing a synthesizing step and performing a cross-linking curing step. The synthesizing step is for synthesizing the monomethacrylate monomer and glycidyl methacrylate by a polymerization method to obtain a copolymer. The cross-linking curing step is for the copolymer reacting with a bifunctional crosslinking agent under the catalysis of a

transesterification catalyst to obtain a vitrimer. Accordingly, the vitrimer of the present disclosure has stronger stress and greater strain than the general thermosetting resin, and has good heat resistance, plasticity and repairability.

【指定代表圖】 第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

100：可塑性熱固型樹脂的製備方法

110、120：步驟

【發明說明書】

【中文發明名稱】 可塑性熱固型樹脂及其製備方法

【英文發明名稱】 VITRIMER AND PREPARATION METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種可塑性熱固型樹脂及其製備方法，特別是關於一種聚甲基丙烯酸酯系之可塑性熱固型樹脂及其製備方法。

【先前技術】

【0002】 聚甲基丙烯酸酯系樹脂是日常中被廣泛使用的熱塑性樹脂之一，其優點包括可塑性、尺寸穩定性等。然而，聚甲基丙烯酸酯系樹脂具有一些缺點，包括低耐化性、低耐熱性、低機械性質等。

【0003】 為了解決上述缺點，一般會於聚甲基丙烯酸酯系樹脂中加入交聯劑使其固化形成熱固性樹脂，以提升其耐化性、耐熱性以及機械性質，但此方法會使聚甲基丙烯酸酯系樹脂失去原本的可塑性。

【0004】 有鑑於此，如何在改善聚甲基丙烯酸酯系樹脂的耐化性、耐熱性以及機械性質的情況下，還能保有聚甲基丙烯酸酯系樹脂本身的可塑性，遂成為相關業者努力的目標。

【發明內容】

【0005】 本發明之一目的是在於提供一種可塑性熱固型樹脂的製備方法，利用甲基丙烯酸酯系單體與甲基丙烯酸縮水甘油脂進行共聚，再使用交聯劑以及酯交換催化劑，使共聚物固化交聯形成具有共價適應網路(CANs)的可塑性熱固型樹脂。

【0006】 本發明之另一目的在於提供一種可塑性熱固型樹脂，其具有較強的應力及較大的應變，以及良好的耐化性及耐熱性，且在高溫下亦可達到原本的可塑性及修復性。

【0007】 本發明之一實施方式係在於提供一種可塑性熱固型樹脂的製備方法，其包含進行一合成步驟以及進行一交聯固化步驟。其中，前述合成步驟係將一甲基丙烯酸酯系單體與甲基丙烯酸縮水甘油脂經由一聚合方法合成，以獲得一共聚物。前述交聯固化步驟係將共聚物與一雙官能交聯劑在一酯交換催化劑的催化下反應，以獲得可塑性熱固型樹脂。

【0008】 依據前述實施方式之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中所述甲基丙烯酸酯系單體可為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯。

【0009】 依據前述實施方式之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中所述聚合方法可為自由基聚合法(FRP)或輔助激活與還原原子轉移自由基聚合法(SARA ATRP)。

【0010】 依據前述實施方式之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中所述共聚物可為無規共聚物，其係由自由基聚合法或輔助激活與還原原子轉移自由基聚合法共聚而得。

【0011】 依據前述實施方式之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中所述共聚物可為梯度共聚物，其係由輔助激活與還原原子轉移自由基聚合法共聚而得。

【0012】 依據前述實施方式之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中所述甲基丙烯酸縮水甘油酯於共聚物中的含量小於25 mol%。

【0013】 依據前述實施方式之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中所述雙官能交聯劑可為己二酸或二胺。

【0014】 依據前述實施方式之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中所述合成步驟可更包含添加一起始劑，其中起始劑可為偶氮二異丁腈(AIBN)或2-溴異丁酸乙酯(EBiB)。

【0015】 本發明之另一實施方式係在於提供一種可塑性熱固型樹脂，所述可塑性熱固型樹脂為由前述製備方法製備而得。

【0016】 依據前述實施方式之可塑性熱固型樹脂，其中所述可塑性熱固型樹脂的應力可為18 MPa至70 MPa。

【0017】 藉此，本發明利用自由基聚合法或輔助激活與還原原子轉移自由基聚合法將甲基丙烯酸酯系單體與甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚成無規共聚物或梯度共聚物，再將共聚物、交聯劑與酯交換催化劑製備成具有共價適應網路(CANs)的可塑性熱固型樹脂，使本發明之可塑性熱固型樹脂不僅具有耐化性、耐熱性以及高機械性質，其在高溫下亦可藉由動態共價交換反應(dynamic covalent change

reaction)使得網路內的共價鍵進行交換而達到樹脂的可塑性及修復性。

【圖式簡單說明】

【0018】 為讓本發明之上述和其他目的、特徵、優點與實施例能更明顯易懂，所附圖式之說明如下：

第1圖係繪示依照本發明之一實施方式之一種可塑性熱固型樹脂的製備方法的步驟流程圖；

第2圖係繪示合成例1至合成例5的 ^1H -NMR光譜圖；

第3圖係繪示合成例7至合成例8的 ^1H -NMR光譜圖；

第4圖係繪示合成例10至合成例11的 ^1H -NMR光譜圖；

第5A圖係繪示MMA與GMA合成之 $^{\text{ATR}}\text{P}$ RCP之 $\ln(M_0/M)$ 與時間的關係圖；

第5B圖係繪示MMA與GMA合成之 $^{\text{ATR}}\text{P}$ RCP之分子量分布與轉化率的關係圖；

第5C圖係繪示MMA與GMA合成之 $^{\text{ATR}}\text{P}$ RCP之分子量與轉化率的關係圖；

第5D圖係繪示MMA與GMA合成之 $^{\text{ATR}}\text{P}$ RCP之分子量隨時間分布圖；

第6A圖係繪示EMA與GMA合成之 $^{\text{ATR}}\text{P}$ RCP之 $\ln(M_0/M)$ 與時間的關係圖；

第6B圖係繪示EMA與GMA合成之 $^{\text{ATR}}\text{P}$ RCP之分子量隨時間分布圖；

第7A圖係繪示BMA與GMA合成之 $^{\text{ATR}}\text{P}$ RCP之

$\ln(M_0/M)$ 與時間的關係圖；

第7B圖係繪示BMA與GMA合成之^{ATR}P RCP之分子量隨時間分布圖；

第8圖係繪示合成例12至合成例14的¹H-NMR光譜圖；

第9圖係繪示合成例15至合成例16的¹H-NMR光譜圖；

第10圖係繪示合成例17至合成例18的¹H-NMR光譜圖；

第11A圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATR}P GCP之 $\ln(M_0/M)$ 與時間的關係圖；

第11B圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATR}P GCP之分子量分布與轉化率的關係圖；

第11C圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATR}P GCP之分子量與轉化率的關係圖；

第11D圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATR}P GCP之分子量隨時間分布圖；

第12圖係繪示^{ATR}P GCP中的PGMA與高分子鏈長的關係圖；

第13圖係繪示合成例19至合成例20的¹H-NMR光譜圖；

第14圖係繪示固化前與固化後之可塑性熱固型樹脂的FTIR圖；

第15圖係繪示比較例1、實施例1至實施例4的應力應變圖；

第16圖係繪示實施例9至實施例11的應力應變圖；

第17圖係繪示實施例16至實施例17的應力應變圖；

第18圖係繪示實施例5至實施例6的應力應變圖；

第19圖係繪示實施例12至實施例13的應力應變圖；

第20圖係繪示實施例7至實施例8的應力應變圖；

第21圖係繪示實施例14至實施例15的應力應變圖；

第22圖係繪示比較例1、實施例1至實施例4的DSC分析圖；

第23圖係繪示實施例9至實施例11的DSC分析圖；

第24圖係繪示實施例16至實施例17的DSC分析圖；

第25圖係繪示比較例1、實施例1至實施例4的TGA分析圖；

第26圖係繪示實施例9至實施例11的TGA分析圖；

第27圖係繪示實施例16至實施例17的TGA分析圖；

第28圖係繪示可塑性熱固型樹脂的酯交換反應示意圖；

第29A圖係繪示可塑性熱固型樹脂的可塑性示意圖；以及

第29B圖係繪示可塑性熱固型樹脂斷裂經修復後之拉力測試圖。

【實施方式】

【0019】 下述將更詳細討論本發明各實施方式。然而，此實施方式可為各種發明概念的應用，可被具體實行在各種不同的特定範圍內。特定的實施方式是僅以說明為目的，且不受限於揭露的範圍。

<可塑性熱固型樹脂的製備方法>

【0020】 請參考第1圖，其係繪示本發明之一實施方式之一種可塑性熱固型樹脂的製備方法100的步驟流程圖。第1圖中，可塑性熱固型樹脂的製備方法100包含步驟110以及步驟120。

【0021】 步驟110為進行一合成步驟，其係將一甲基丙烯酸酯系單體與甲基丙烯酸縮水甘油酯經由一聚合方法合成，以獲得一共聚物，其中本發明之甲基丙烯酸酯系單體可為但不限於甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate, MMA)、甲基丙烯酸乙酯(ethyl methacrylate, EMA)或甲基丙烯酸丁酯(butyl methacrylate, BMA)，另外，甲基丙烯酸縮水甘油酯(glycidyl methacrylate, GMA)於共聚物中的含量小於25 mol%，其目的在於可保有可塑性熱固型樹脂的高透光率。

【0022】 詳細的說，聚合方法可為自由基聚合法(以下簡稱FRP)或輔助激活與還原原子轉移自由基聚合法(以下簡稱SARA ATRP)，其中FRP與SARA ATRP的差別在於，FRP係利用熱裂解產生自由基，而SARA ATRP則是利用金屬催化來產生自由基，其中FRP與SARA ATRP相似處為可聚合的單體種類多且反應條件溫和，然而，FRP因反應速率快而無法控制分子量及分布，相反地，SARA ATRP則可控制分子量及分布，能夠聚合出不同型態的聚合物。關於FRP與SARA ATRP的反應機制為本領域所熟知，在此不另贅述。

【0023】 步驟110可更包含添加一起始劑，詳細的說，FRP與SARA ATRP係由一活性成分作為起始反應，活性成分可由起始劑分解而得，而反應中常用之起始劑可為但不限於過氧化物、偶氮化合物、氧化還原起始劑或光起始劑，不同起始劑對各種聚合物的分配並無影響，但對反應速率有所差異。本發明所使用之起始劑可為偶氮二異丁腈(Azobisisobutyronitrile, AIBN)或2-溴異丁酸乙酯(2-Bromoisobutyric acid ethyl ester, EBiB)，其中偶氮二異丁腈具有對溫度敏感之特性，適合用於FRP，而SARA ATRP則必須使用一端帶有鹵素原子結構作為起始劑，並且與含有相同鹵素原子之過渡金屬作為催化劑，使金屬氧化後產生活性基，因此所使用之起始劑為2-溴異丁酸乙酯，但本發明之FRP以及SARA ATRP所使用之起始劑不以上述揭示內容為限。

【0024】 本發明之共聚物可為無規共聚物(random copolymer)，其可由FRP或SARA ATRP共聚而得，無規共聚物係指兩種單體在主鏈上呈隨機分布，且沒有一種單體可在主鏈上形成較長的鏈段。另外，本發明之共聚物亦可為梯度共聚物(gradient copolymer)，其係由SARA ATRP共聚而得，梯度共聚物係指單體由主鏈的一端到另一端依梯度變化的共聚物。因此，本發明之共聚物種類可分為三種，分別為FRP聚合之無規共聚物(以下簡稱^{FRP}RCP)，SARA ATRP聚合之無規共聚物(以下簡稱^{ATRP}RCP)以及SARA ATRP聚合之梯度共聚物(以下簡稱^{ATRP}GCP)。

【0025】 步驟120為進行一交聯固化步驟，其係將所述共聚物與一雙官能交聯劑在一酯交換催化劑的催化下反應，以獲得可塑性熱固型樹脂，其中本發明之雙官能交聯劑可為己二酸或二胺。詳細的說，步驟120係利用共聚物中的甲基丙烯酸縮水甘油酯作為交聯點，再使用雙官能交聯劑以及酯交換催化劑，使共聚物固化交聯形成具有可逆交換鏈結的網路結構，因為交聯網路的關係，可使材料本身具有良好的耐熱性以及機械性質。

<可塑性熱固型樹脂>

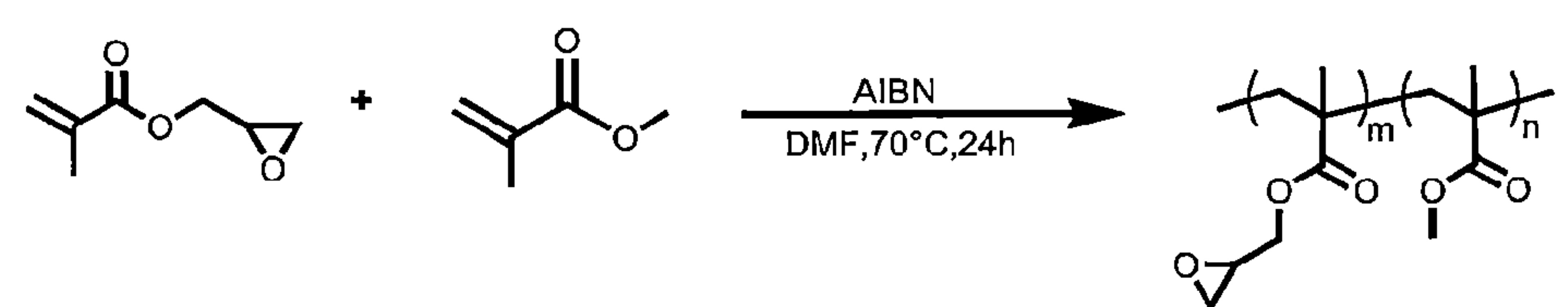
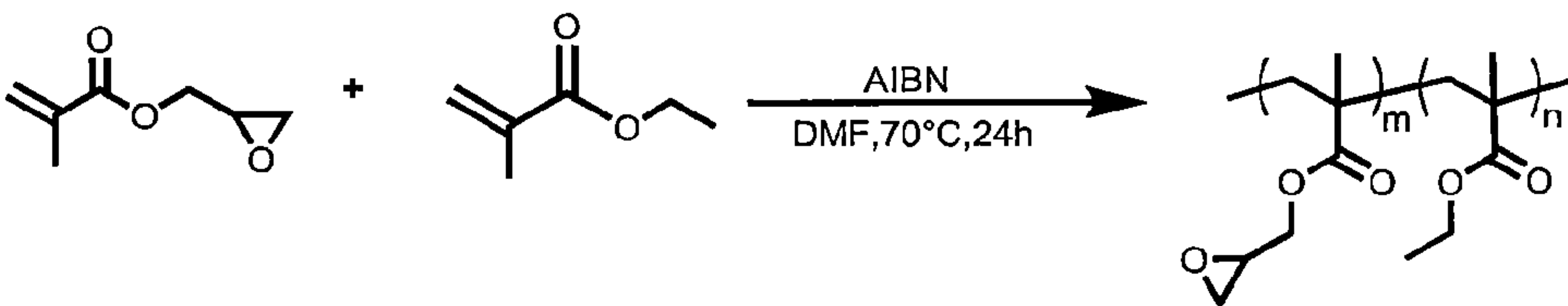
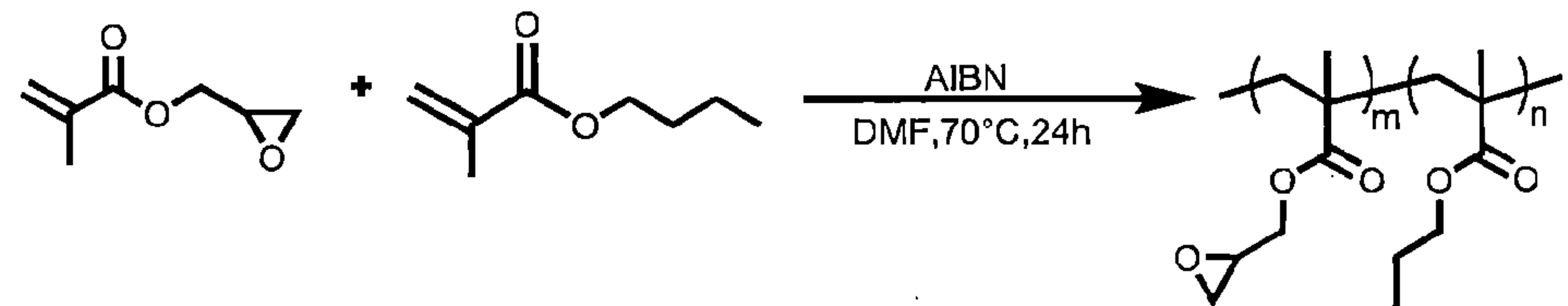
【0026】 本發明進一步提供一種由前述製備方法製備而成之可塑性熱固型樹脂，其與純聚甲基丙烯酸酯樹脂相比，具有較強的應力及較大的應變，其中本發明之可塑性熱固型樹脂的應力可為18 MPa至70 MPa。另外，本發明之可塑性熱固型樹脂亦具有良好的耐化性以及耐熱性，且於高溫下，可藉由動態共價交換反應(Dynamic Covalent Change Reaction)使得交聯網路內的共價鍵進行酯交換反應而達到樹脂的可塑性及修復性。

<合成例>

1. FRP合成之無規共聚物

【0027】 本發明之合成例1至合成例11為利用FRP所合成之無規共聚物(^{FRP}RCP)，其合成方法係將甲基丙烯酸酯系單體、甲基丙烯酸縮水甘油酯(GMA)、偶氮二異丁腈

(AIBN)以及二甲基甲醯胺(DMF)依序加入單頸圓底燒瓶中，接著將長針放入溶液中以氮氣置換20分鐘，置換結束後將反應器放入70°C油鍋反應24小時。反應結束後，利用甲醇再沉澱，接著將沉澱物收集，再以40°C真空烘箱除去殘留的溶劑，所得產物為白色固體。其中合成例1至合成例5的甲基丙烯酸酯系單體為甲基丙烯酸甲酯(MMA)，合成例6至合成例8的甲基丙烯酸酯系單體為甲基丙烯酸乙酯(EMA)，合成例9至合成例11的甲基丙烯酸酯系單體為甲基丙烯酸丁酯(BMA)，且合成例1至合成例11的反應方程式如下表一所示。

表一、合成例1至合成例11的反應方程式	
合成例1 至 合成例5	
合成例6 至 合成例8	
合成例9 至 合成例11	

【0028】 上述合成例1至合成例11之進料比如下表二所示。

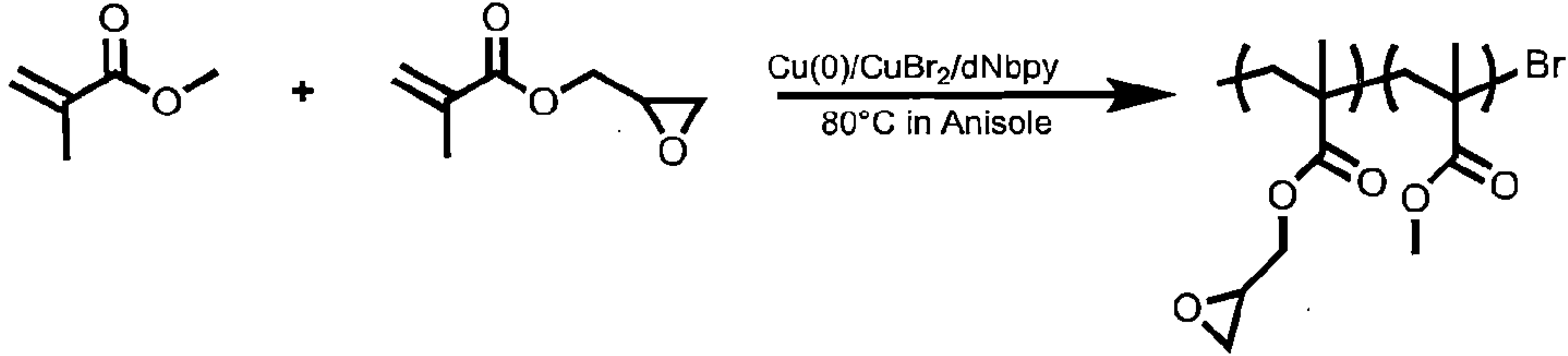
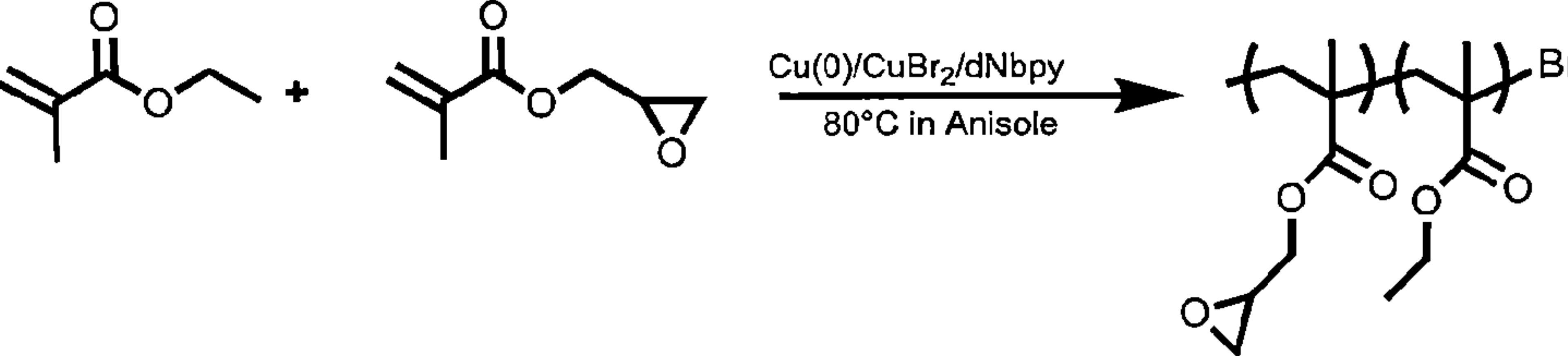
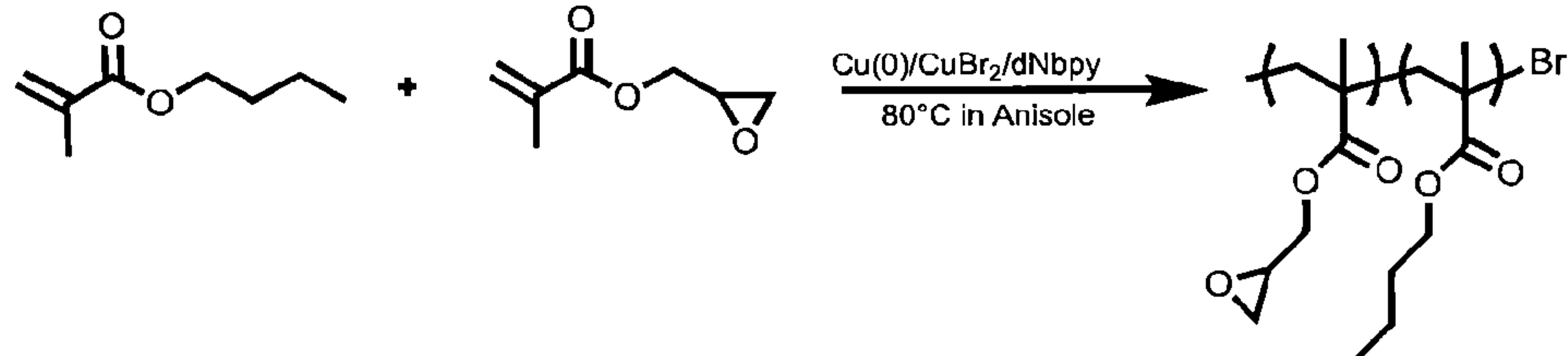
表二、合成例1至合成例11之進料比				
	GMA mol%	MMA	GMA	AIBN
合成例1	0 mol%	100	0	0.01
合成例2	3 mol%	97	3	0.01

合成例3	9 mol%	91	9	0.01
合成例4	12 mol%	88	12	0.01
合成例5	20 mol%	80	20	0.01
	GMA mol%	EMA	GMA	AIBN
合成例6	0 mol%	100	0	0.01
合成例7	9 mol%	91	9	0.01
合成例8	20 mol%	80	20	0.01
	GMA mol%	BMA	GMA	AIBN
合成例9	0 mol%	100	0	0.01
合成例10	9 mol%	91	9	0.01
合成例11	20 mol%	80	20	0.01

2. SARA ATRP合成之無規共聚物

【0029】 本發明之合成例12至合成例18為利用SARA ATRP所合成之無規共聚物(^{ATRP}RCP)，其合成方法係將甲基丙烯酸酯系單體、甲基丙烯酸縮水甘油酯(GMA)、2-溴異丁酸乙酯(EBiB)、配體dNbpy、Cu⁰、CuBr₂以及作為內標準品的苯甲醚依序加入舒倫克瓶中，冷凍解凍泵循環法數次，直到無氣泡冒出後氮氣回壓，放入80°C油鍋反應，並分別在適當時間取樣，以氣相層析儀來量測單體之轉化率，而分子量係由GPC量測，可了解聚合動力學是否依然符合活性可控聚合。反應完成後，將聚合物以四氫呋喃稀釋，並以中性氧化鋁去除銅觸媒，利用甲醇再沉澱，接著將沉澱物收集，再以40°C真空烘箱除去殘留的溶劑，所得之產物為白色固體。其中合成例12至合成例14的甲基丙烯酸酯系單體為甲基丙烯酸甲酯(MMA)，合成例15至合成例16的甲基丙烯酸酯系單體為甲基丙烯酸乙酯(EMA)，合成例17至合

成例18的甲基丙烯酸酯系單體為甲基丙烯酸丁酯(BMA)，
且合成例12至合成例18的反應方程式如下表三所示。

表三、合成例12至合成例18的反應方程式	
合成例12 至 合成例14	
合成例15 至 合成例16	
合成例17 至 合成例18	

【0030】 上述合成例12至合成例18之進料比如下表四
所示。

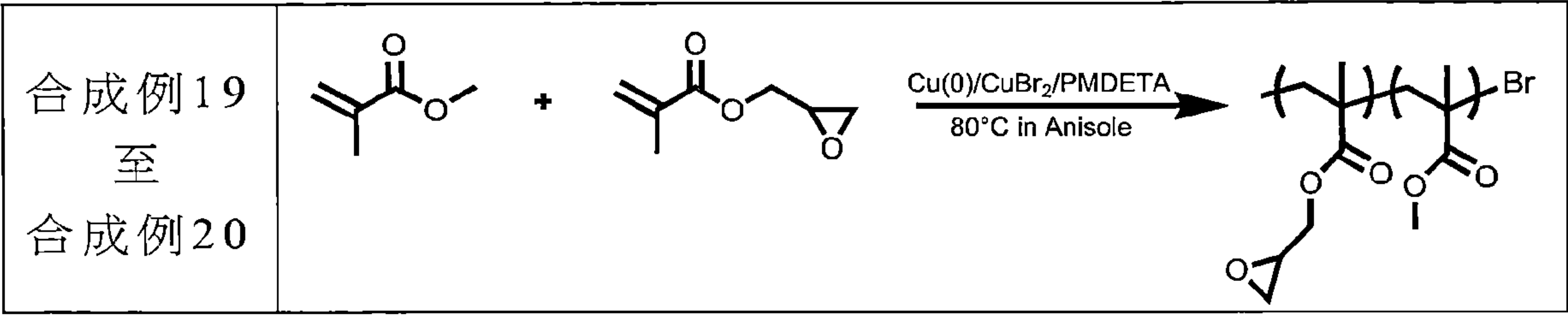
表四、合成例12至合成例18之進料比					
	GMA mol%	MMA	GMA	EBiB	dNbpy/ Cu(II)/Cu(0)
合成例12	9 mol%	91	9	1	1/0.4/0.6
合成例13	12 mol%	88	12	1	1/0.4/0.6
合成例14	20 mol%	80	20	1	1/0.4/0.6
	GMA mol%	EMA	GMA	EBiB	dNbpy/ Cu(II)/Cu(0)
合成例15	9 mol%	91	9	1	1/0.4/0.6
合成例16	20 mol%	80	20	1	1/0.4/0.6
	GMA mol%	BMA	GMA	EBiB	dNbpy/ Cu(II)/Cu(0)

合成例17	9 mol%	91	9	1	1/0.4/0.6
合成例18	20 mol%	80	20	1	1/0.4/0.6

3. SARA ATRP合成之梯度共聚物

【0031】 本發明之合成例19至合成例20為利用SARA ATRP所合成之梯度共聚物(^{ATRP}GCP)，其合成方法係將20 mmol的甲基丙烯酸酯系單體、0.1 mmol的2-溴異丁酸乙酯(EBiB)、0.3 mmol的配體PMDETA、0.16 mmol的Cu⁰、0.04 mmol的CuBr₂以及作為內標準品的苯甲醚依序加入雙頸圓底燒瓶中，冷凍解凍泵循環法數次，直到無氣泡冒出後氮氣回壓，並放置80°C油鍋上方。接著將10 mmol的甲基丙烯酸縮水甘油酯(GMA)加入舒倫克瓶中，冷凍解凍泵循環法數次，直到無氣泡冒出，以長針吸取甲基丙烯酸縮水甘油酯架於進料器上。當把雙頸圓底燒瓶放入80°C油鍋反應時，將甲基丙烯酸縮水甘油酯以0.5 mL/hr或1 mL/hr的速度開始進料，並分別在適當時間取樣，以氣相層析儀來量測單體之轉化率，而分子量係由GPC量測，可了解聚合動力學是否依然符合活性可控聚合。反應完成後，將聚合物以四氫呋喃稀釋，並以中性氧化鋁去除銅觸媒，利用甲醇再沉澱，接著將沉澱物收集，再以40°C真空烘箱除去殘留的溶劑，所得之產物為白色固體。其中合成例19至合成例20的甲基丙烯酸酯系單體為甲基丙烯酸甲酯(MMA)，且反應方程式如下表五所示。

表五、合成例19至合成例20的反應方程式



【0032】 上述合成例19至合成例20之進料速率與進料比如下表六所示。

表六、合成例19至合成例20之進料速率與進料比						
	進料速率 (mL/hr)	GMA mol%	MMA	GMA	EBiB	dNbpy/ Cu(II)/Cu(0)
合成例19	0.5	33 mol%	302	148	1	1/0.4/0.6
合成例20	1	33 mol%	302	148	1	1/0.4/0.6

<實施例/比較例>

【0033】 本發明之實施例1至實施例17以及比較例1係利用上述各合成例所製備而得之可塑性熱固型樹脂，其製備方法係將上述合成例、己二酸交聯劑與Zn(acac)₂酯交換催化劑加入樣品瓶中以四氫呋(THF)溶解，配成固含量為25%的溶液。之後，均勻塗布在鐵氟龍紙中並放置於室溫24小時，再以80°C、100°C以及120°C分別熱壓30分鐘進行預熱，接著於真空烘箱以150°C、180°C分別加熱60分鐘完成固化，結束後待冷卻取出。關於實施例1至實施例17以及比較例1所使用之合成例以及合成例、己二酸、Zn(acac)₂的添加量皆列於表七。

表七				
		添加量 (g)		
		合成例	己二酸	Zn(acac) ₂
比較例1	合成例1	1	0	0

實施例1	合成例2	1	0.03	0.021
實施例2	合成例3	1	0.07	0.0504
實施例3	合成例4	1	0.09	0.0648
實施例4	合成例5	1	0.14	0.102
實施例5	合成例7	1	0.07	0.0504
實施例6	合成例8	1	0.116	0.11
實施例7	合成例10	1	0.041	0.03
實施例8	合成例11	1	0.098	0.07
實施例9	合成例12	1	0.07	0.0504
實施例10	合成例13	1	0.09	0.0648
實施例11	合成例14	1	0.14	0.102
實施例12	合成例15	1	0.07	0.0504
實施例13	合成例16	1	0.116	0.11
實施例14	合成例17	1	0.041	0.03
實施例15	合成例18	1	0.098	0.07
實施例16	合成例19	1	0.09	0.0648
實施例17	合成例20	1	0.14	0.102

<無規共聚物之鑑定>

【0034】 請參閱第2圖、第3圖以及第4圖，其中第2圖係繪示合成例1至合成例5的¹H-NMR光譜圖，第3圖係繪示合成例7至合成例8的¹H-NMR光譜圖，第4圖係繪示合成例10至合成例11的¹H-NMR光譜圖，上述¹H-NMR光譜圖皆在CDCl₃溶液中分析而得，且a與b分別代表甲基丙烯酸酯系單體以及甲基丙烯酸縮水甘油酯的特徵峰。由第2圖、第3圖以及第4圖的結果可確定合成例1至合成例5、合成例7至合成例8以及合成例10至合成例11之出料比，並且利用GPC分析確認其分子量以及PDI值，其中合成例1至合成例5、合

成例7至合成例8以及合成例10至合成例11的進料比、出料比、分子量以及PDI值如下表八所示。

表八				
	進料比 (mol%) (MMA/GMA)	出料比 (mol%) (PMMA/PGMA)	分子量	PDI值
合成例1	100/0	100/0	17100	1.60
合成例2	97/3	96/4	18900	1.60
合成例3	91/9	90/10	18600	1.80
合成例4	88/12	87/13	20200	1.80
合成例5	80/20	79/21	17900	1.80
	進料比 (mol%) (EMA/GMA)	出料比 (mol%) (PEMA/PGMA)	分子量	PDI值
合成例7	91/9	91/9	21163	1.83
合成例8	80/20	79/21	17467	1.90
	進料比 (mol%) (BMA/GMA)	出料比 (mol%) (PBMA/PGMA)	分子量	PDI值
合成例10	91/9	92/8	16554	2.51
合成例11	80/20	81/19	18530	1.97

【0035】 由上述結果可知，本發明之合成例1至合成例5、合成例7至合成例8以及合成例10至合成例11之分子量約為16000至22000，且PDI值約為1.6至3.0之間，說明本發明利用FRP可成功合成無規共聚物。

【0036】 請參考第5A圖、第5B圖、第5C圖、第5D圖、第6A圖、第6B圖、第7A圖以及第7B圖，其中第5A圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATRP}RCP之ln(M₀/M)與時間的關係圖，第5B圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATRP}RCP之分子量分布與轉化率的關係圖，第5C圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATRP}RCP之分子量與轉化率的關係圖，第5D圖係繪示

MMA與GMA合成之^{ATRP}RCP之分子量隨時間分布圖。第6A圖係繪示EMA與GMA合成之^{ATRP}RCP之 $\ln(M_0/M)$ 與時間的關係圖，第6B圖係繪示EMA與GMA合成之^{ATRP}RCP之分子量隨時間分布圖。第7A圖係繪示BMA與GMA合成之^{ATRP}RCP之 $\ln(M_0/M)$ 與時間的關係圖，第7B圖係繪示BMA與GMA合成之^{ATRP}RCP之分子量隨時間分布圖。

【0037】 由第5A圖、第6A圖以及第7A圖結果可知， $\ln(M_0/M)$ 與時間呈一級反應動力學，其中 M_0 為單體的起始量， M 為單體在某個時刻的量，可證明聚合反應能夠維持穩定的成長。由第5B圖以及第5C圖可知，分子量隨轉化率提高而呈線性增加，且實驗分子量與理論分子量大致相符，另外在合成的過程中，PDI均在1.3以下。由第5D圖、第6B圖以及第7B圖可知，在不同聚合時間下，分子量均呈較對稱的單峰分布，且分子量分布窄，可證明SARA ATRP具有可控制分子量及其分布的特性。

【0038】 請參閱第8圖、第9圖以及第10圖，其中第8圖係繪示合成例12至合成例14的¹H-NMR光譜圖，第9圖係繪示合成例15至合成例16的¹H-NMR光譜圖，第10圖係繪示合成例17至合成例18的¹H-NMR光譜圖，上述¹H-NMR光譜圖皆在CDCl₃溶液中分析而得，且a與b分別代表甲基丙烯酸酯系單體以及甲基丙烯酸縮水甘油酯的特徵峰。由第8圖、第9圖以及第10圖的結果可確定合成例12至合成例18之出料比，並且利用GPC分析確認其分子量以及PDI值，其

中合成例12至合成例18的進料比、出料比、分子量以及PDI值如下表九所示。

表九				
	進料比 (mol%) (MMA/GMA)	出料比 (mol%) (PMMA/PGMA)	分子量	PDI值
合成例12	94/6	94/6	23115	1.19
合成例13	88/12	86/14	29112	1.23
合成例14	80/20	79/21	25575	1.19
	進料比 (mol%) (EMA/GMA)	出料比 (mol%) (PEMA/PGMA)	分子量	PDI值
合成例15	91/9	91/9	23115	1.19
合成例16	80/20	79/21	25575	1.20
	進料比 (mol%) (BMA/GMA)	出料比 (mol%) (PBMA/PGMA)	分子量	PDI值
合成例17	91/9	91/9	25575	1.19
合成例18	80/20	79/21	24469	1.23

【0039】 由上述結果可知，本發明之合成例12至合成例18之分子量約為23000至30000，且PDI值低於1.3，說明本發明利用SARA ATRP可成功合成無規共聚物。

<梯度共聚物之鑑定>

【0040】 請參考第11A圖、第11B圖、第11C圖以及第11D圖，其中第11A圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATRP}GCP之ln(M₀/M)與時間的關係圖，第11B圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATRP}GCP之分子量分布與轉化率的關係圖，第11C圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATRP}GCP之分子量與轉化率的關係圖，第11D圖係繪示MMA與GMA合成之^{ATRP}GCP之分子量隨時間分布圖。

【0041】 由第11A圖結果可知， $\ln(M_0/M)$ 與時間呈一級反應動力學，其中 M_0 為單體的起始量， M 為單體在某個時刻的量，可證明聚合反應能夠維持穩定的成長。由第11B圖以及第11C圖可知，分子量隨轉化率提高而呈線性增加，且實驗分子量與理論分子量大致相符，另外在合成的過程中，PDI均在1.3以下。由第11D圖可知，在不同聚合時間下，分子量均呈較對稱的單峰分布，且分子量分布窄，可證明SARA ATRP具有可控制分子量及其分布的特性。

【0042】 請參閱第12圖，其係繪示^{ATRP}GCP中的PGMA與高分子鏈長的關係圖，由第12圖的結果可知，實線為PGMA隨著高分子鏈的瞬時組成，虛線為PGMA隨著高分子鏈的平均組成，梯度共聚物為不同單體單元沿著高分子鏈，以梯度排列的形式分布於高分子中，而組成會隨高分子鏈呈線性成長，因此，由其所呈現的成長趨勢來看，說明本發明利用SARA ATR可成功合成梯度共聚物。

【0043】 請參閱第13圖，其係繪示合成例19至合成例20的¹H-NMR光譜圖，上述¹H-NMR光譜圖於CDCl₃溶液中分析而得，且a與b分別代表甲基丙烯酸酯系單體以及甲基丙烯酸縮水甘油酯的特徵峰。由第13圖的結果可確定合成例19至合成例20之出料比，並且利用GPC分析確認其分子量以及PDI值，GC量測單體的轉化率，其中合成例19至合成例20的進料比、出料比、轉化率、分子量以及PDI值如下表十所示。

表十					
	進料比	出料比	轉化率	分子量	PDI值

	(mol%) (MMA/GMA)	(mol%) (PMMA/PGMA)	(%)		
合成例19	67/33	88/12	56.8	22534	1.24
合成例20	67/33	79/21	59.7	26440	1.24

<可塑性熱固型樹脂之鑑定>

【0044】 請參閱第14圖，其係繪示固化前與固化後之可塑性熱固型樹脂的FTIR圖。由第14圖的結果可知，環氧基之特徵峰位於908 cm⁻¹之位置，其經由固化反應後，環氧基特徵峰的波峰會漸漸消失，說明可塑性熱固型樹脂已完全固化。本發明之可塑性熱固型樹脂可分為三種，分別為^{FRP}RCP所製備之可塑性熱固型樹脂（以下簡稱^{FRP}RCP-V），^{ATRP}RCP所製備之可塑性熱固型樹脂（以下簡稱^{ATRP}RCP-V）以及^{ATRP}GCP所製備之可塑性熱固型樹脂（以下簡稱^{ATRP}GCP-V）。

<機械性質分析>

【0045】 請參閱第15圖、第16圖以及第17圖，其中第15圖係繪示比較例1、實施例1至實施例4的應力應變圖，第16圖係繪示實施例9至實施例11的應力應變圖，第17圖係繪示實施例16至實施例17的應力應變圖，其中比較例1、實施例1至實施例4、實施例9至實施例11以及實施例16至實施例17之應力、應變及楊氏模數的測量結果如下表十一所示。

表十一					
	可塑性熱固型樹脂種類	PGMA (mol%)	應力 (MPa)	應變 (%)	楊氏模數 (MPa)
比較例1	^{FRP} RCP-V	0	15.09	0.55	27.4
實施例1		4	20.29	0.98	20.7

實施例2		10	34.25	1.34	25.6
實施例3		13	46.33	1.54	30.1
實施例4		21	47.28	1.47	32.2
實施例9	A ^{TRP} RCP-V	6	10.78	0.34	31.7
實施例10		14	18.07	0.50	36.1
實施例11		21	23.34	0.61	38.3
實施例16	A ^{TRP} GCP-V	12	65.23	1.80	36.2
實施例17		21	47.91	1.24	38.6

【0046】 請參閱第18圖以及第19圖，其中第18圖係繪示實施例5至實施例6的應力應變圖，第19圖係繪示實施例12至實施例13的應力應變圖，其中實施例5至實施例6以及實施例12至實施例13之應力、應變及楊氏模數的測量結果如下表十二所示。

表十二					
	種類	PGMA (mol%)	應力 (MPa)	應變 (%)	楊氏模數 (MPa)
實施例5	FRP RCP-V	9	44.17	1.69	26.1
實施例6		21	46.84	1.50	31.2
實施例12	A ^{TRP} RCP-V	9	20.72	0.67	30.9
實施例13		21	31.07	0.92	33.8

【0047】 請參閱第20圖以及第21圖，其中第20圖係繪示實施例7至實施例8的應力應變圖，第21圖係繪示實施例14至實施例15的應力應變圖，其中實施例7至實施例8以及實施例14至實施例15之應力、應變及楊氏模數的測量結果如下表十三所示。

表十三					
	種類	PGMA (mol%)	應力 (MPa)	應變 (%)	楊氏模數 (MPa)
實施例7	FRP RCP-V	8	37.04	2.54	14.6

實施例8		19	39.44	3.85	22.7
實施例14	^{ATR} P RCP-V	9	30.86	1.81	17.05
實施例15		21	38.07	1.99	19.13

【0048】 由上述結果可知，經由拉力測試後，當^{FRP}RCP-V之鏈段中的PGMA組成增加時，可提高了樹脂的交聯密度，其應力及楊氏模數隨PGMA組成增加而上升，說明將MMA/EMA/BMA與GMA共聚之後製備成可塑性熱固型樹脂可有效地提升其機械性質。然而，比較^{FRP}RCP-V以及^{ATR}P RCP-V，在相近PGMA組成比的情況下，雖然其楊氏模數彼此相近，但^{ATR}P RCP-V的應力卻低於^{FRP}RCP-V的應力，此說明了分子量分布的不同會影響可塑性熱固型樹脂的機械性質。另外，比較^{ATR}P RCP-V以及^{ATR}P GCP-V，在相近PGMA組成比的情況下，雖然其楊氏模數彼此相近，但^{ATR}P GCP-V的應力卻高於^{ATR}P RCP-V的應力，此說明梯度共聚物會影響可塑性熱固型樹脂的機械性質。

<熱性質分析>

【0049】 請參閱第22圖、第23圖以及第24圖，其中第22圖係繪示比較例1、實施例1至實施例4的DSC分析圖，第23圖係繪示實施例9至實施例11的DSC分析圖，第24圖係繪示實施例16至實施例17的DSC分析圖，其中比較例1、實施例1至實施例4、實施例9至實施例11以及實施例16至實施例17之玻璃轉換溫度(Tg)的測量結果如下表十四所示。

表十四			
	種類	PGMA (mol%)	Tg (°C)
比較例1	^{FRP} RCP-V	0	106
實施例1		4	117

實施例2		10	118
實施例3		13	124
實施例4		21	134
實施例9	A ^{TRP} RCP-V	6	114
實施例10		14	122
實施例11		21	131
實施例16	A ^{TRP} GCP-V	12	131
實施例17		21	140

【0050】 由上述結果可知，經由示差掃描量測法(DSC)測量後，當鏈段中的PGMA組成增加時，因交聯密度的上升使得自由體積減小、分子鏈運動受阻，樹脂的T_g會隨PGMA組成增加而上升，說明將MMA與GMA共聚之後製備成可塑性熱固型樹脂可有效地提升其熱性質。另外，比較^{FRP}RCP-V、^{ATR^P}RCP-V以及^{ATR^P}GCP-V，在相近PGMA組成比的情況下，因梯度共聚物特殊的組成排列，於形成交聯網路後，其分子鏈交為緻密，造成^{ATR^P}GCP-V的T_g會高於^{FRP}RCP-V以及^{ATR^P}RCP-V。

<熱穩定分析>

【0051】 請參閱第25圖、第26圖以及第27圖，其中第25圖係繪示比較例1、實施例1至實施例4的TGA分析圖，第26圖係繪示實施例9至實施例11的TGA分析圖，第27圖係繪示實施例16至實施例17的TGA分析圖，其中比較例1、實施例1至實施例4、實施例9至實施例11以及實施例16至實施例17之熱裂解溫度(T_d)以及焦炭殘餘率(Char yield)的測量結果如下表十五所示。

表十五

	種類	PGMA (mol%)	Td (°C)	Char yield (%)
比較例1	^{FRP} RCP-V	0	243	1.0
實施例1		4	294	5.9
實施例2		10	320	7.9
實施例3		13	320	8.9
實施例4		21	320	11.4
實施例9	^{ATRP} RCP-V	6	320	5.6
實施例10		14	320	9.7
實施例11		21	320	13.5
實施例16	^{ATRP} GCP-V	12	309.3	6.8
實施例17		21	329.6	9.7

【0052】 由上述結果可知，^{FRP}RCP-V以及^{ATRP}RCP-V經由熱重分析儀(TGA)測量後，可以觀察到未添加GMA之比較例1，其熱裂解5%的溫度為243°C，當鏈段中的PGMA組成增加時，樹脂的Td會隨PGMA組成增加而上升，並於PGMA組成為6 mol%時可達到最大裂解溫度320°C，另外，比較^{FRP}RCP-V、^{ATRP}RCP-V以及^{ATRP}GCP-V，在相近PGMA組成比的情況下，其裂解溫度彼此相近，說明將MMA與GMA共聚之後製備成可塑性熱固型樹脂可有效地提升其熱穩定性。

<可塑性與修復性>

【0053】 請參閱第28圖、第29A圖以及第29B圖，其中第28圖係繪示可塑性熱固型樹脂的酯交換反應示意圖，第29A圖係繪示可塑性熱固型樹脂的可塑性示意圖，第29B係繪示可塑性熱固型樹脂斷裂經修復後之拉力測試。由第28圖、第29A圖以及第29B圖可知，於150°C下，經由熱觸發

發生酯交換反應，可塑性熱固型樹脂可塑型成不同形狀，且將斷裂之可塑性熱固型樹脂經由修復後，藉由拉力測試，可發現回收後之樣品與新的樣品相比，其應力損失不大，說明將MMA與GMA共聚之後製備成可塑性熱固型樹脂可展現良好的可塑性及修復性。

【0054】 綜上所述，本發明提供一種可塑性熱固型樹脂及其製備方法，利用FRP以及SARA ATRP將甲基丙烯酸酯類單體與甲基丙烯酸縮水甘油酯合成無規共聚物或梯度共聚物，再將無規共聚物或梯度共聚物交聯固化為可塑性熱固型樹脂。透過拉力測試發現本發明之可塑性熱固型樹脂比純的聚甲基丙烯酸樹脂具有較強的應力及較大的應變，並具有良好的耐熱性，且於高溫下經由酯交換反應可展現與一般熱固型樹脂不同的可塑性及回收性。

【0055】 雖然本發明已以實施方式揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0056】

100：可塑性熱固型樹脂的製備方法

110、120：步驟

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種可塑性熱固型樹脂的製備方法，包含：

進行一合成步驟，其係將一甲基丙烯酸酯系單體與甲基丙烯酸縮水甘油酯經由一聚合方法合成，以獲得一共聚物，其中該聚合方法為輔助激活與還原原子轉移自由基聚合法，且該共聚物為梯度共聚物；以及

進行一交聯固化步驟，其係將該共聚物與一雙官能交聯劑在一酯交換催化劑的催化下反應，以獲得該可塑性熱固型樹脂。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中該甲基丙烯酸酯系單體為甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯。

【第3項】如申請專利範圍第1項所述之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中該甲基丙烯酸縮水甘油酯於該共聚物中的含量小於25 mol%。

【第4項】如申請專利範圍第1項所述之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中該雙官能交聯劑為己二酸或二胺。

【第5項】如申請專利範圍第1項所述之可塑性熱固型樹脂的製備方法，其中該合成步驟更包含：

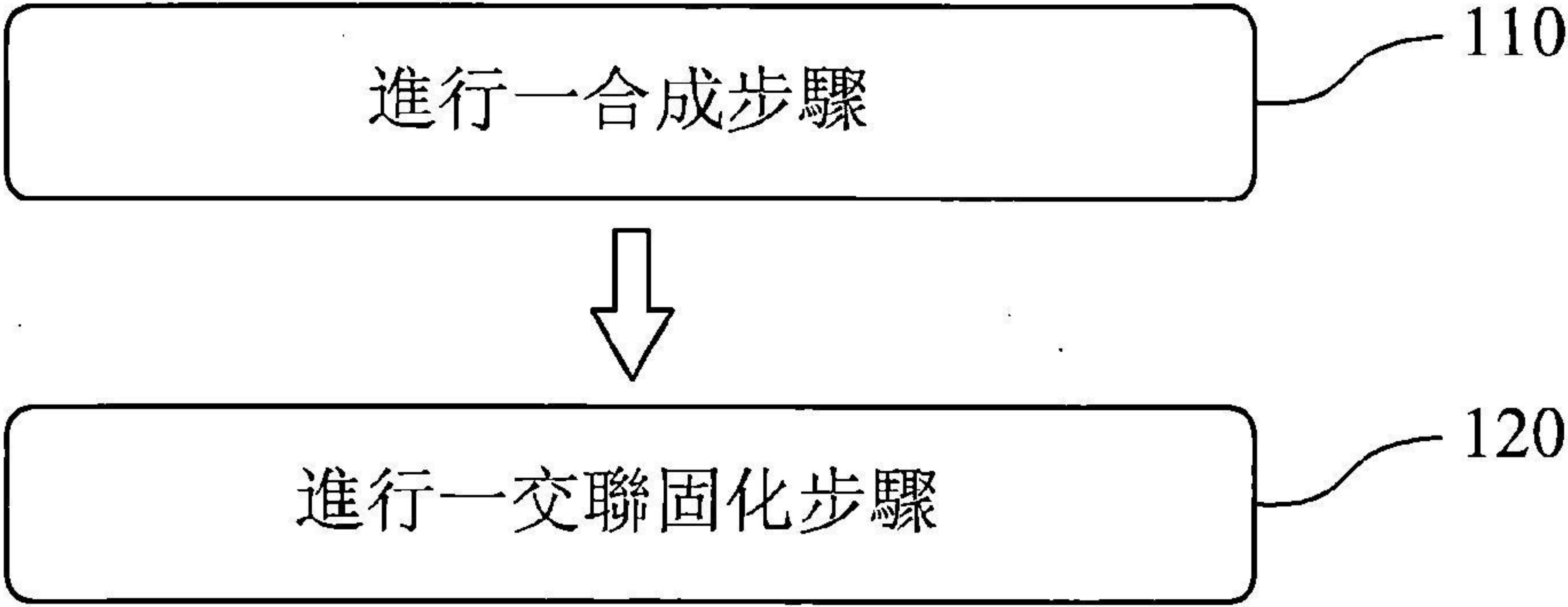
添加一起始劑，其中該起始劑為偶氮二異丁腈(AIBN)或2-溴異丁酸乙酯(EBiB)。

【第6項】一種可塑性熱固型樹脂，其係由如申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述之可塑性熱固型樹脂的製備方法製備而得。

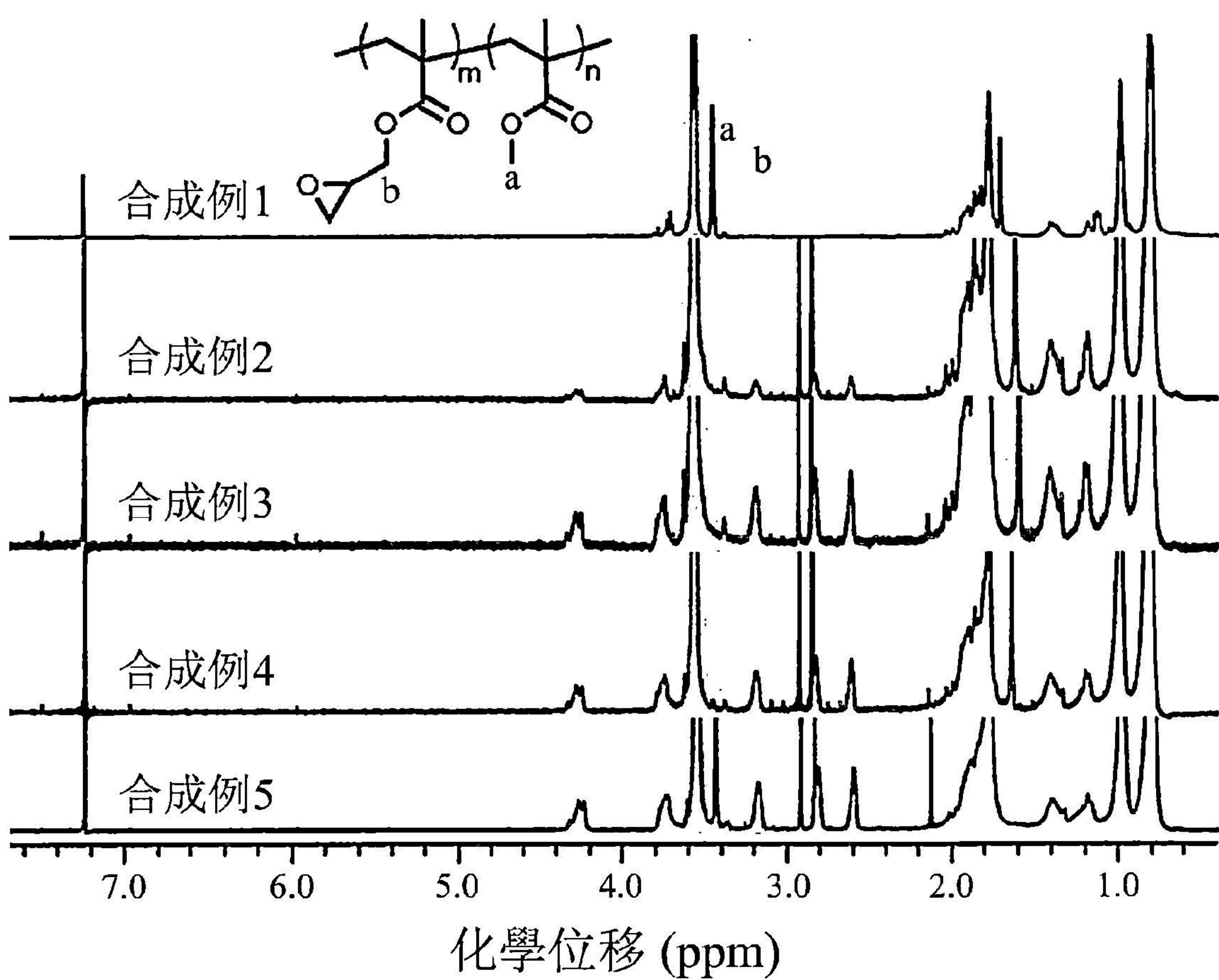
【第7項】如申請專利範圍第6項所述之可塑性熱固型樹脂，其中該可塑性熱固型樹脂的應力為18 MPa至70 MPa。

圖式

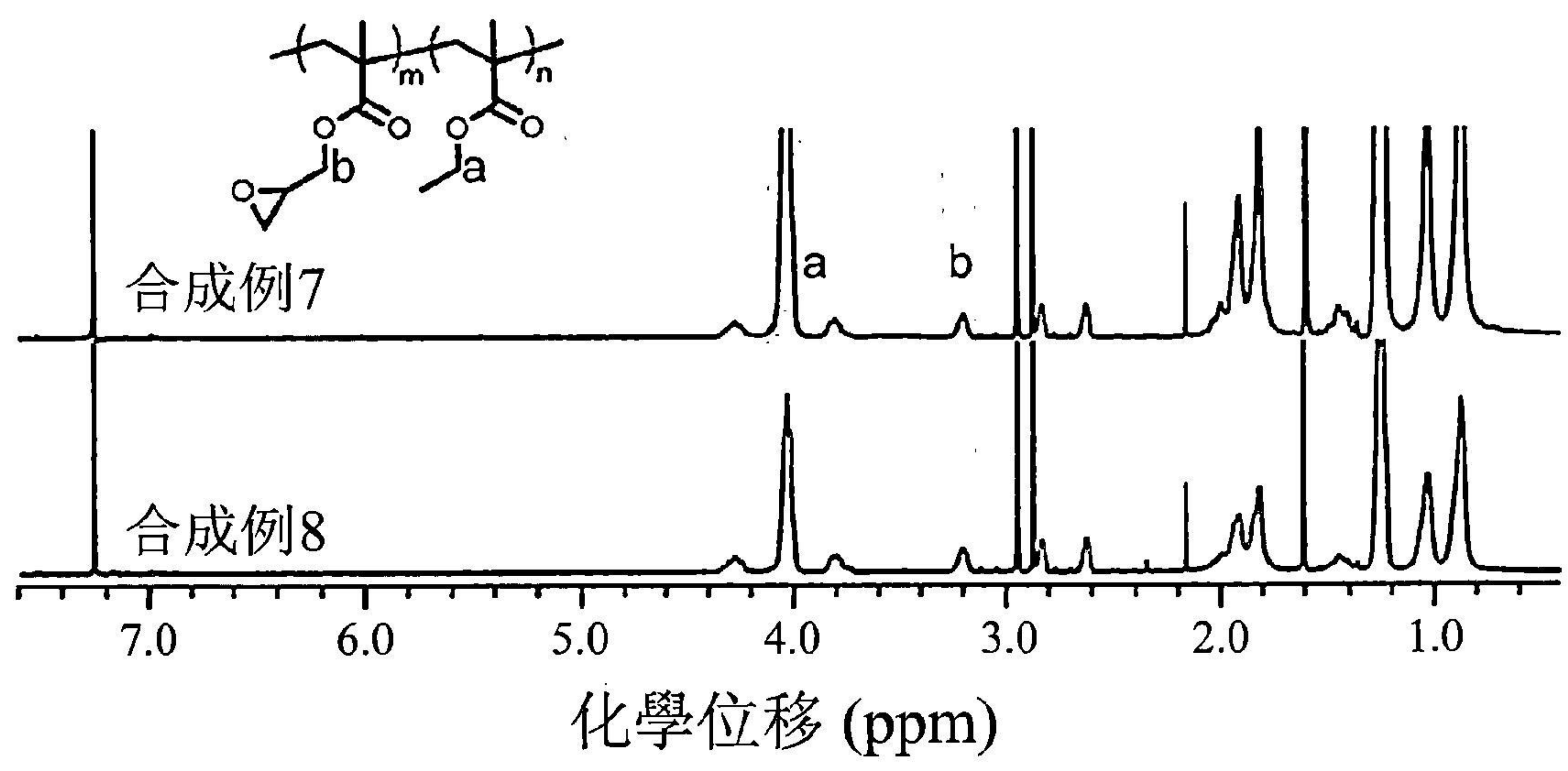
100



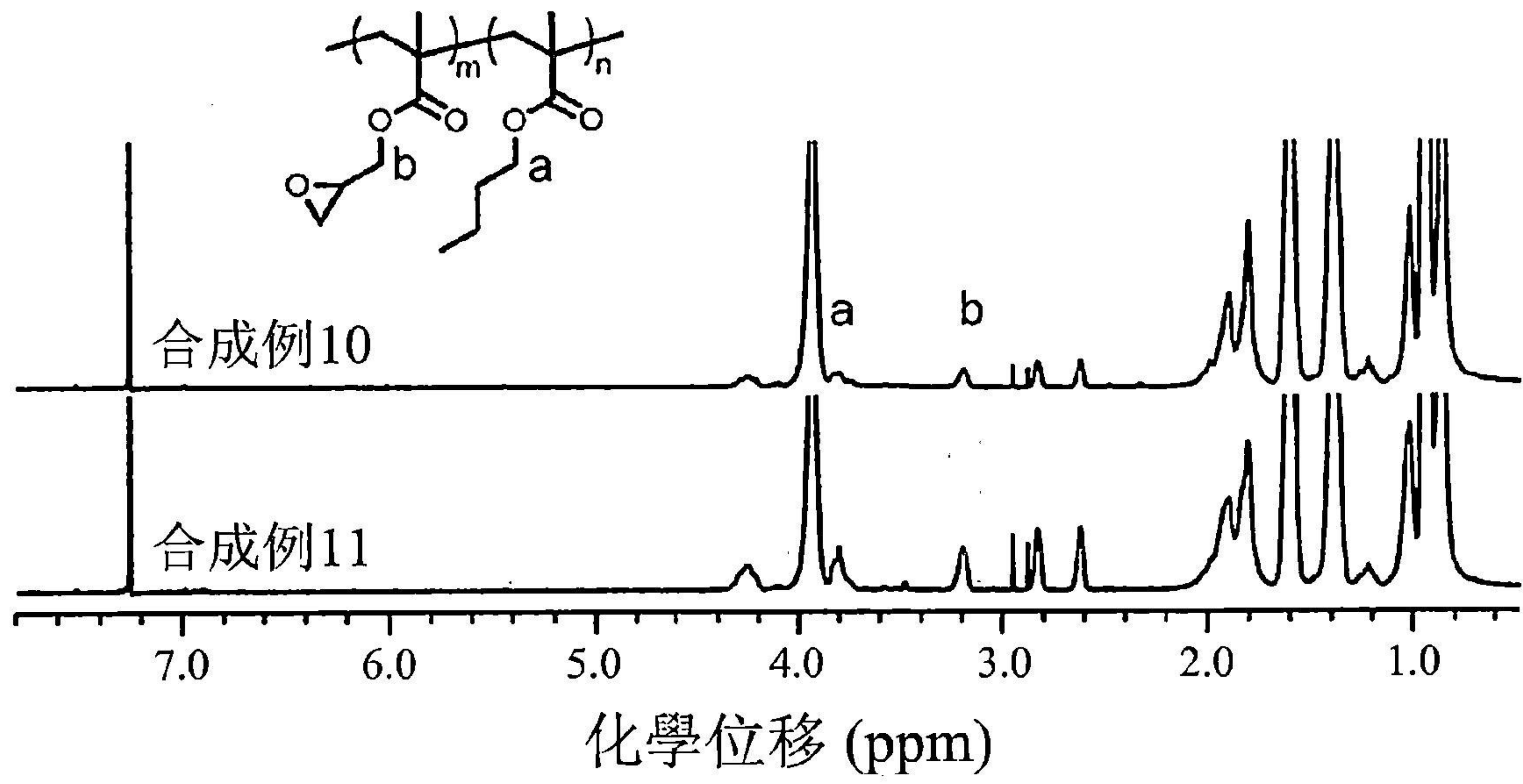
第 1 圖



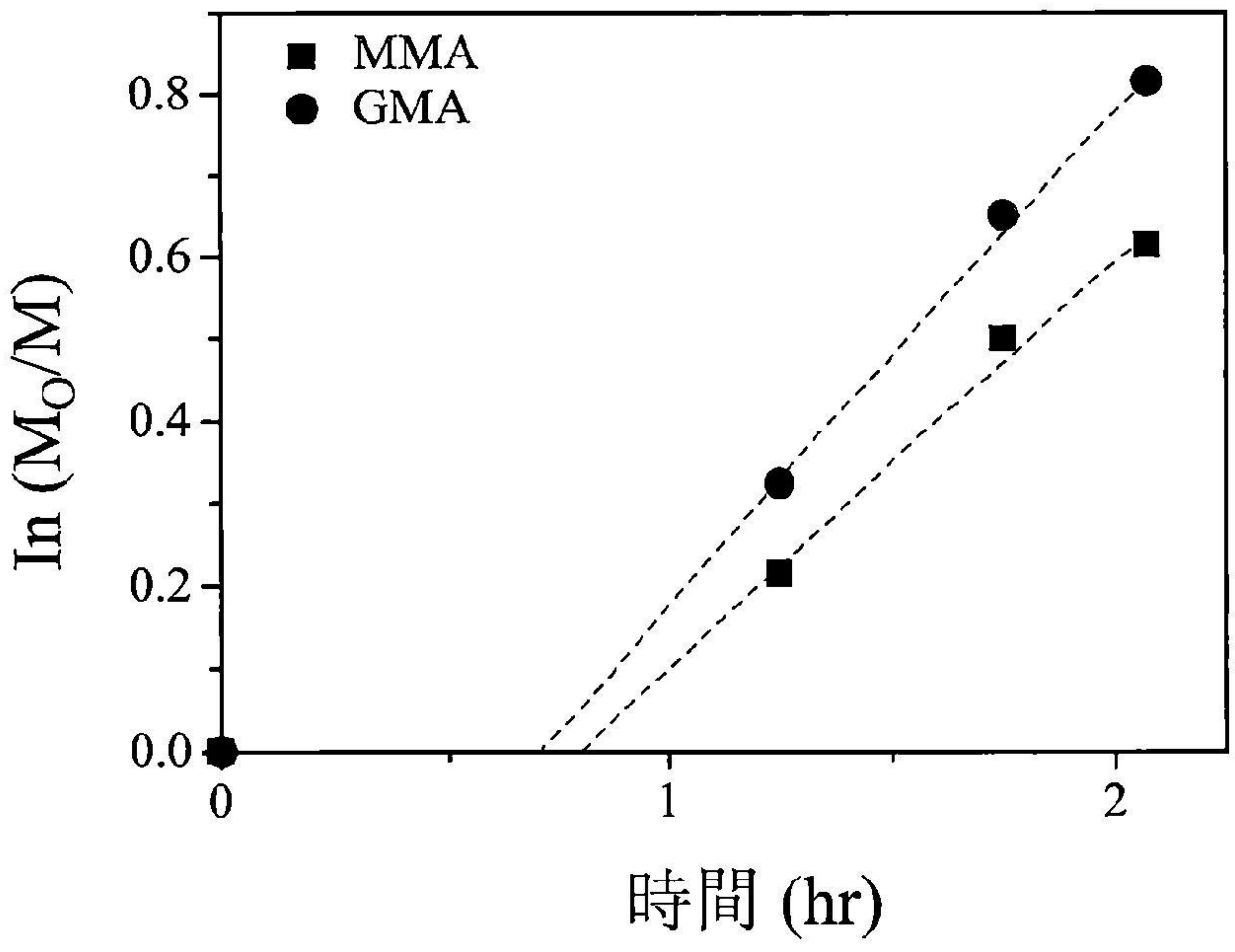
第 2 圖



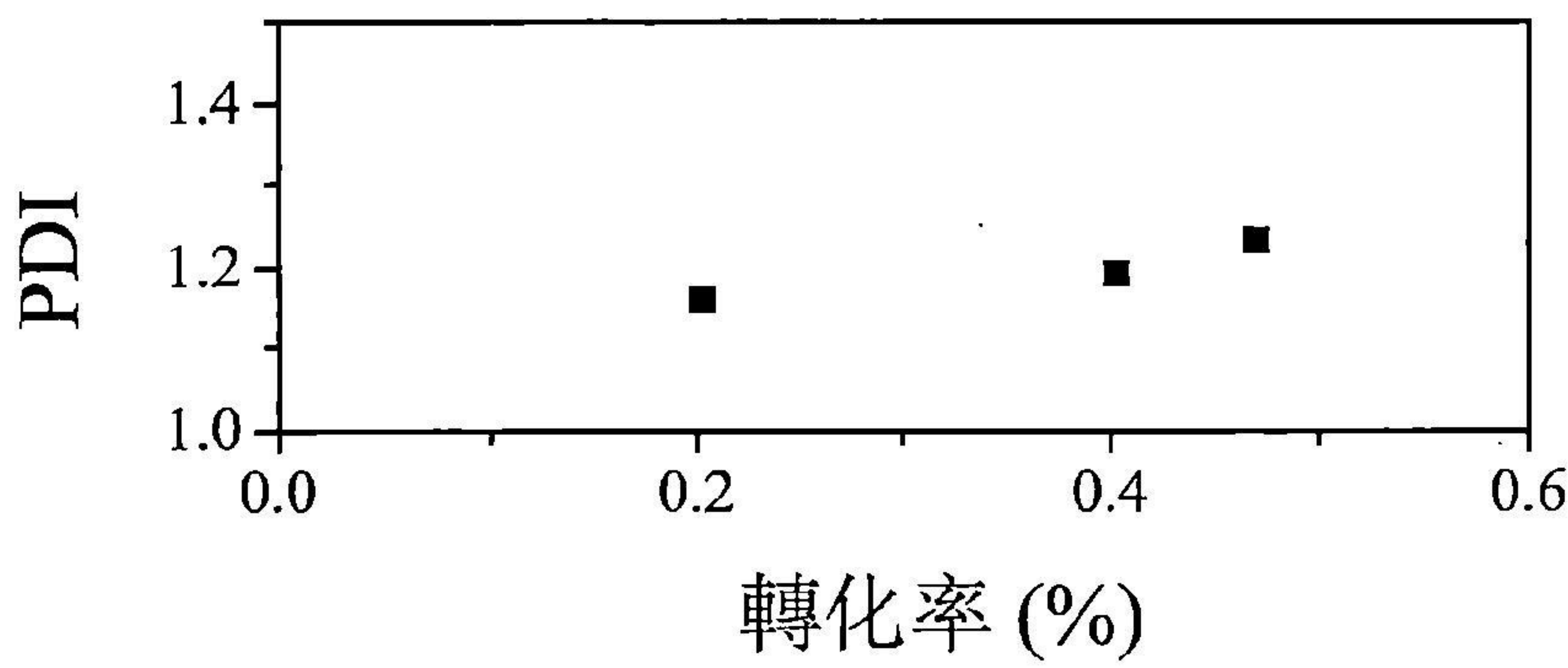
第 3 圖



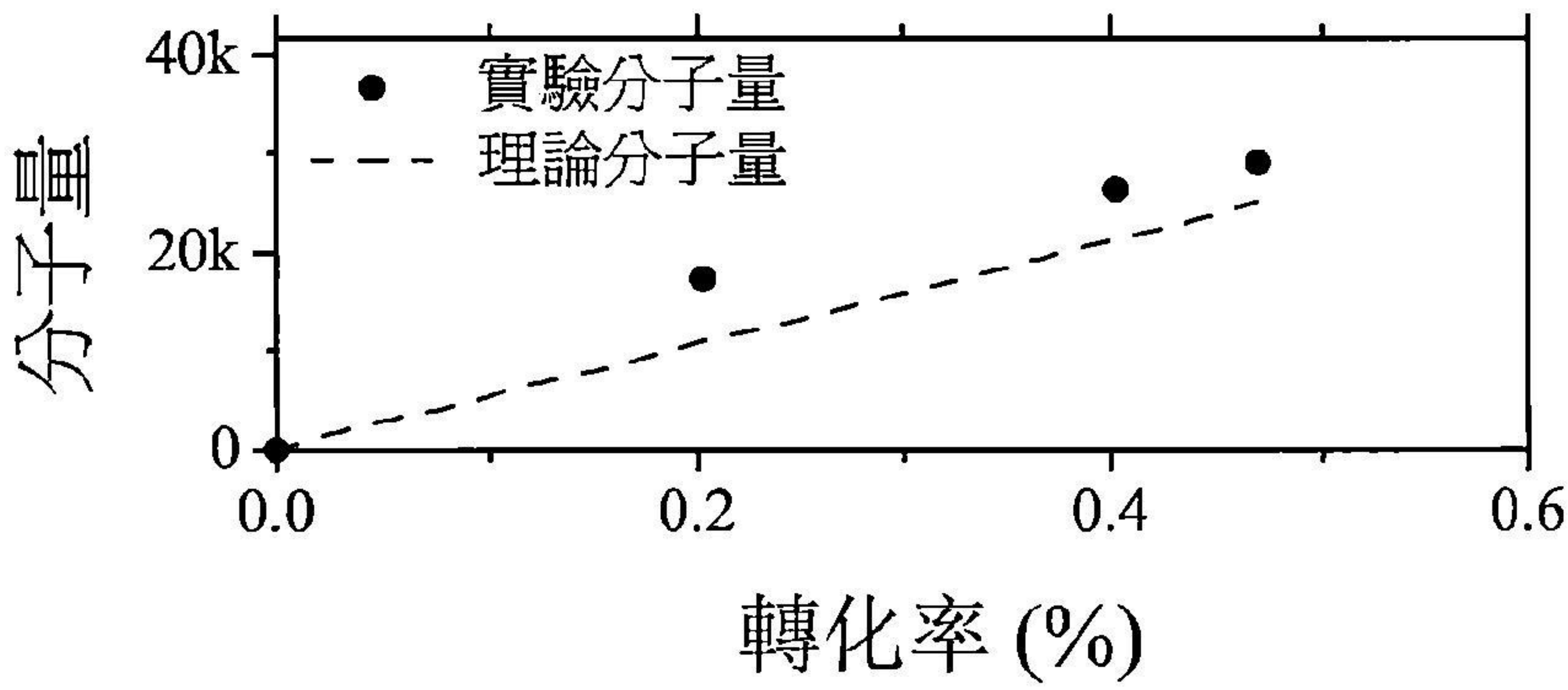
第 4 圖



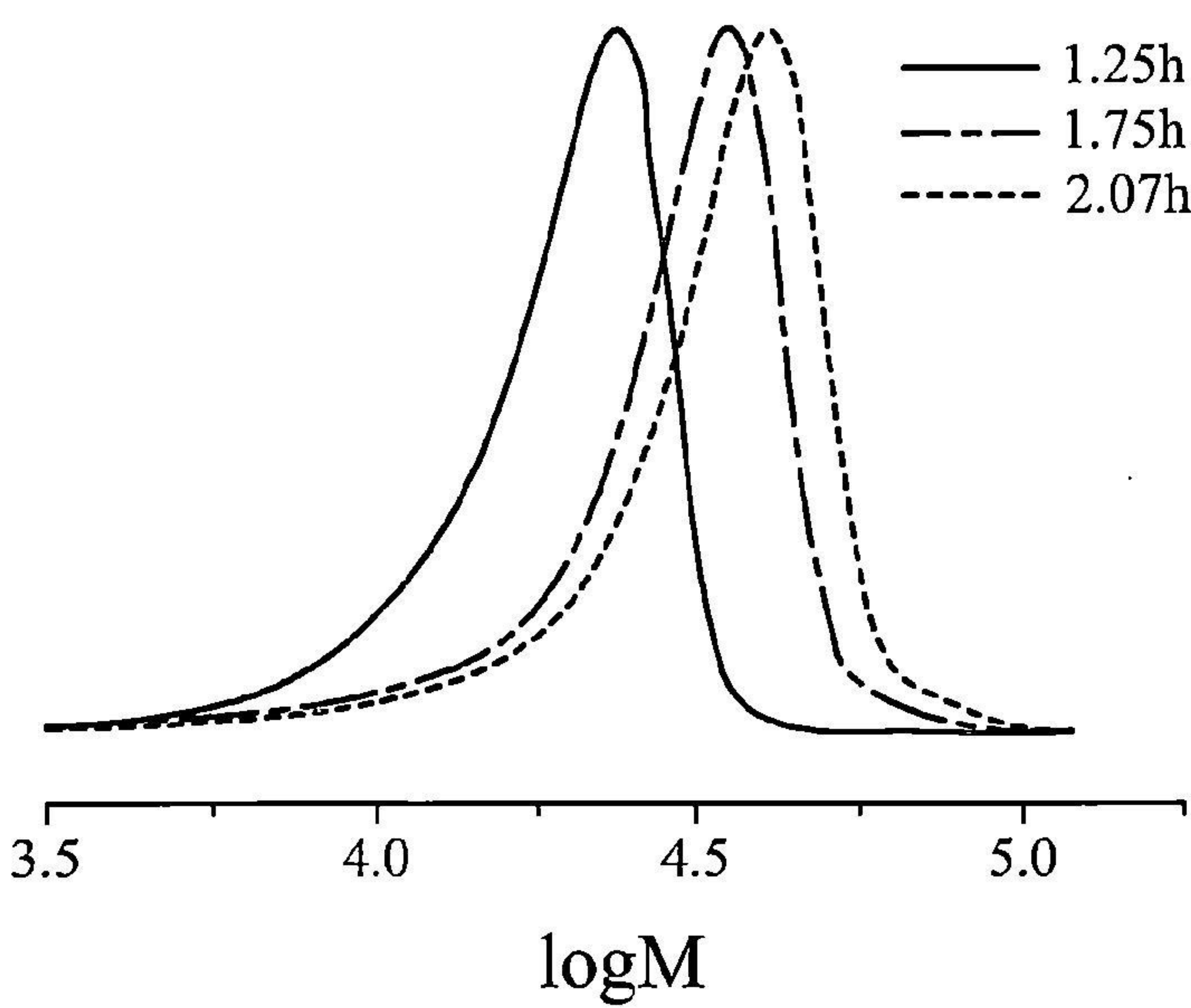
第 5A 圖



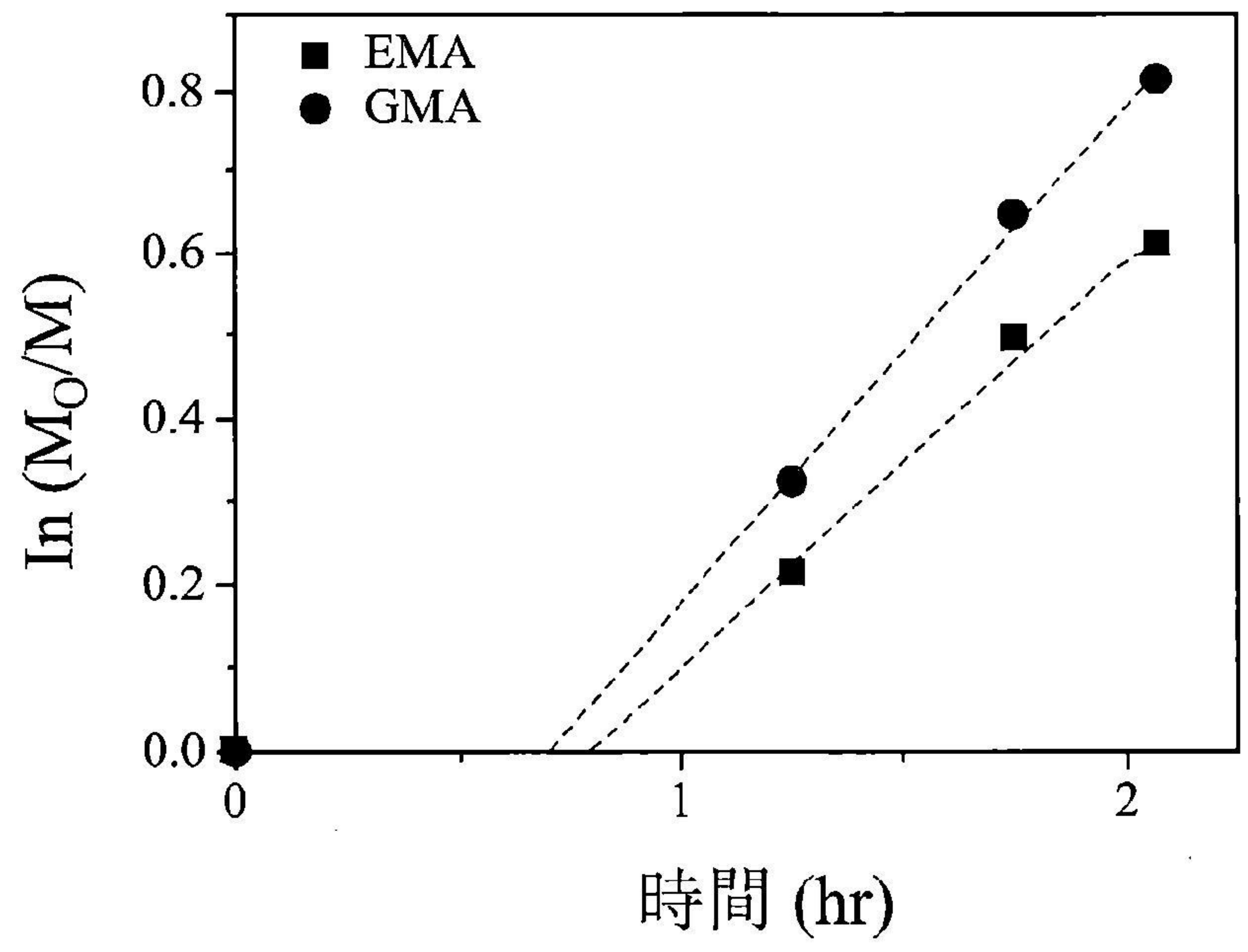
第 5B 圖



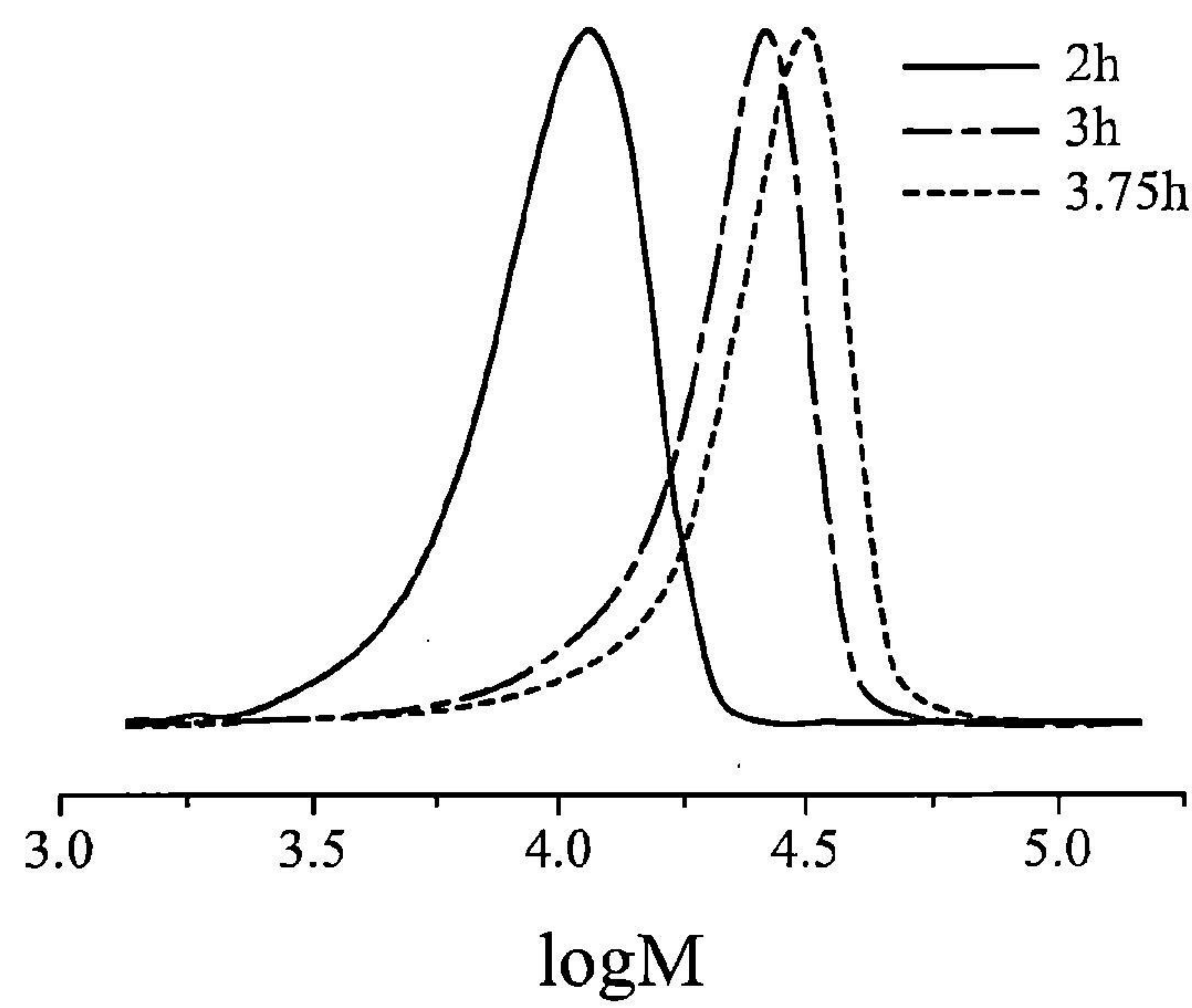
第 5C 圖



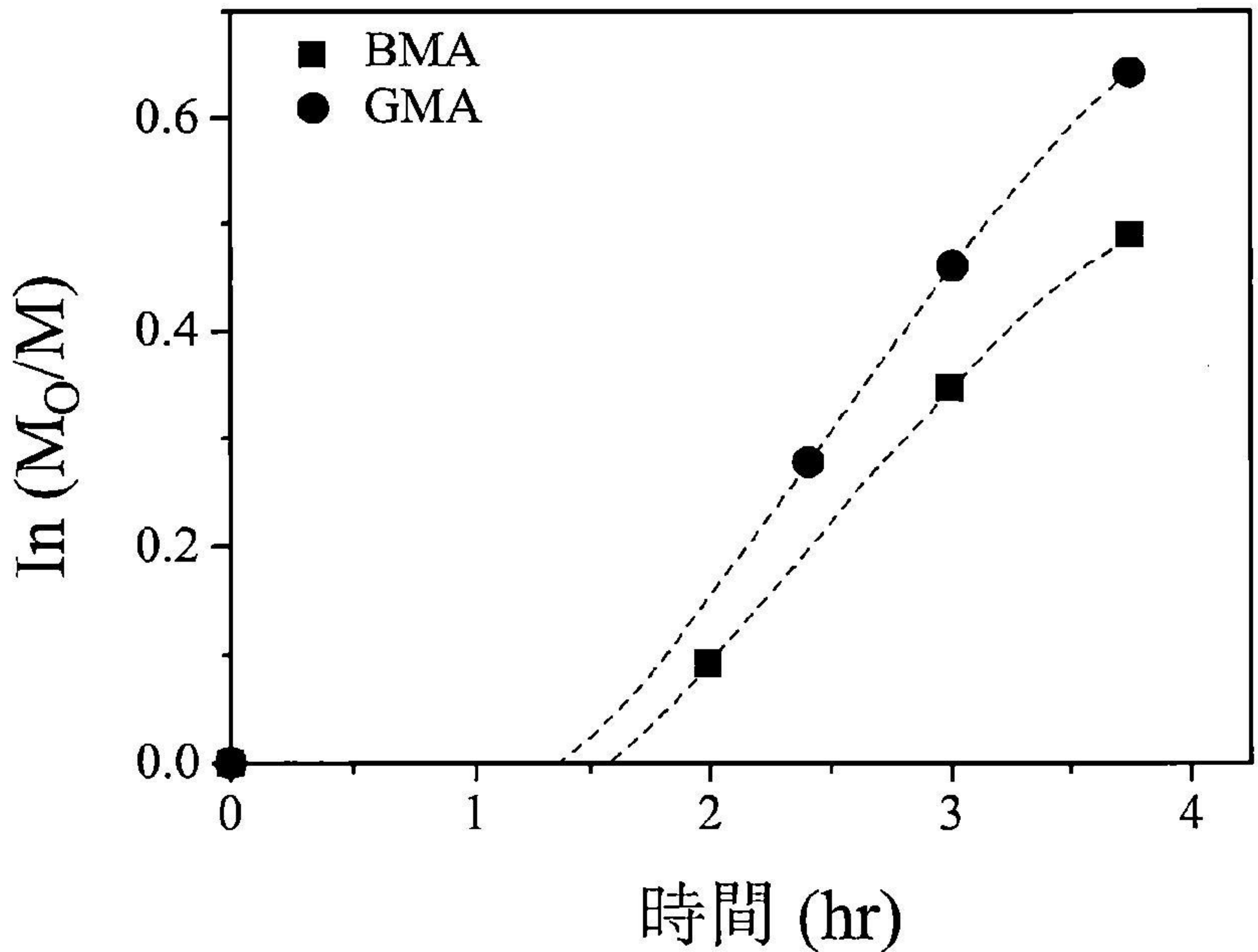
第 5D 圖



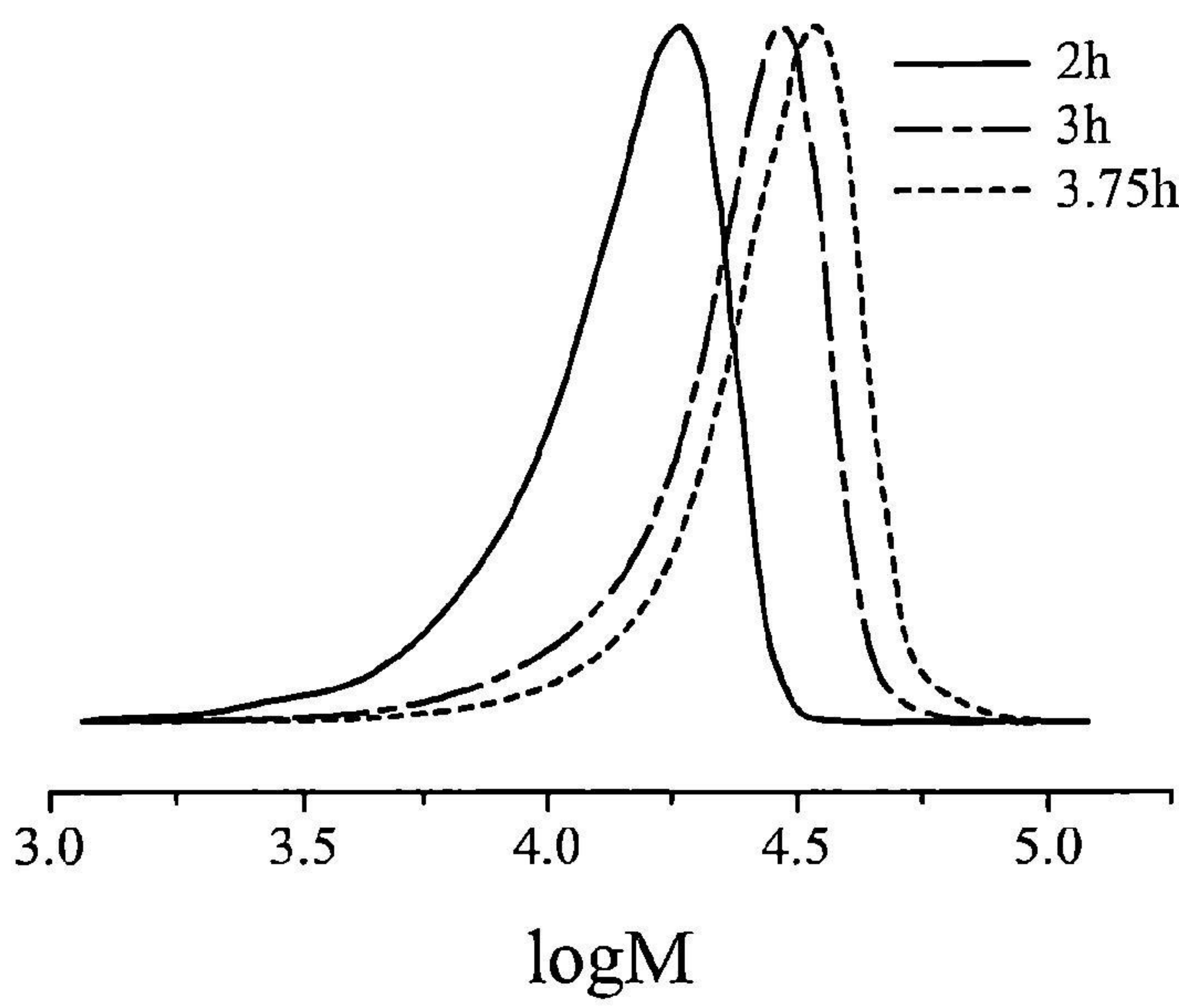
第 6A 圖



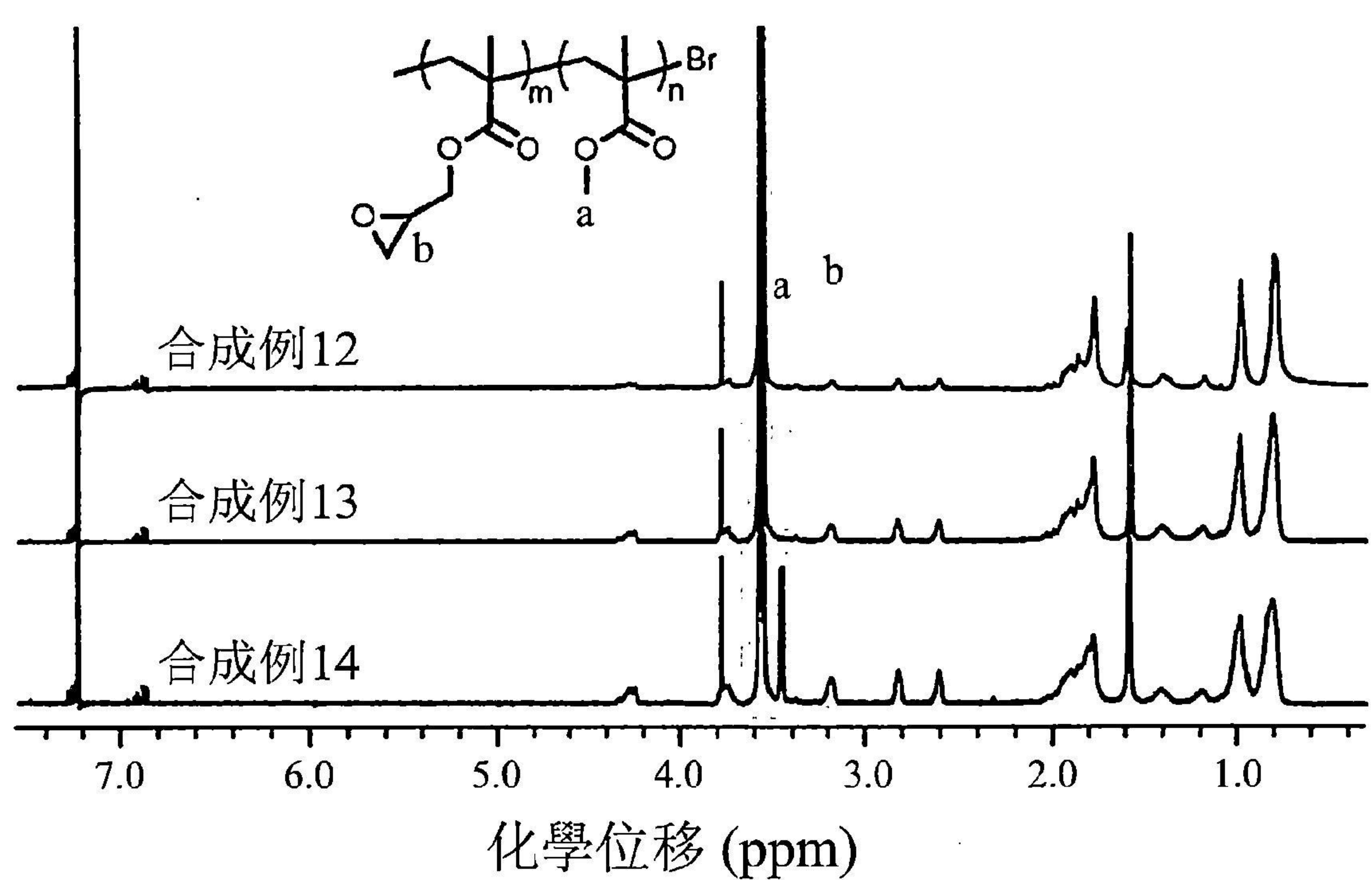
第 6B 圖



第 7A 圖

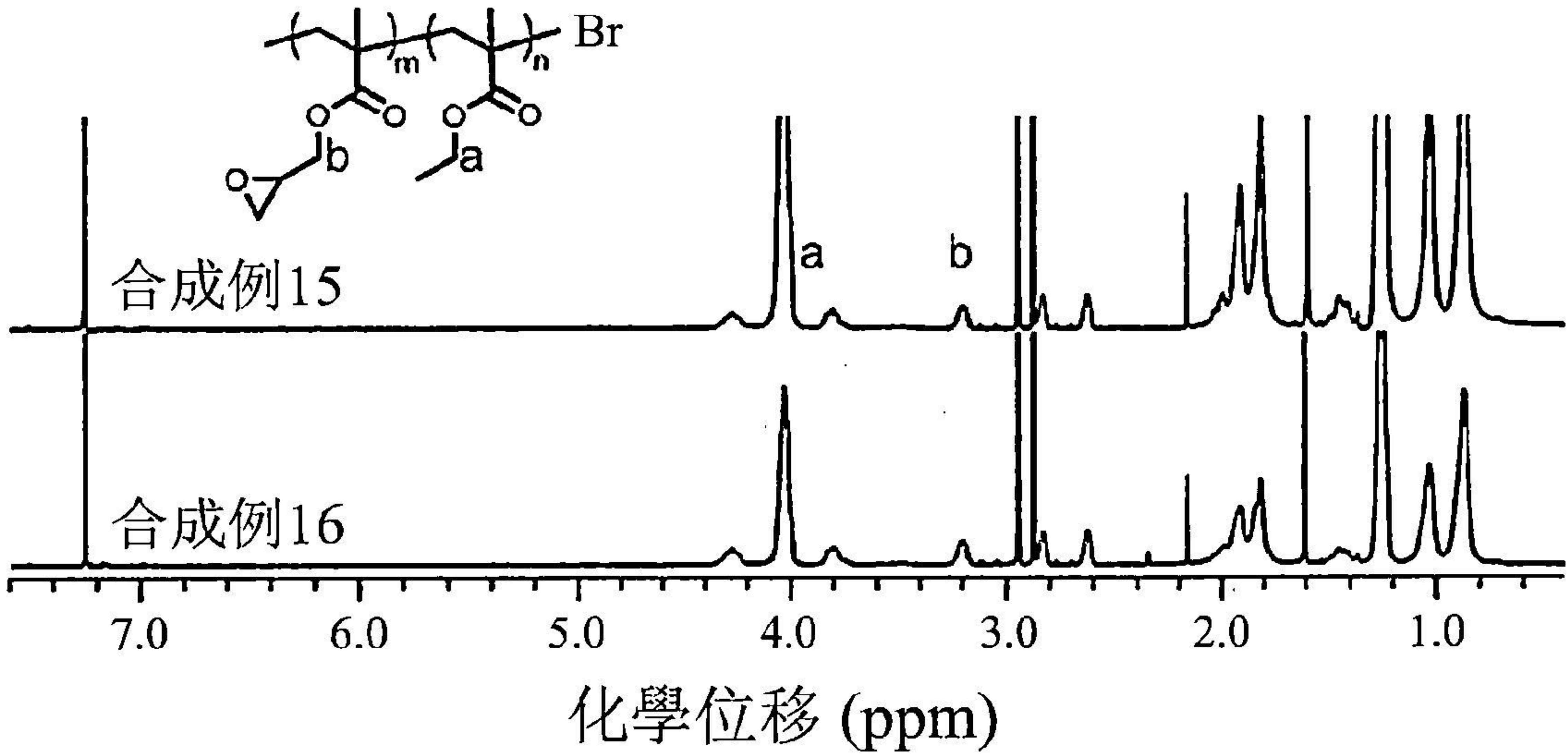


第 7B 圖

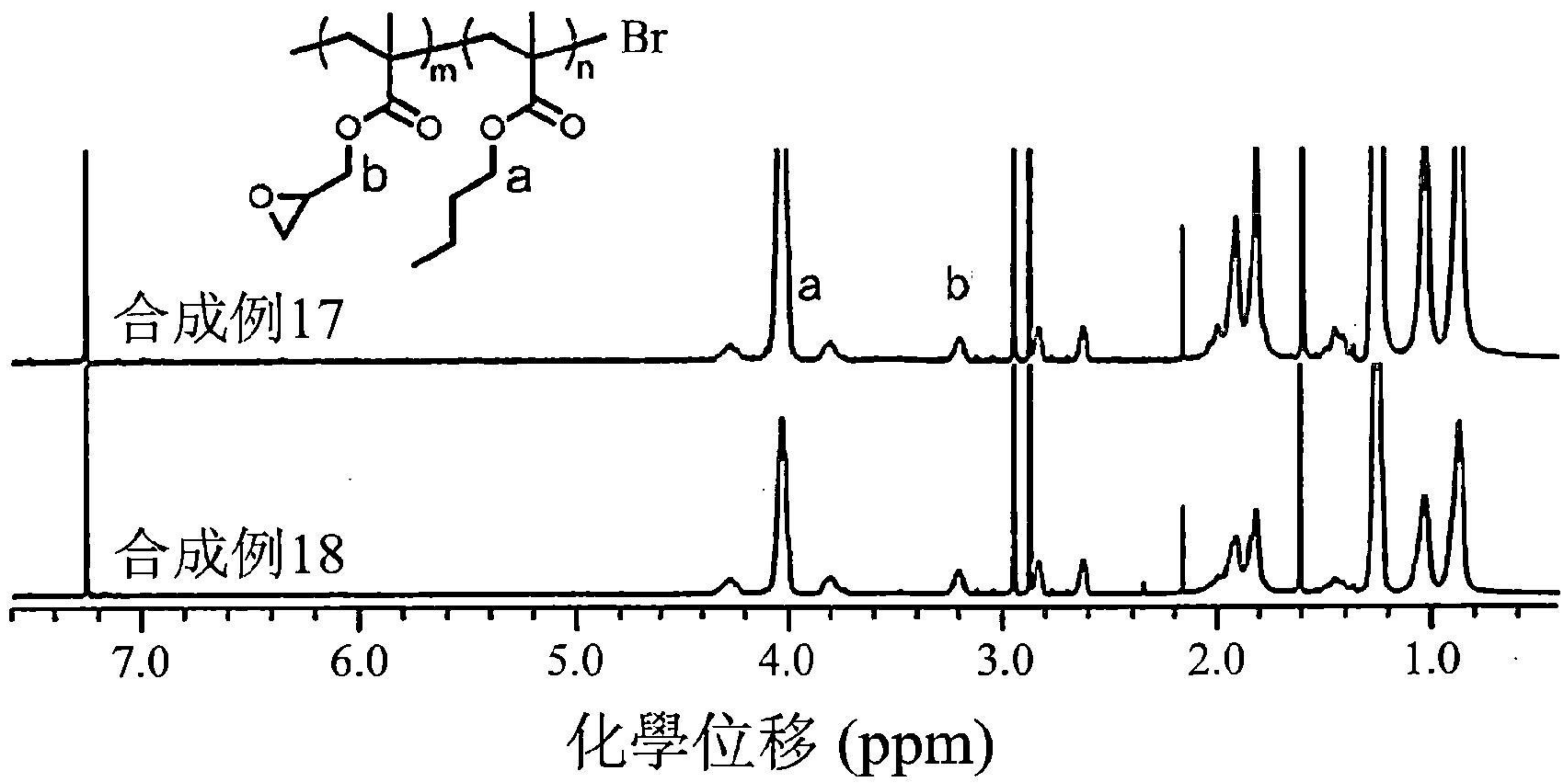


化學位移 (ppm)

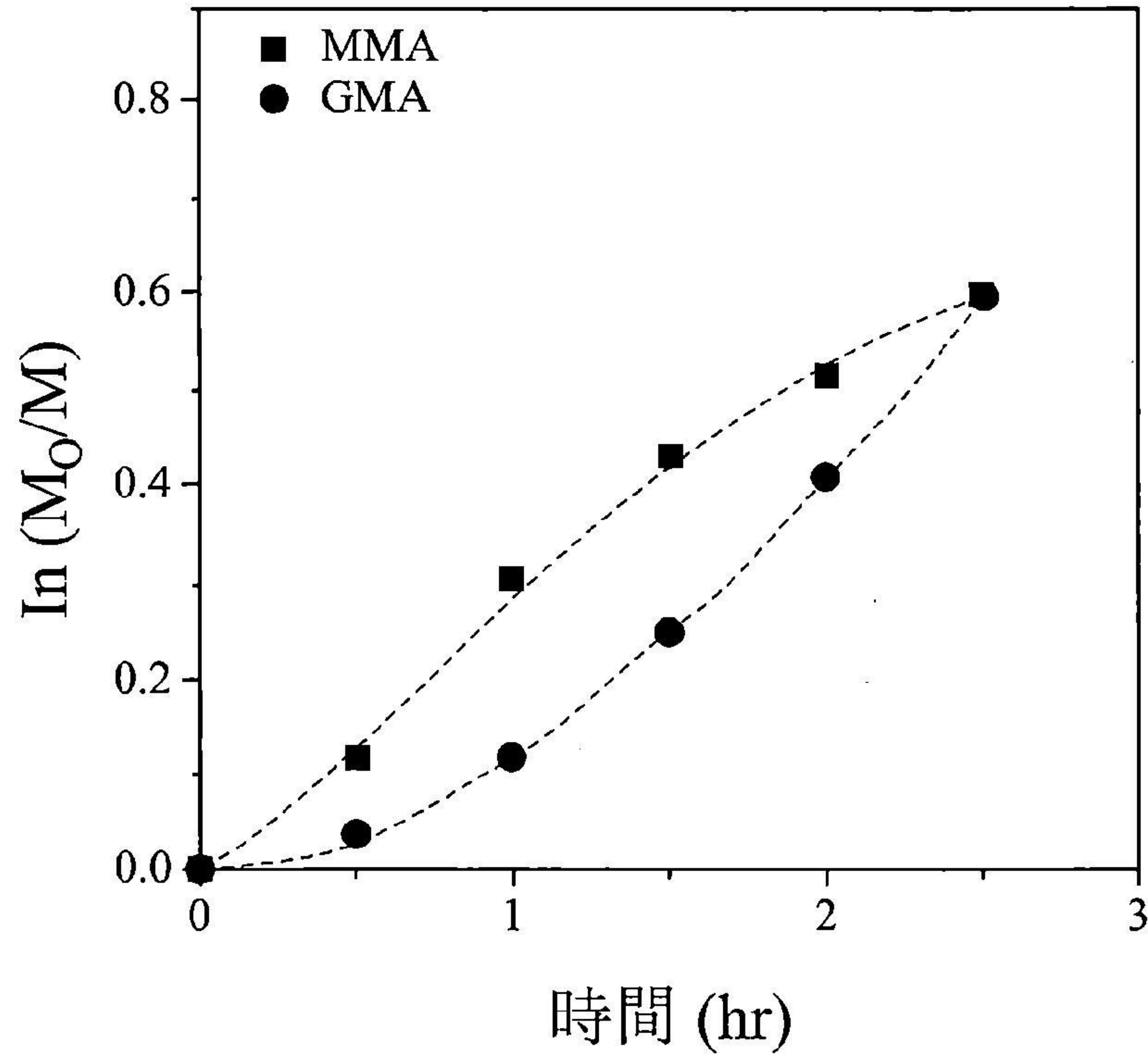
第 8 圖



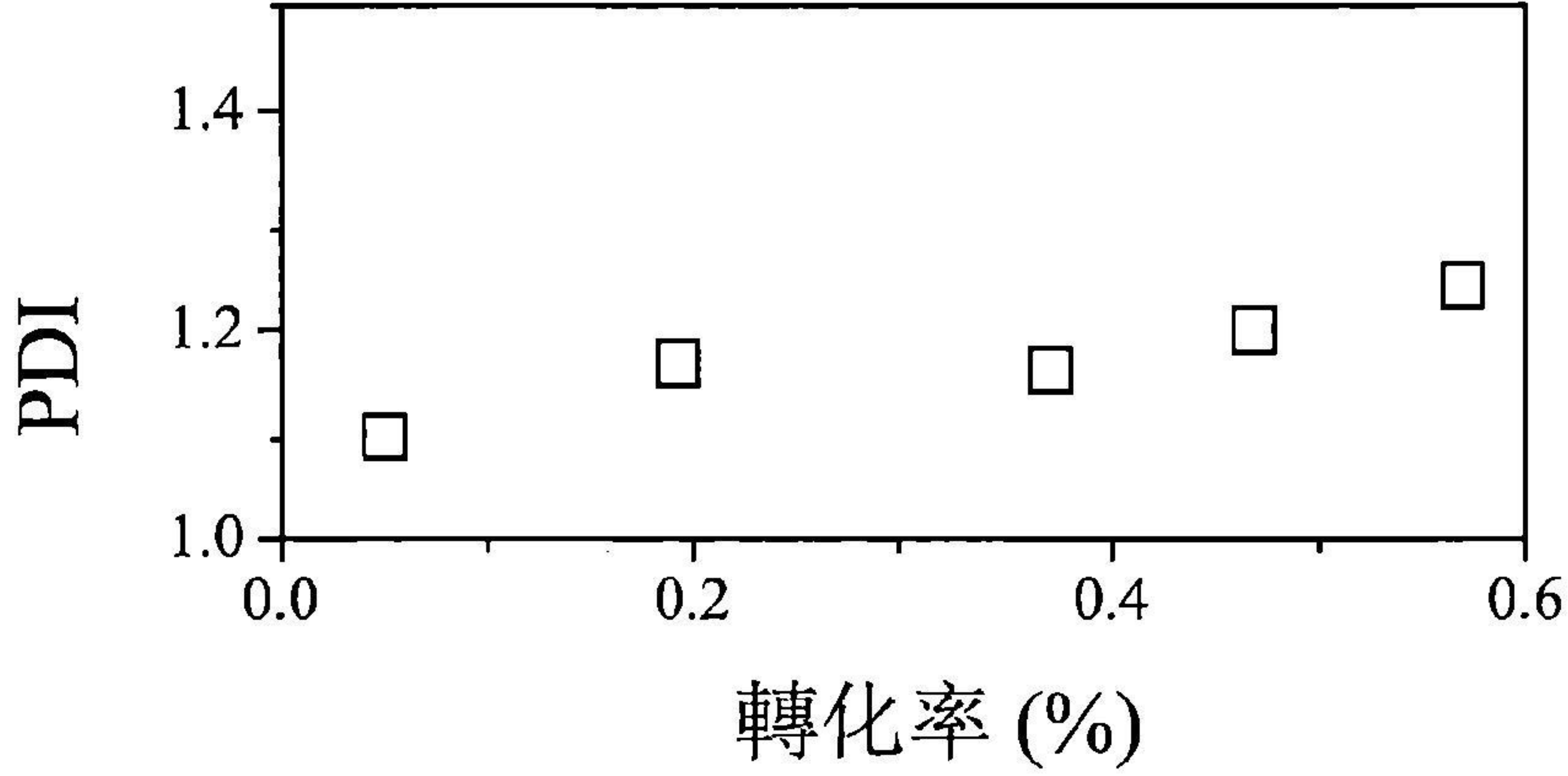
第 9 圖



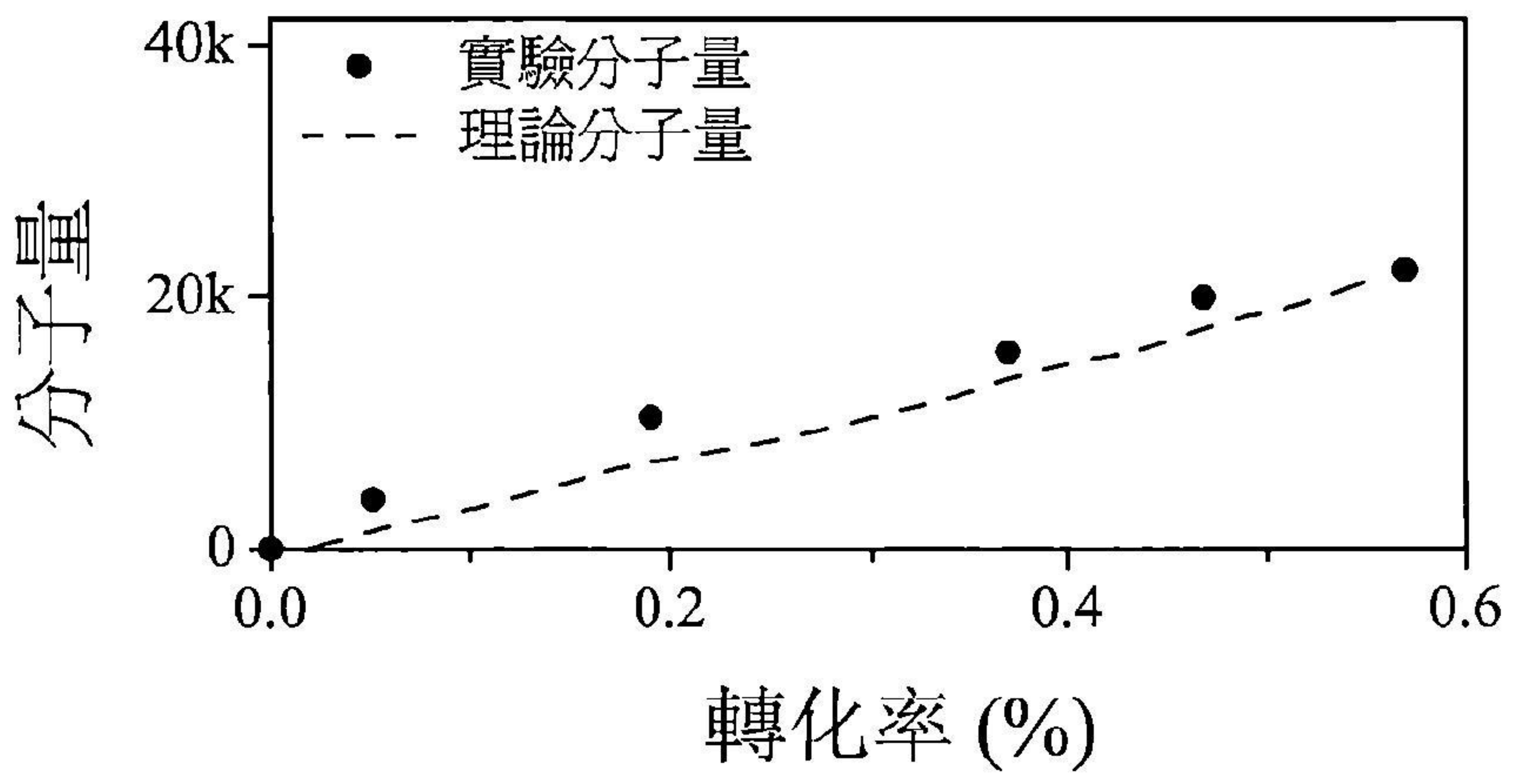
第 10 圖



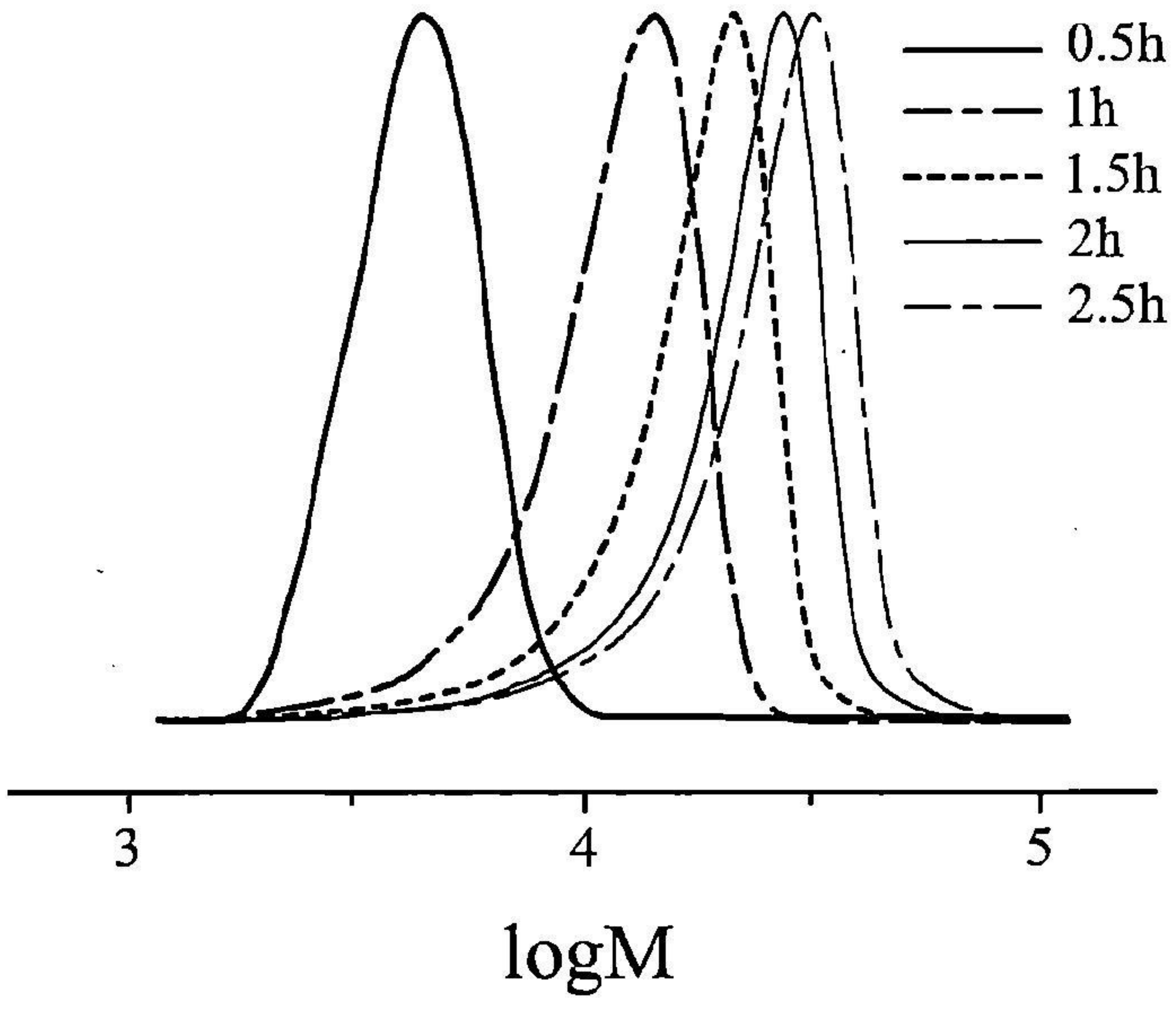
第 11A 圖



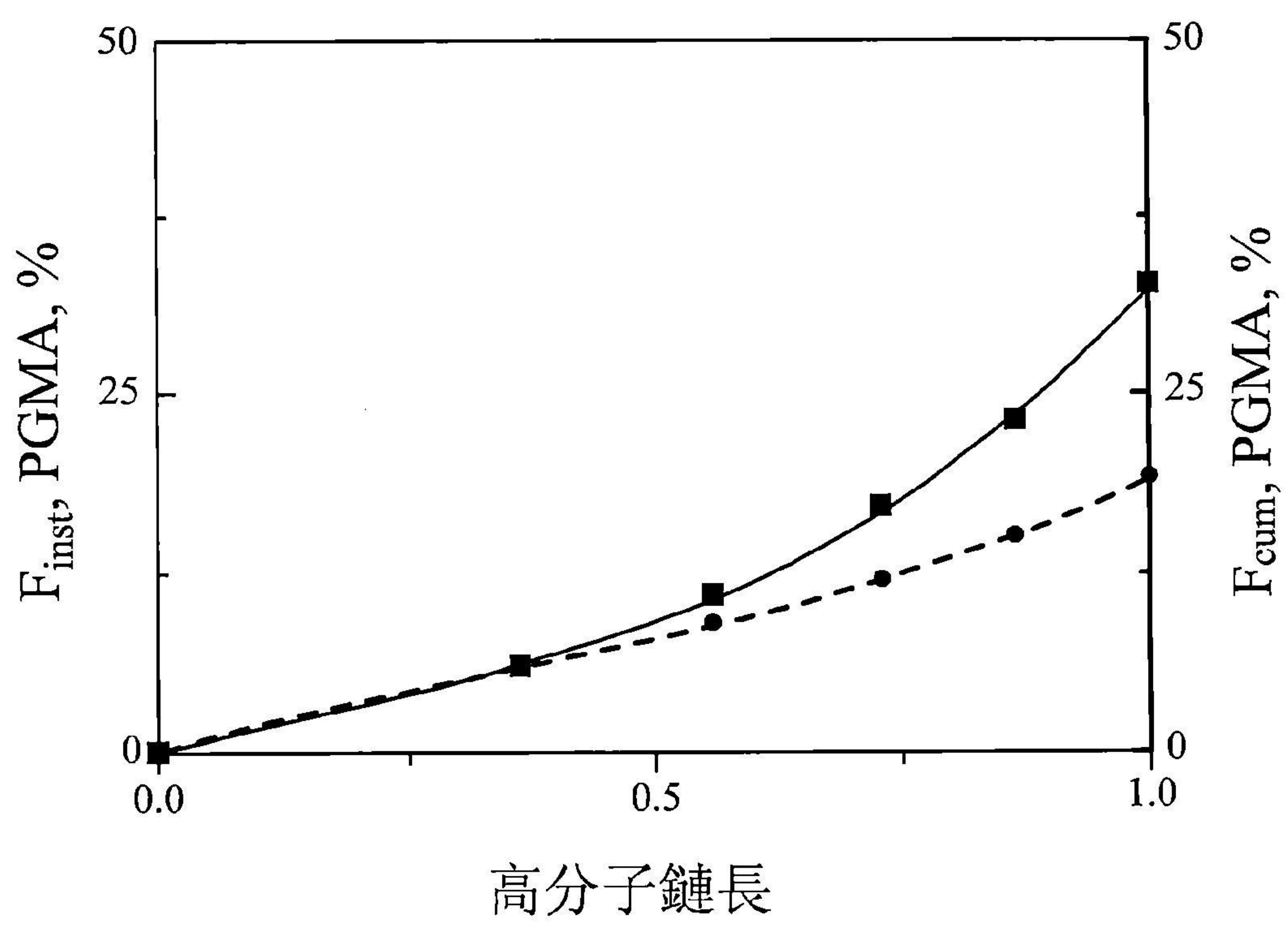
第 11B 圖



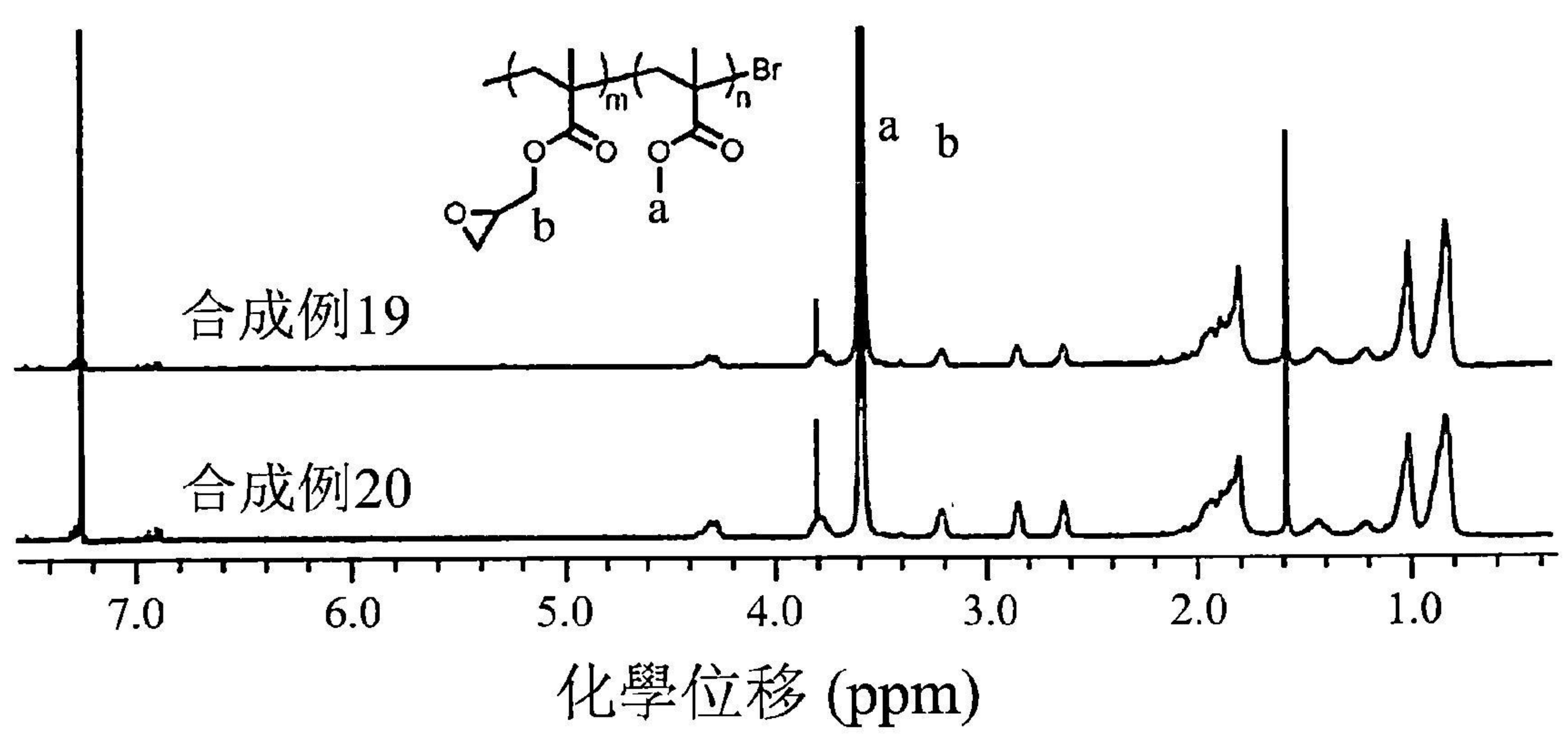
第 11C 圖



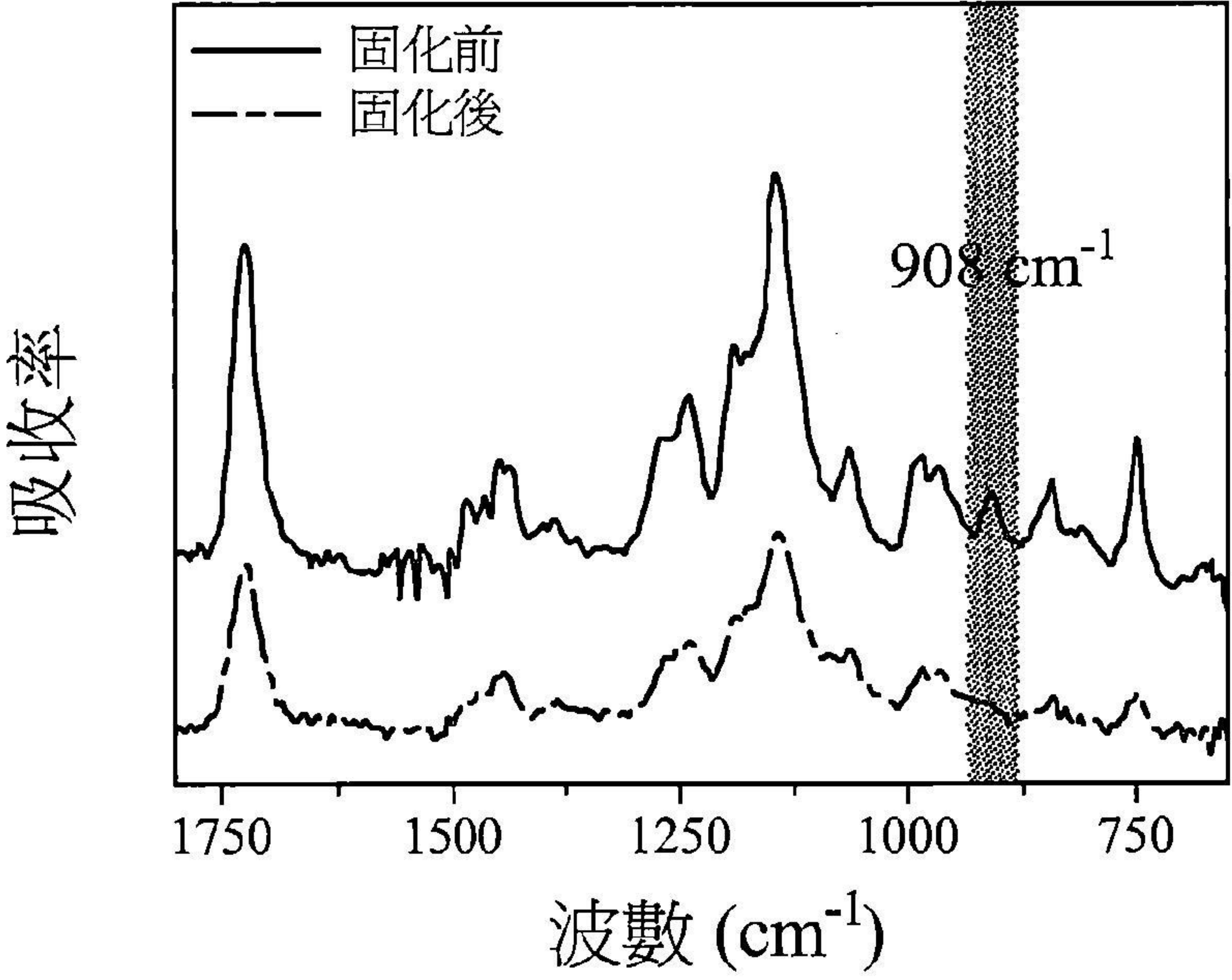
第 11D 圖



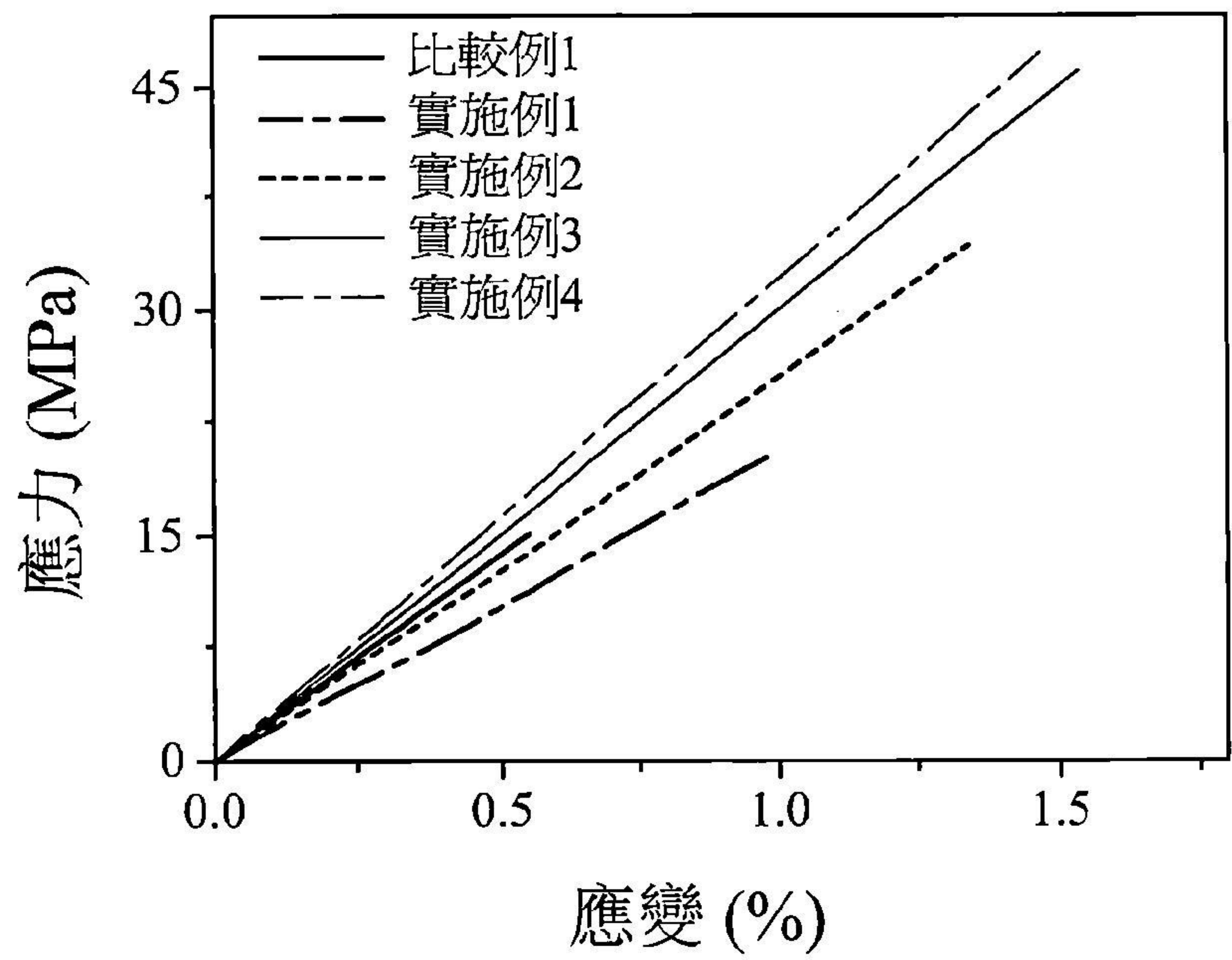
第 12 圖



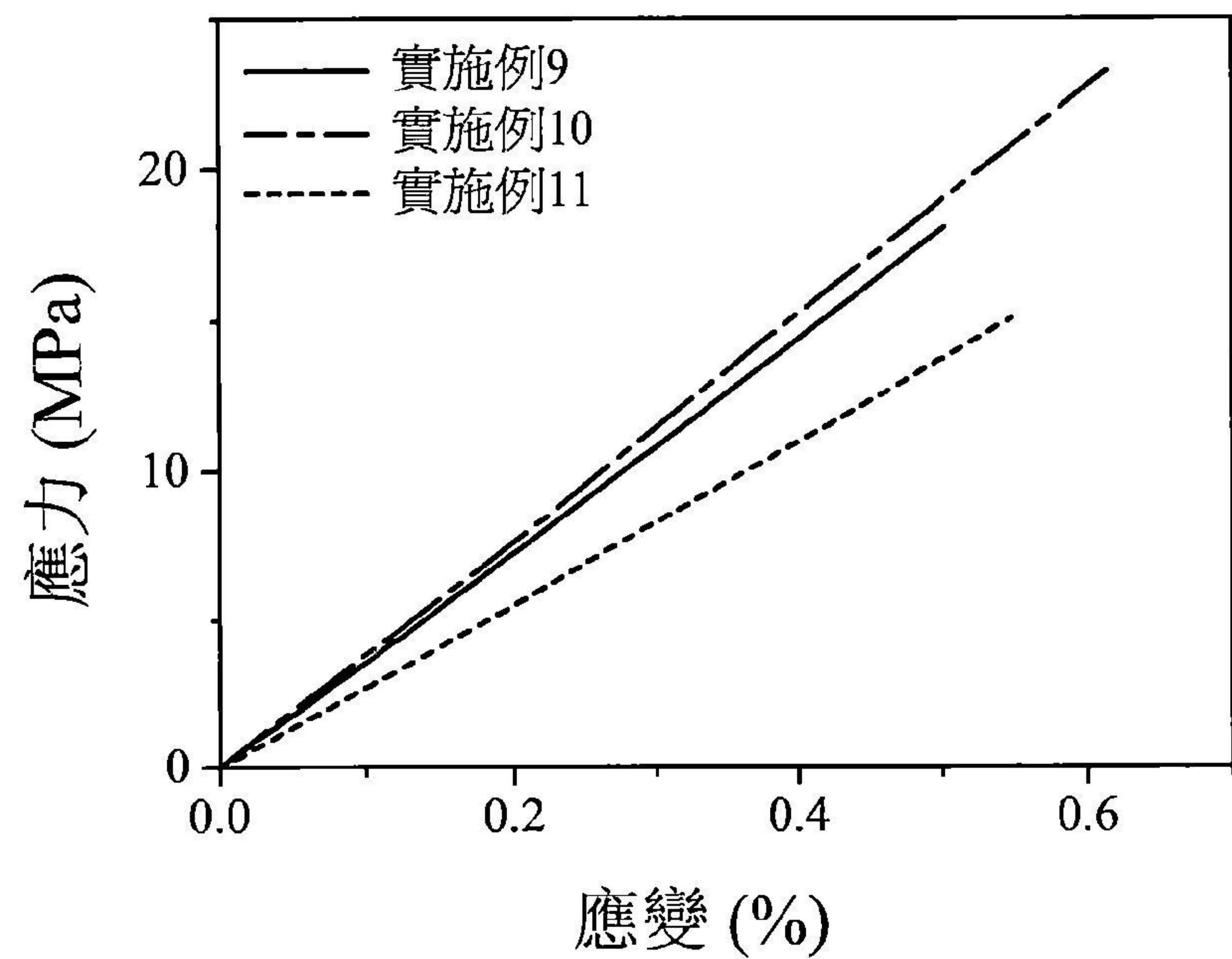
第 13 圖



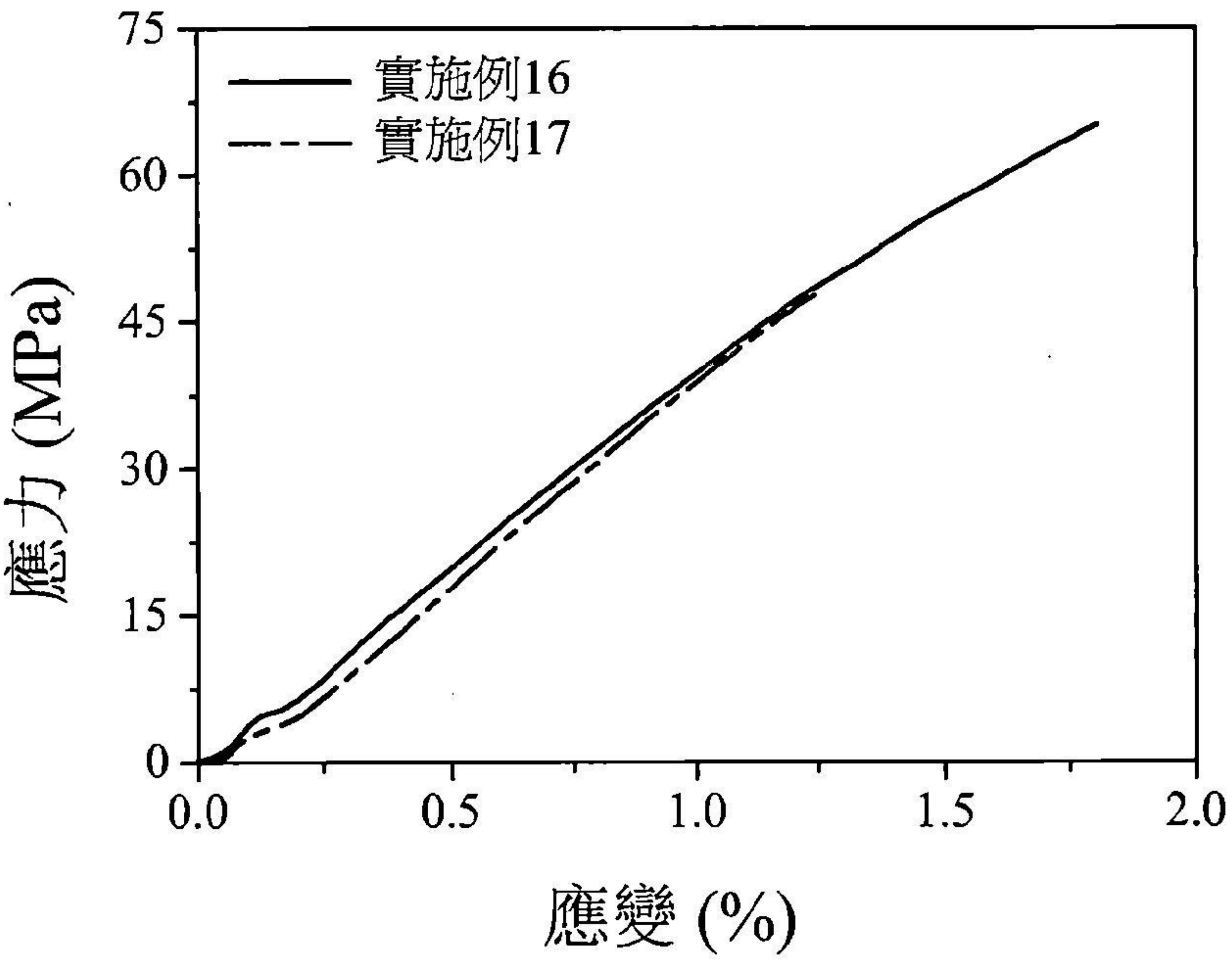
第 14 圖



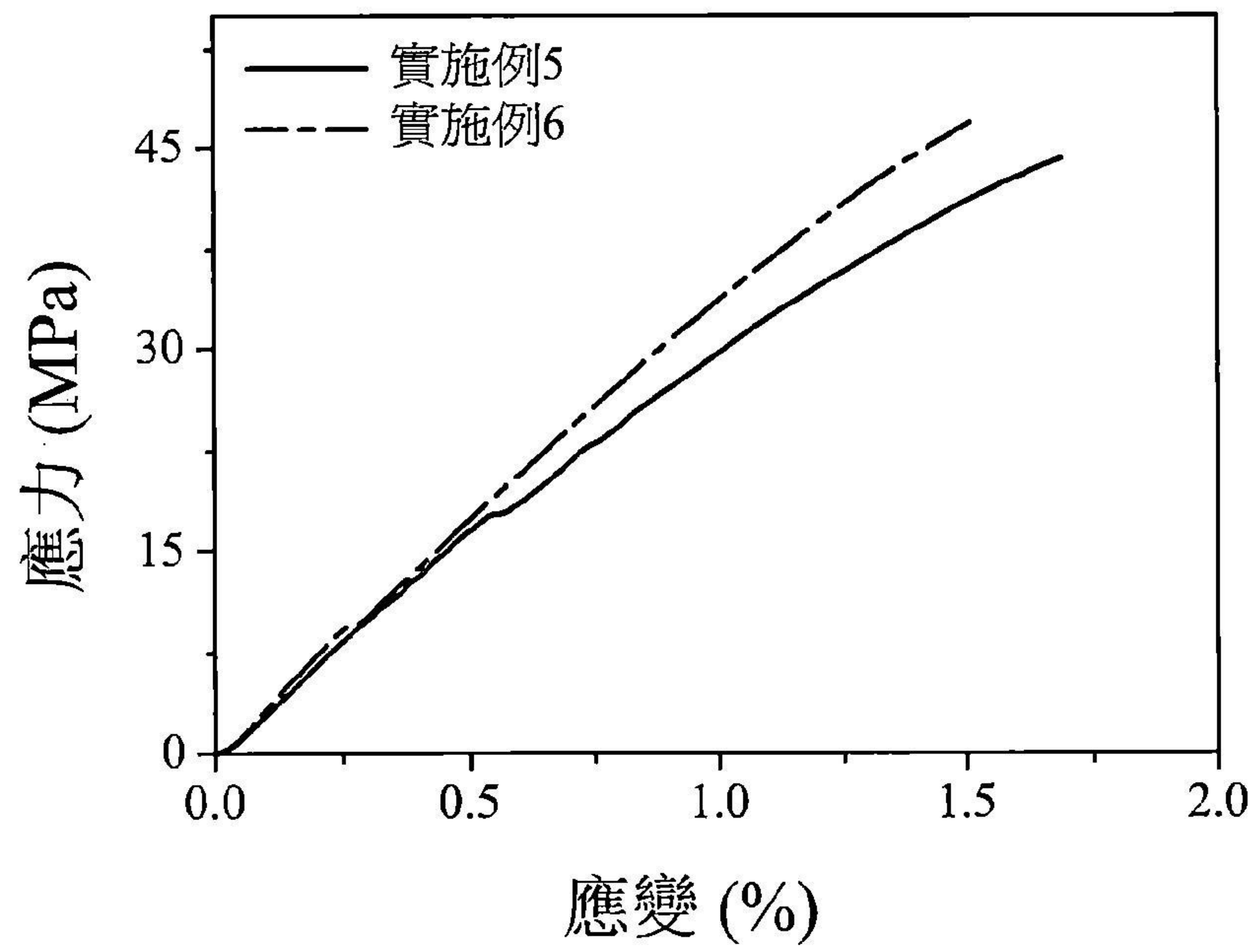
第 15 圖



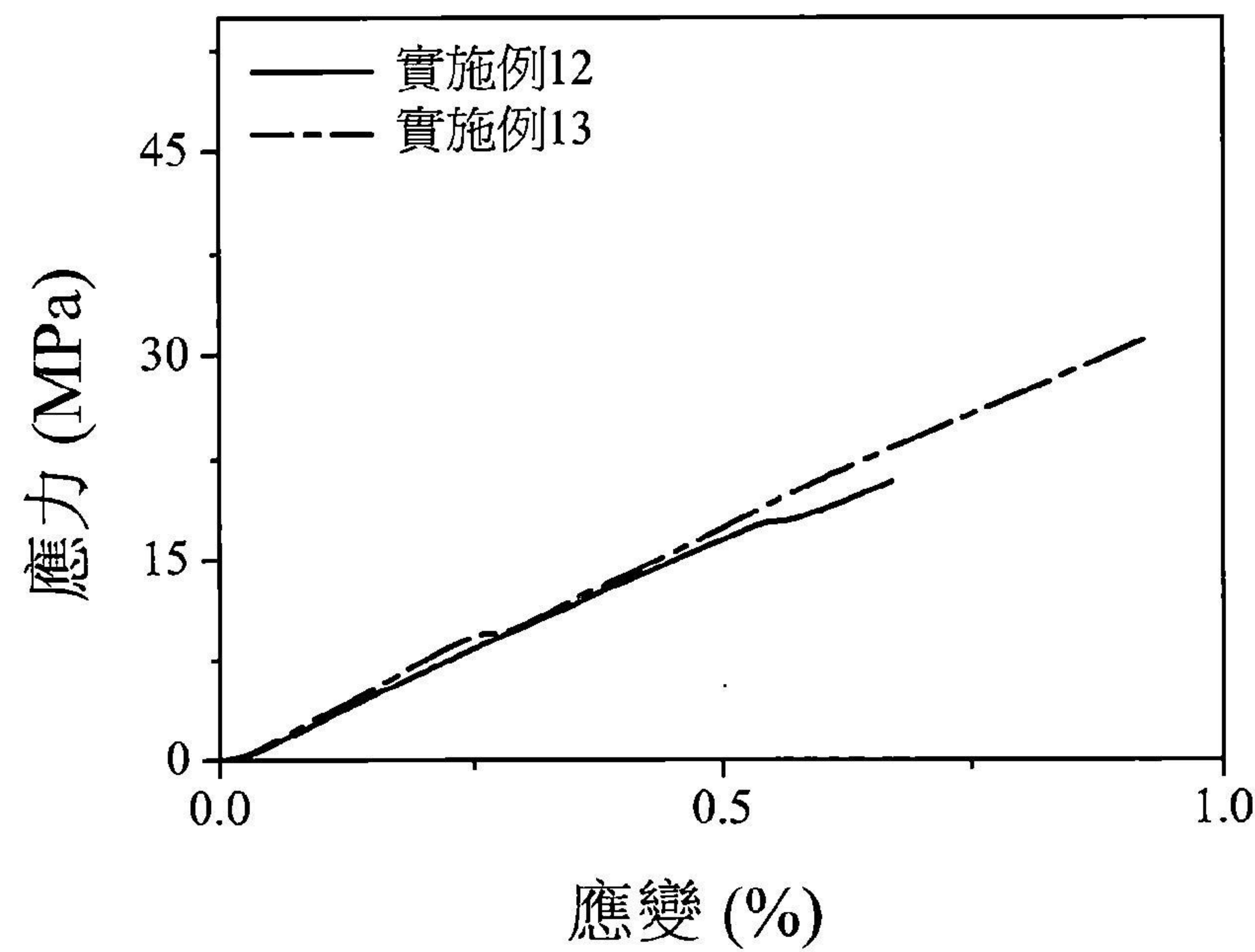
第 16 圖



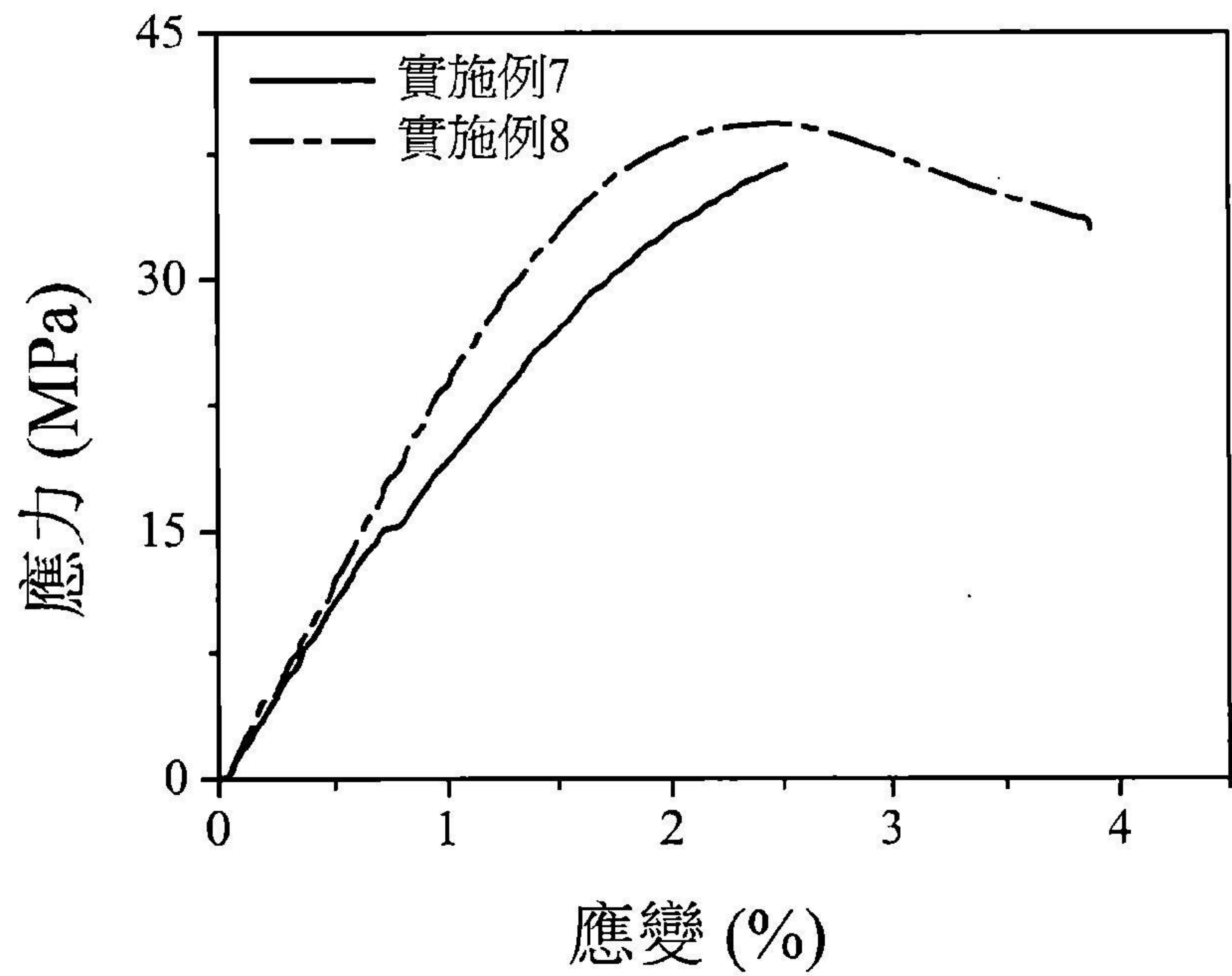
第 17 圖



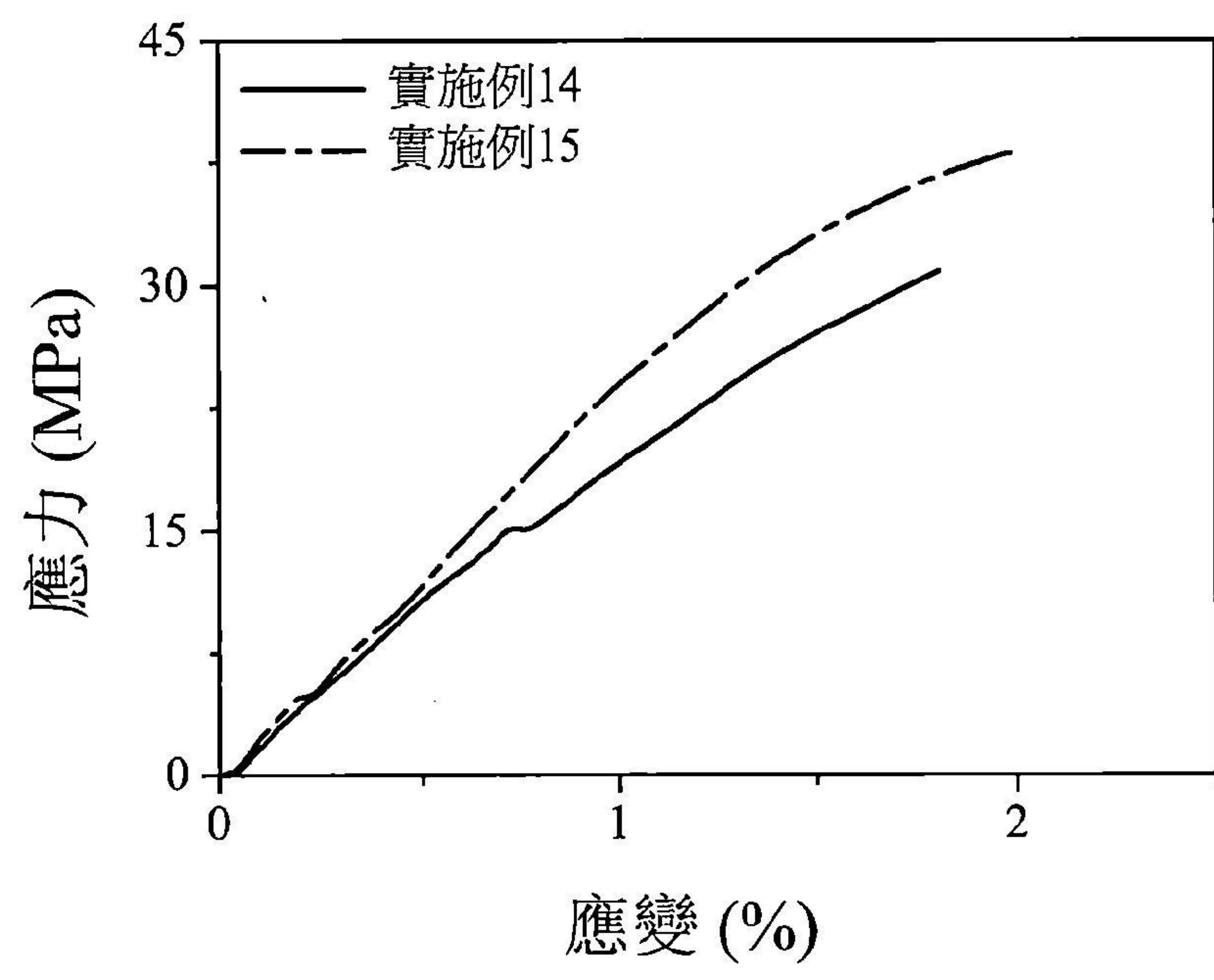
第 18 圖



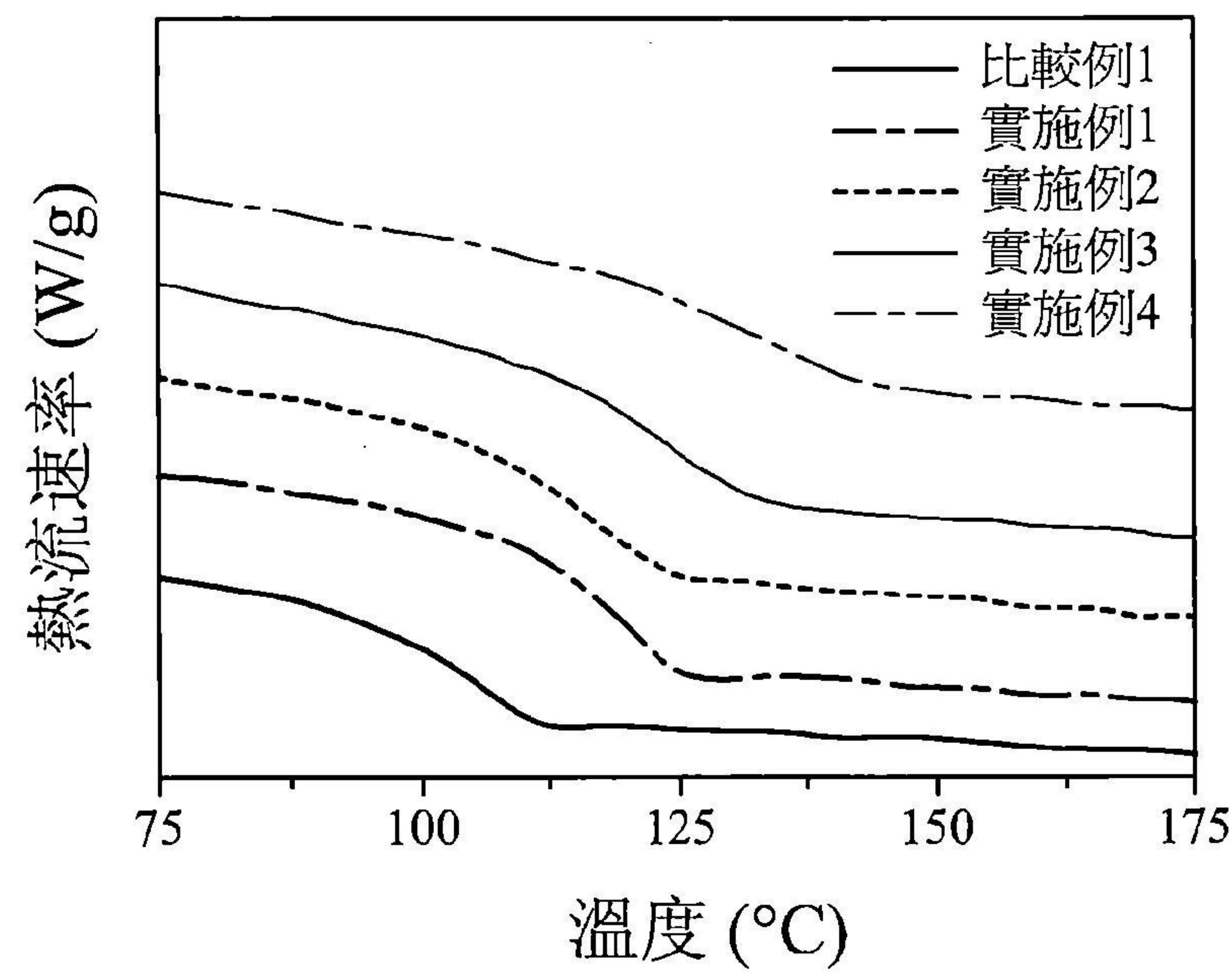
第 19 圖



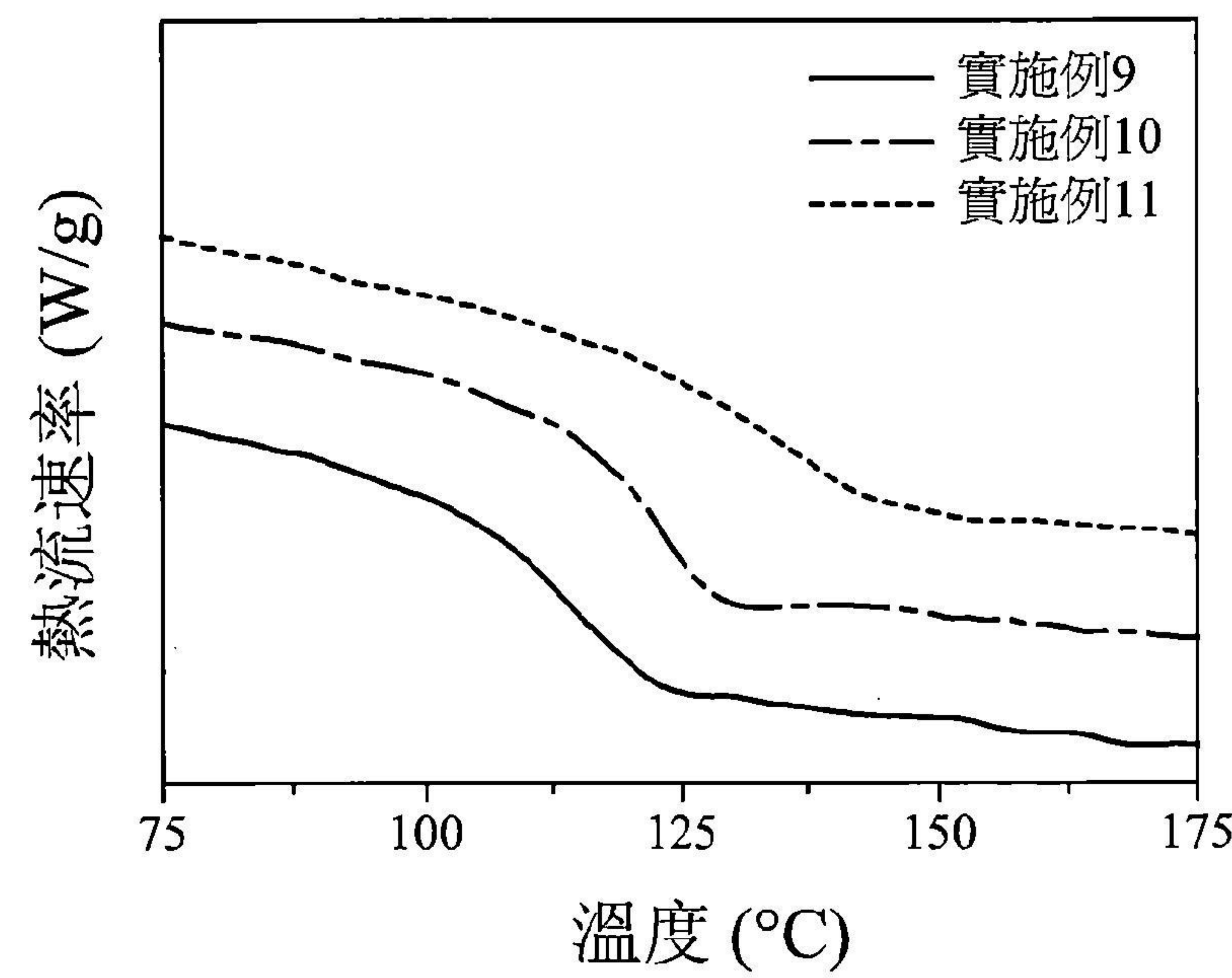
第 20 圖



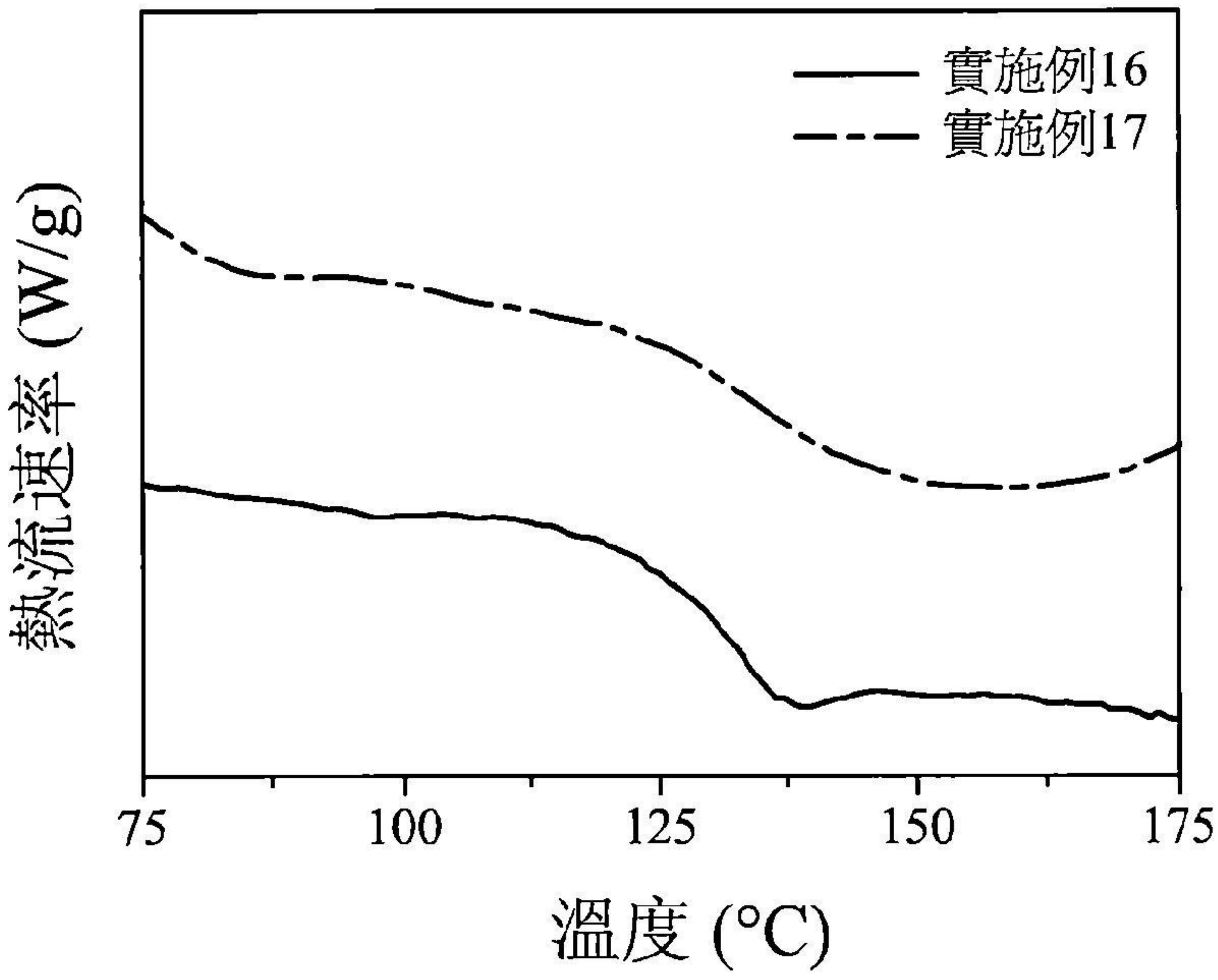
第 21 圖



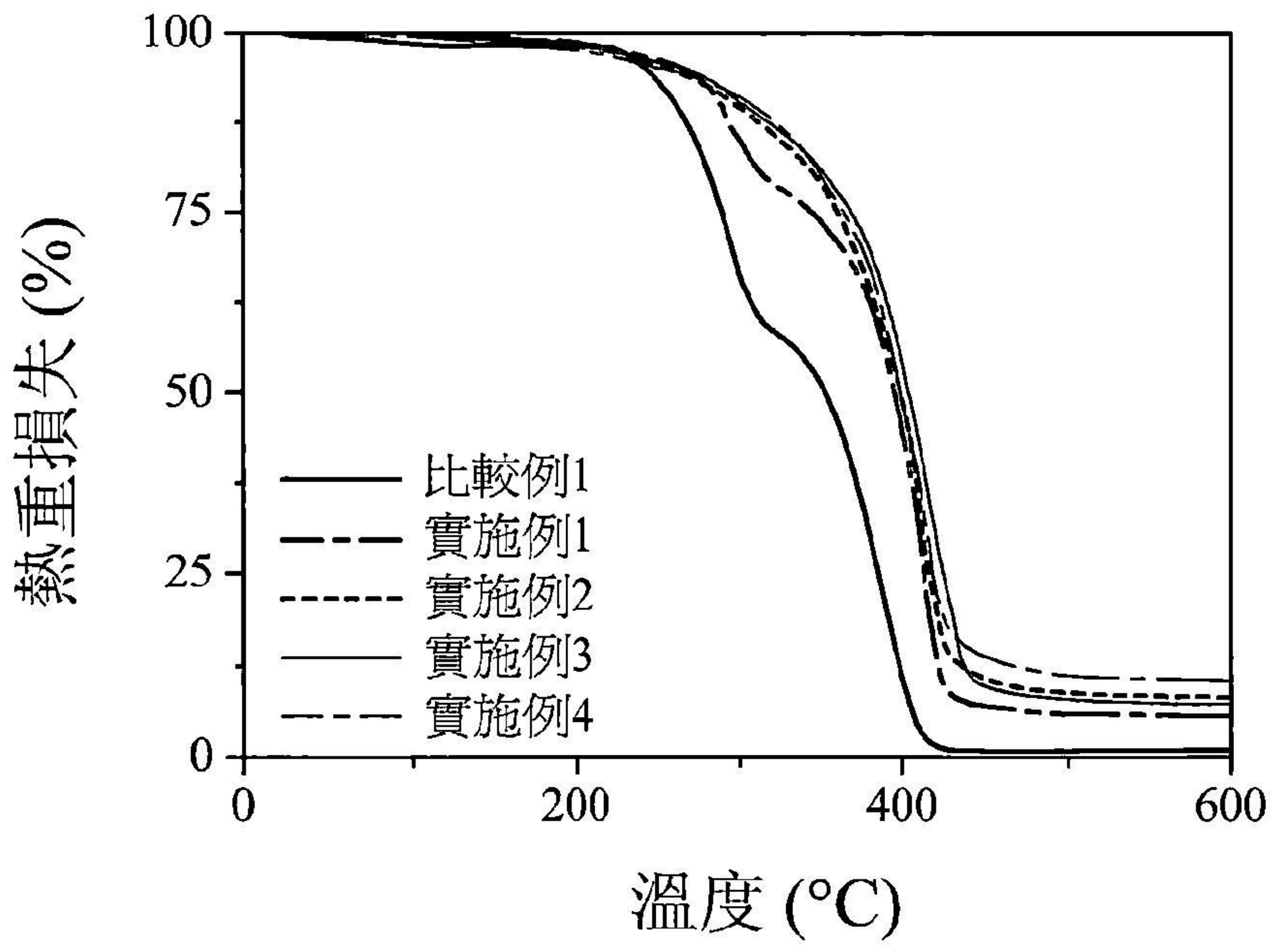
第 22 圖



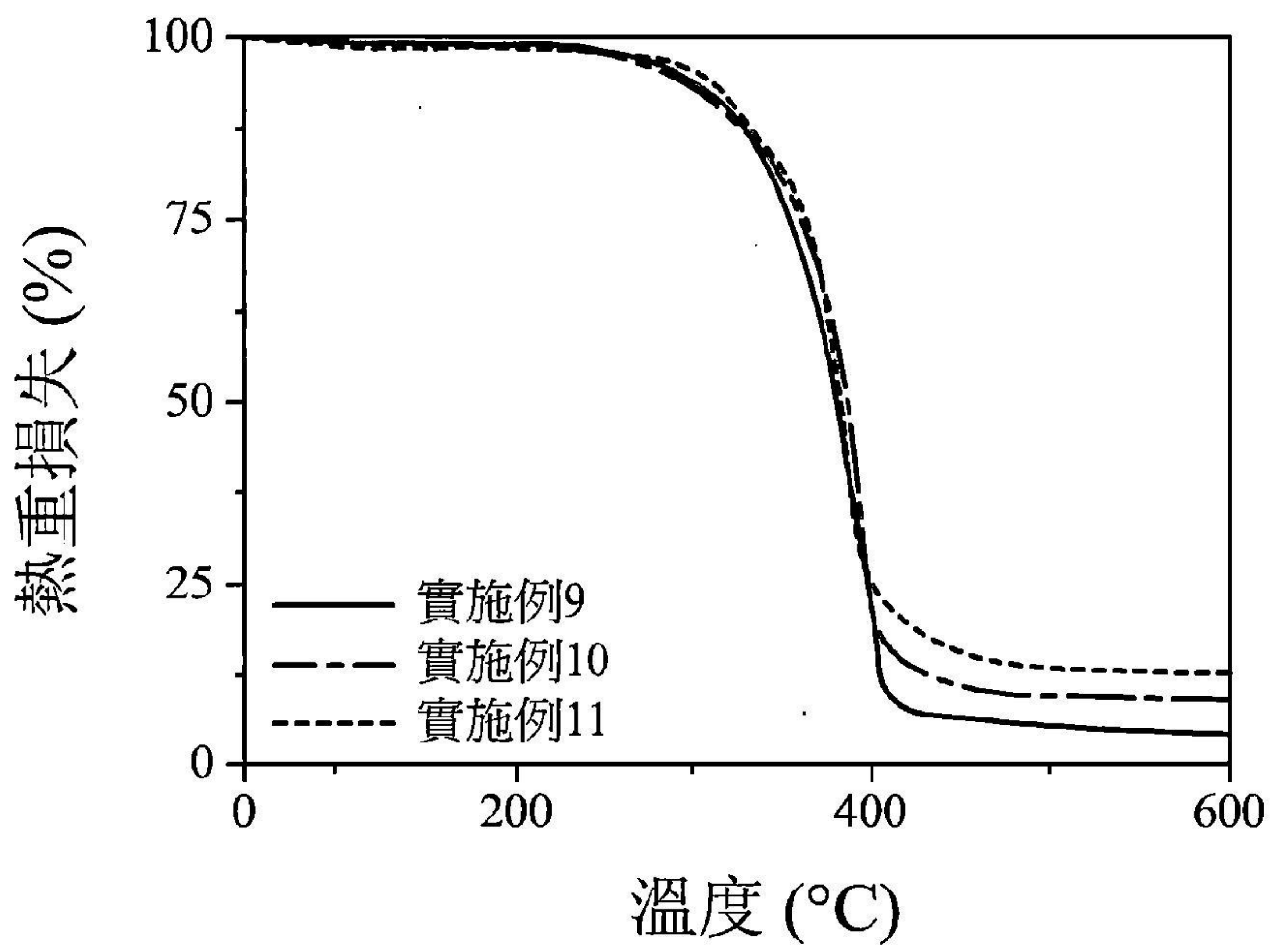
第 23 圖



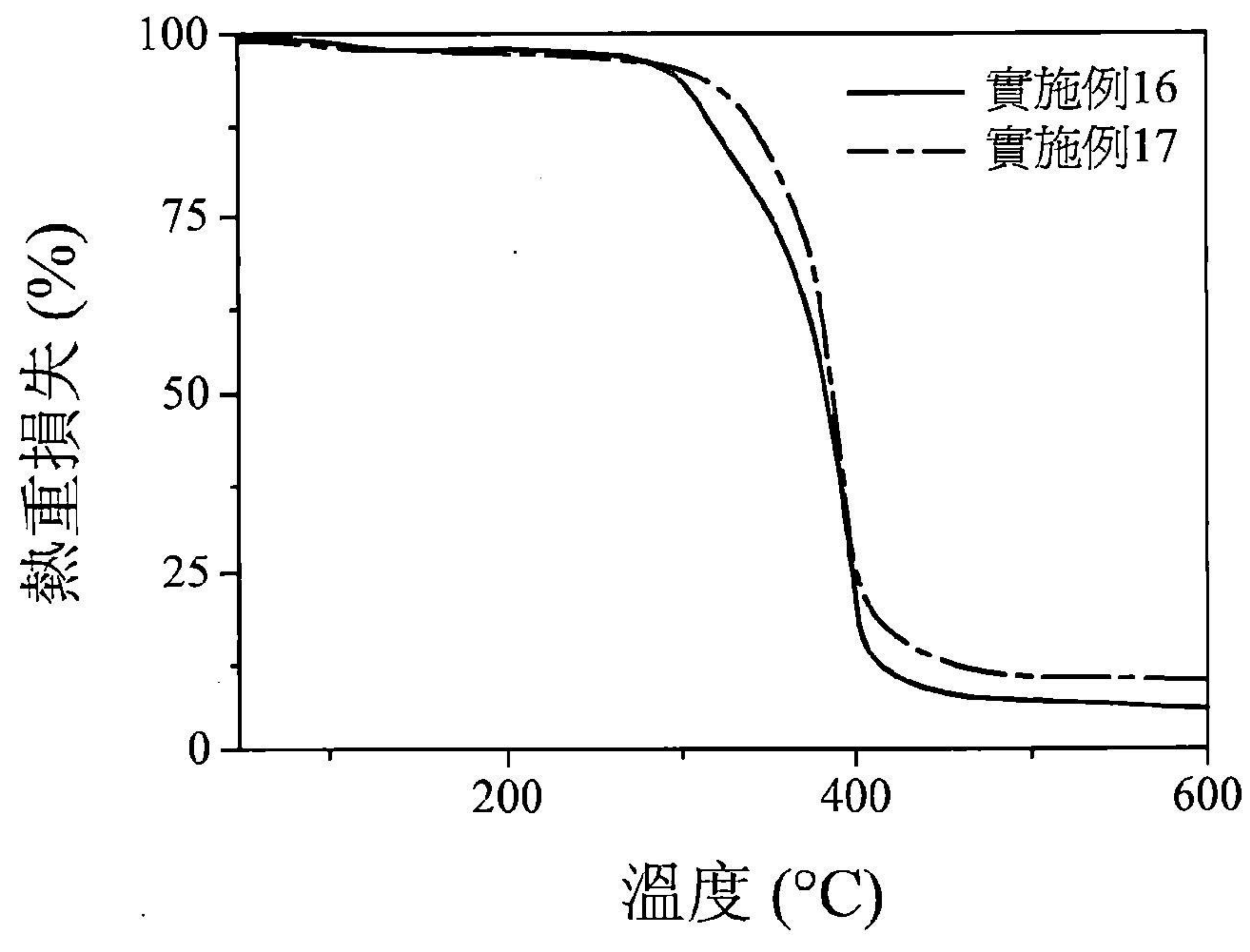
第 24 圖



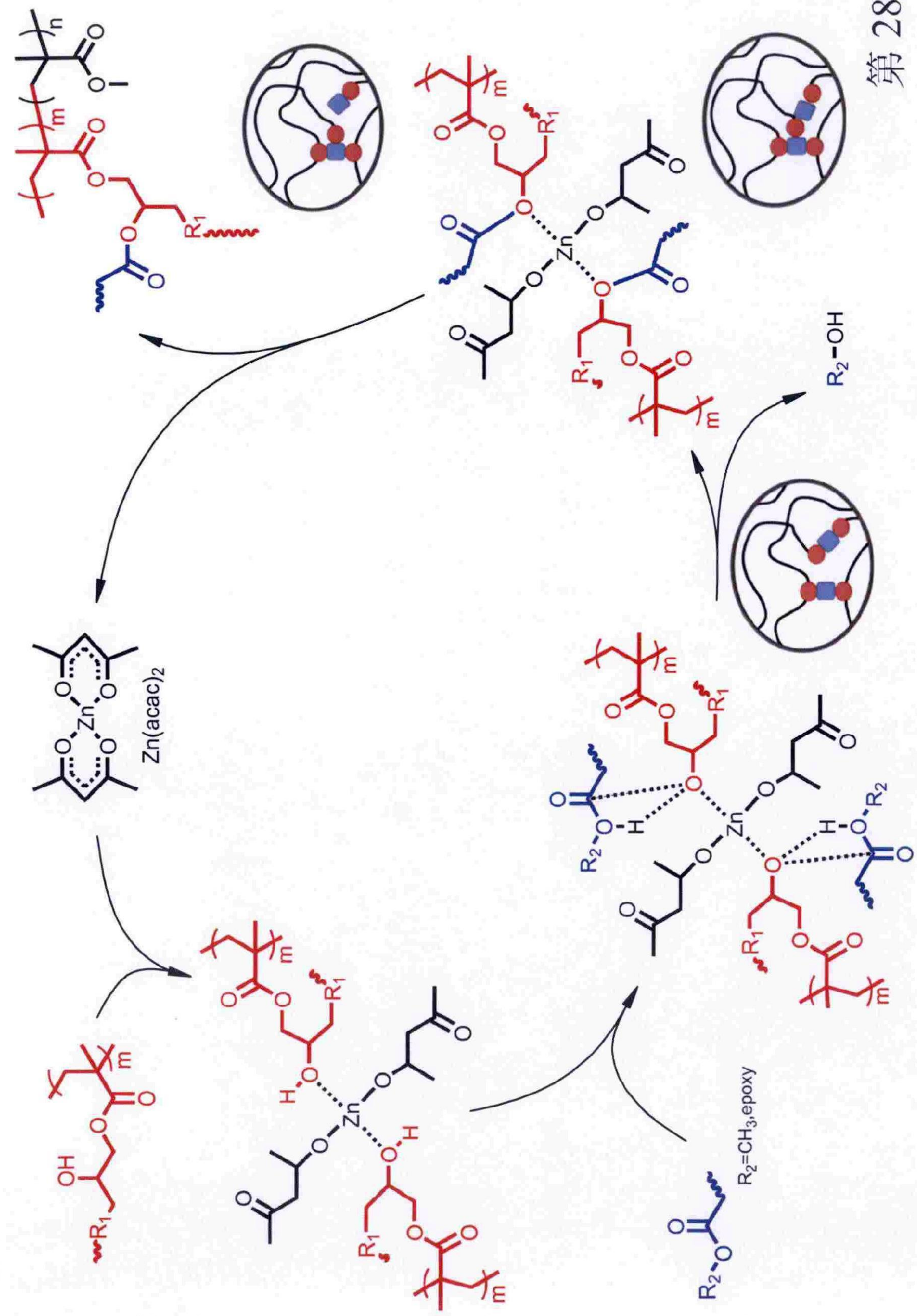
第 25 圖



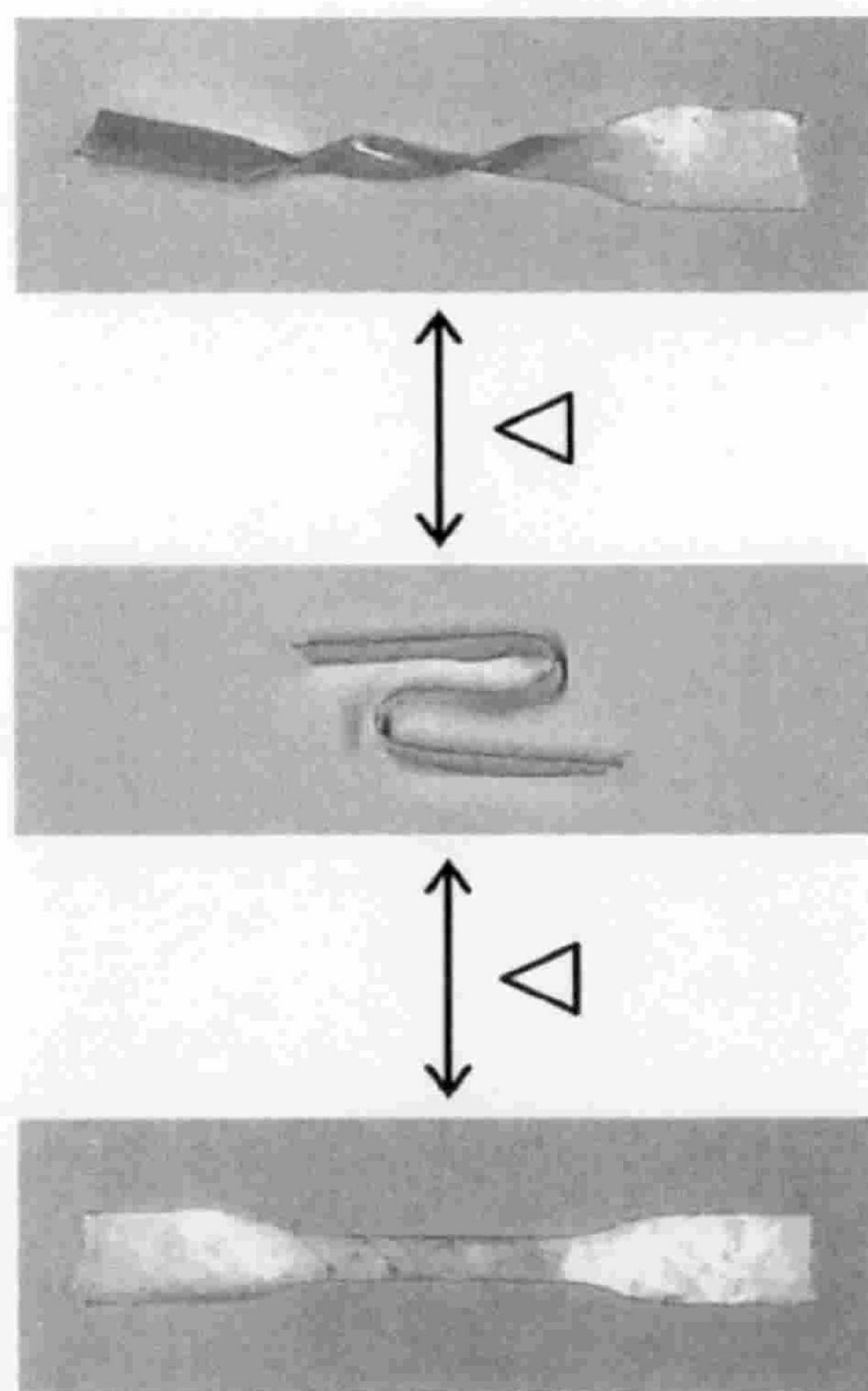
第 26 圖



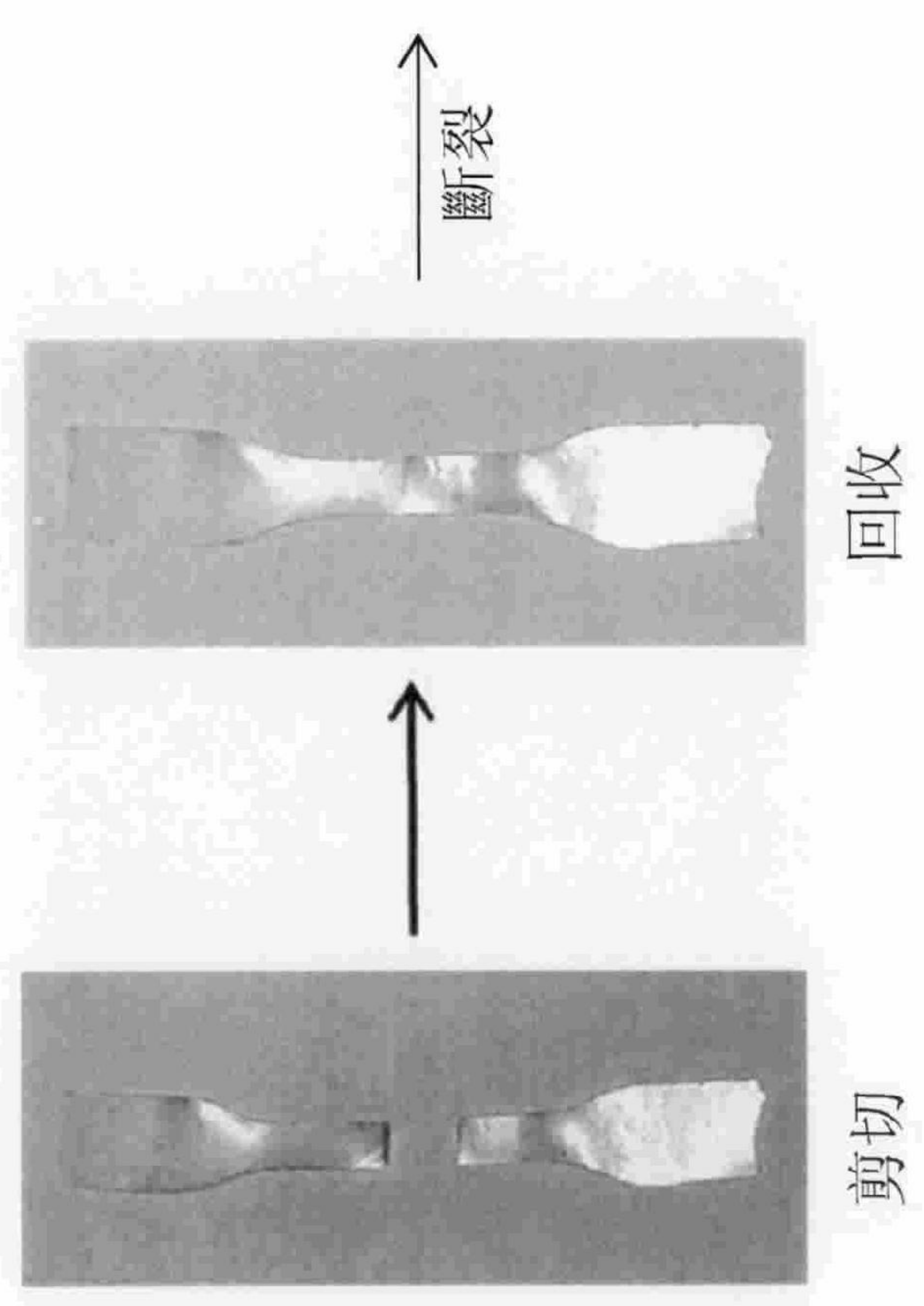
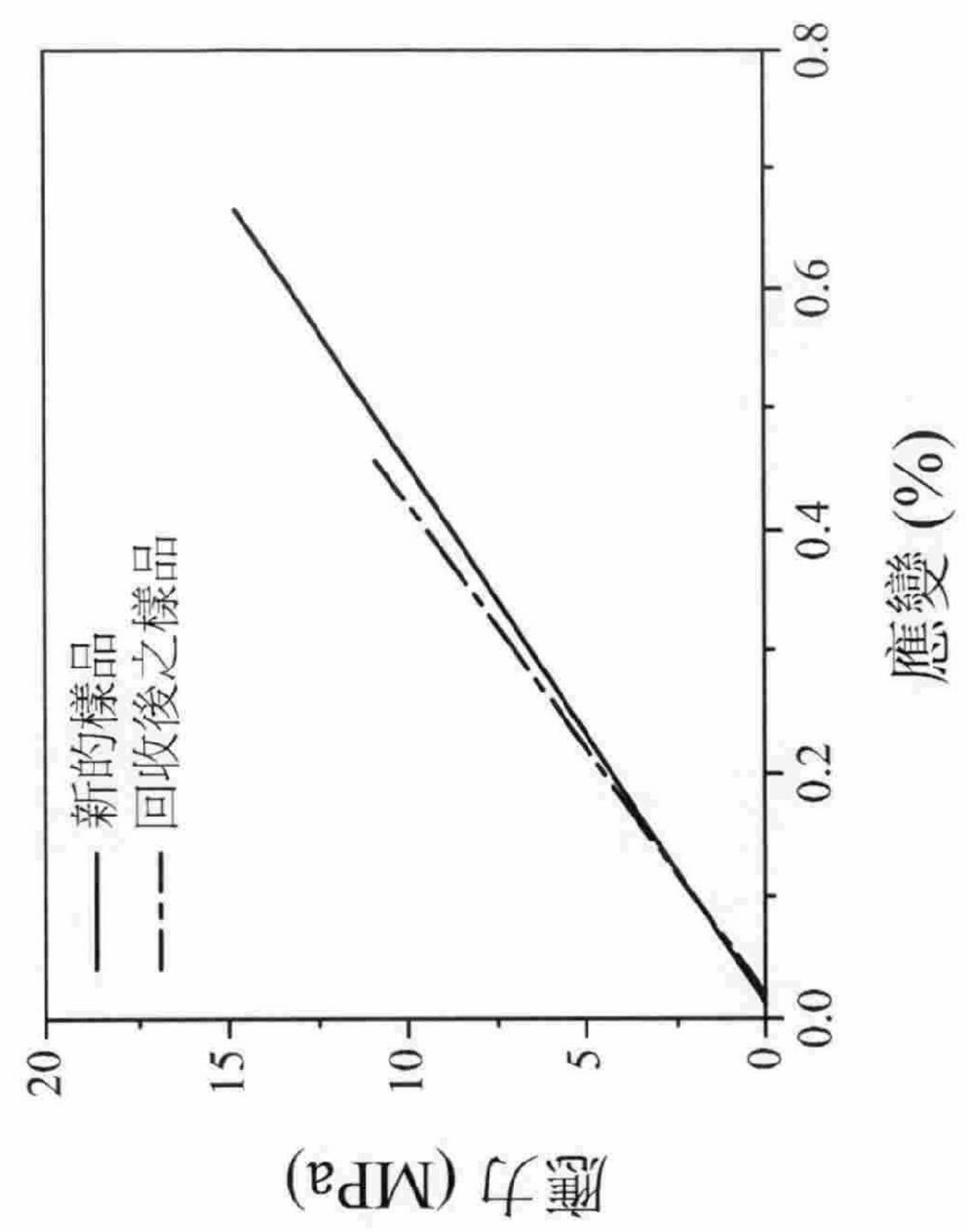
第 27 圖



第 28 圖



第 29A 圖



第 29B 圖