

第三章

實驗部份

3.1 實驗目的

本實驗首先以酯化反應修飾水溶性起始成為雙官能基起始劑 (difunctional initiator)，先後利用原子轉移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)及自由基聚合(free radical polymerization, FRP)，藉由條件控制合成出雙親性團聯共聚物—聚甲基丙烯酸環氧丙酯及聚乙炔吡咯烷酮 (poly(glycidyl methacrylate-*block*-vinyl pyrrolidone), PGMA-*b*-PVP)。隨後利用合成之雙親性團聯共聚物，經選擇適當溶劑及控制其他條件之下，製備出高規則蜂窩狀多孔性薄膜(regular honeycomb-structure microporous thin film)。

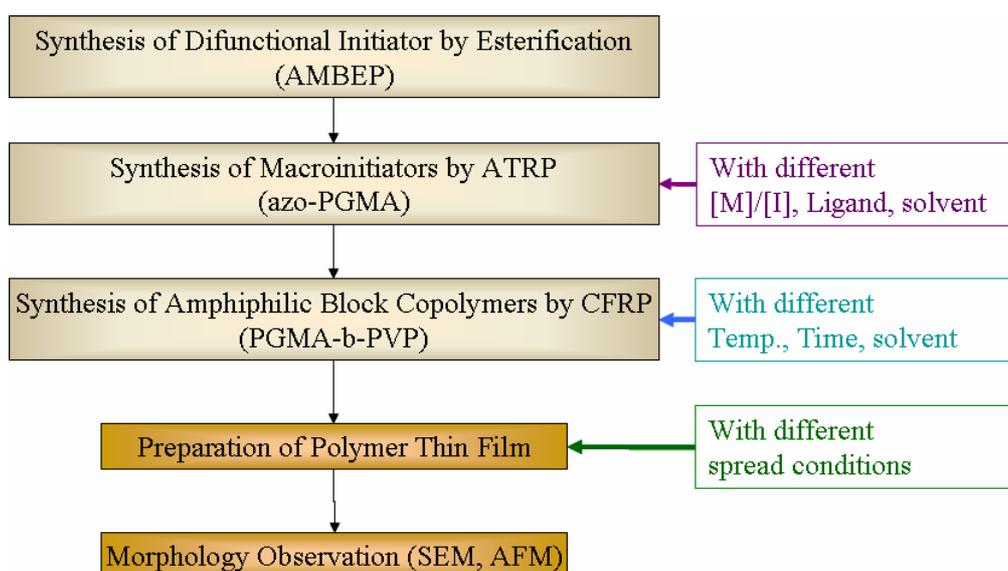


圖 3.1 實驗設計流程圖

3.2 實驗藥品

3.2.1 藥品純化

(1) 甲基丙烯酸環氧丙酯(glycidyl methacrylate, GMA)單體純化

將未經純化之甲基丙烯酸環氧丙酯(glycidyl methacrylate, GMA)單體加入適量氫化鈣進行攪拌以除去水分，加熱至 60°C 並以減壓蒸餾方式純化，冷凝蒐集純化後單體，以氫氣回壓、密封並存放於-10°C 待用。

(2) 乙烯吡咯烷酮(vinyl pyrrolidone, VP)單體純化

將未經純化之乙烯吡咯烷酮(vinyl pyrrolidone, VP)單體加入適量氫化鈣進行攪拌以除去水分，加熱至 50°C 並以減壓蒸餾方式純化，蒐集純化後單體，以氫氣回壓、密封並存放於-10°C 待用。

(3) 2,2'-聯吡啶(2,2'-bipyridyl)純化

將 2,2'-聯吡啶(2,2'-bipyridyl)溶於丙酮中，於低溫下進行再結晶，取下固體結晶物，隨後置於真空烘箱中乾燥，以除去溶劑。

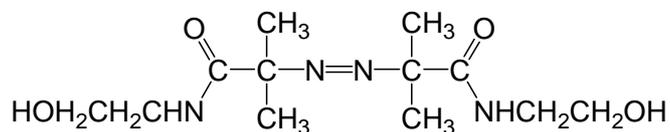
(4) 溴化亞銅(copper(I) bromide)之純化

將未經純化之溴化亞銅，加入醋酸攪拌約 24 小時後進行抽氣過濾，以試藥級乙醇反覆清洗濾餅，直至呈現灰白色後，置於 100°C 真空烘箱中乾燥，以除去乙醇及醋酸。

3.2.2 實驗藥品

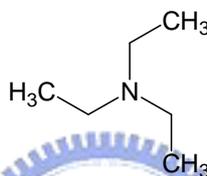
(1) 2,2'-azobis[2-methyl-*N*-(2-hydroxyethyl) propionamide] (AMHEP)

$C_{12}H_{24}N_4O_4$, FW=228.34, mp=140-145°C (WAKO, 98.0%)



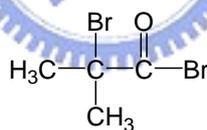
(2) Triethylamine (TEA)

$(C_2H_5)_3N$, FW=101.19, d=0.72, bp=88.9°C (TEDIA, 99.5%)



(3) 2-bromoisobutyryl bromide

$(CH_3)_2CBrCOBr$, FW=229.90, d=1.86, bp=162-164°C (TCI, 98%)



(4) Magnesium Sulfate, anhydrous

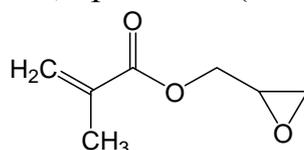
$MgSO_4$, FW=120.36, d=2.66, mp=1124°C (ACROS, 97%)

(5) Calcium hydride(10-100mm pieces)

CaH_2 , FW=42.09, mp=675°C (ACROS, 93%)

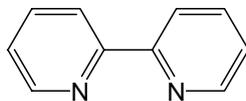
(6) Glycidyl methacrylate

$C_7H_{10}O_3$, FW=142.15, d=1.04, bp=189°C (ACROS, 97%)



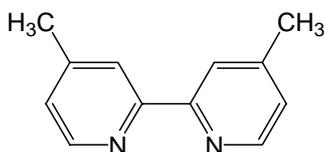
(7) 2,2'-bipyridyl

$C_{10}H_8N_2$, FW=156.19, mp=69-72°C (ACROS, 99⁺%)



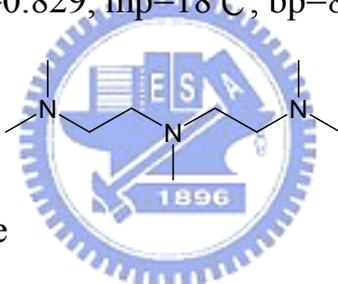
(8) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridyl

$C_{12}H_{12}N_2$, Fw=184.24, mp=169-174°C (Aldrich, 99.5%)



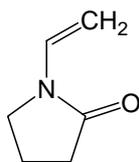
(9) N, N, N', N'', N''-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)

$C_9H_{23}N_3$, FW=173.30, d=0.829, mp=18°C, bp=85-86°C (TCI, 99⁺%)



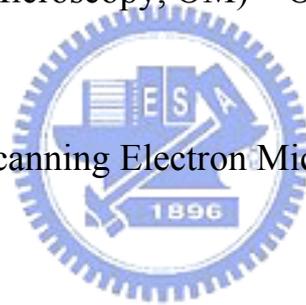
(10) 1-vinyl-2-pyrrolidone

C_6H_9NO , FW=111.14, d=0.829, bp=92-95°C (ACROS, 99⁺%)



3.3 實驗儀器

- (1) 質譜分析儀(Mass Spectrum Analysis) : Micromass TRIO-200
- (2) 核磁共振光譜儀(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) :
Varian Unityinova 500MHz NMR Spectrometer
- (3) 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy,
FTIR) : Nicolet Avatar 320
- (4) 凝膠滲透層析(Gel Permeation Chromatography, GPC) : Waters
Model 510
- (5) 光學顯微鏡(Optical Microscopy, OM) : OLYMPUS, Japan, Type :
DP12
- (6) 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM) : HITACHI,
Japan, Type : S-4700



3.3.1 合成結構鑑定

3.3.1.1 質譜分析(Mass Spectrum Analysis)

質譜儀分析時，樣品必須先進行離子化，因樣品其物理、化學性質不同，而有各種不同離子化方式，一般易揮發性樣品則用電子撞擊游離法(electron impact ionization, EI)，或化學游離法(chemical ionization, CI)；非揮發性樣品，則用快速原子撞擊(fast atom bombardment, FAB)，或電灑法(electron spray ionization, ESI)等。因此各種樣品選擇適當的離子化法，再經質譜分析，即可進行樣品之結構性分析級定量分析測定。本實驗為將有機分子經 Electron Impact (EI)/70 ev 下碎裂，經過磁場分離後，帶電的小分子(molecular ion)才得以通過，依據質荷比(m/z)以決定分子質量。



3.3.1.2 核磁共振光譜((NMR)

核磁共振為研究自旋角動量不為零的原子核所具有的磁矩、與外加電磁波脈衝(pulse)所產生的磁作用力，進而對分子做結構上的分析鑑定。由於原子核本身具有磁矩，當受到固定外加靜磁場作用產生磁轉矩，會造成原子核穩定的進動(precession)，即 Larmor 頻率，會與外加靜磁場強度成正比，此時若垂直於外加靜磁場方向施以 Larmor 頻率相當的脈衝，會使原子核受到磁轉矩作用而激發躍

遷至 XY 平面上，而 XY 平面上之磁矩在接受線圈(receiver coil)上產生的感應電壓就會形成 NMR 的時域訊號(time domain signal)。雖然 NMR 光譜所量測的是原子核本身，但共振時的 Larmor 頻率與原子核外的電子雲分佈有極大的關係，不同官能基上的原子核 Larmor 頻率會對應到特別的區間，又稱為化學位移(chemical shift)，我們可透過不同之化學位移以鑑定分子結構。除了化學位移，原子核與原子核間透過化學鍵的 J-偶合作用(J-coupling)會使原先原子核的頻率分裂。此外透過化學位移，我們尚可利用積分面積比以求得原子核個數，另外針對共聚物以求得共聚組成與反應競爭比。



將樣品溶於氘化溶劑中，配成濃度約 20 mg/cm^3 之溶液，測其溶液態 ^1H 或 ^{13}C NMR 光譜。化學位移以 ppm 為單位，並以四甲基矽烷(tetramethylsilane, TMS) $\delta=0$ 為內標準，耦合常數(coupling constant)以 J 表示，單位為 Hz，而分裂方式(splitting pattern)定義如下：s 單峰(singlet)；d 雙重峰(doublet)；t 三重峰(triplet)；q 四重峰(quartet)；quint 五重峰(quintet)；m 多重峰(multiplet)；br 寬峰(broad)。

3.3.1.3 紅外線光譜儀(FTIR)

傅立葉轉換紅外線光譜儀包含干涉儀，其中包含固定鏡、可移動的鏡片和分光鏡，分光鏡可將一半的 IR 光穿透到移動鏡片，一半反射到固定鏡片，藉由鏡片的移動及分光鏡的作用，造成光的穿透及反射，再結合一起打到樣品上再由檢測器轉換成數位訊號。移動鏡片的移動速率是由電腦所控制的線性馬達所驅動的，移動鏡片不斷地前後移動造成光程差，產生相長或相消干涉，形成干涉圖譜。

不同的光學頻率的強度因特定速度而改變輸出光束，經由被干擾儀調頻，被調頻的輸出光束再導到樣品室內在到檢測器上，在檢測器上產生一個連續的電子訊號，電腦將干涉圖譜經由傅利葉數學運算的處理器轉換成全光譜，全光譜是 IR Source 最初始光譜，將樣品圖譜和背景圖譜相比較，得到穿透或吸收圖譜。由於有機化合物於紅外線光譜中皆有獨特之指紋區(吸收峰)，因此可由吸收峰判斷有機化合物之組成分，僅少數光學異構物吸收峰會相同。對於應用分析高分子材料皆具有極佳的解析度，因傅立葉轉換儀透過快速的掃描使得訊號與雜訊比相對提高，另外修正背景(如： H_2O , CO_2)之功能也能使圖譜更為清楚、雜訊更為減低，因此由 FT-IR 光譜除了可定性判讀材料的分子組成份與結構特性。利用分子伸縮(Stretching)或彎曲(Bending)振動時所需的能量和紅外線能量相近的

原因，所以當用紅外線照射樣品時會有不同之吸收峰。而紅外光光譜儀除了可用以鑑定分子主要官能基之外，亦可判別分子間有無交互作用力以作為定性之探討。

樣品製備分為固體與液體，液體樣品製備方法為事先取 10 mg 樣品溶解於 1 mL 溶劑中，隨後將溶液滴加至溴化鉀(KBr)鹽片表面上，進行烘乾除去溶劑即可進行掃描光譜。而固體樣品製備方法為將固體與溴化鉀以 1: 99 比例混合後研磨，並壓製成薄鹽片即可進行掃描光譜。掃描次數 32 次，解析度為 1 cm^{-1} ，量測範圍為 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，在氮氣環境下操作，以避免鹽片吸收空氣中的水氣與二氧化碳。



3.3.1.4 凝膠滲透層析(GPC)

利用矽膠或聚合物粒子組成的均勻網狀孔隙作為填充物的層析管柱，使溶劑與溶質分子擴散並流動於其中。將聚合物稀釋溶液的試樣自管柱上游注入，被溶劑沖至下層析管柱，當聚合體經過層析管柱時，較小的分子較深入凝膠內部的微孔，較大的分子能滲入的孔較少或根本無法滲入，因此較小的分子滯留在管柱的時間較長，較大的分子先被溶劑帶出層析管柱，再以紫外線或紅外線檢測器，檢測管柱流出的試樣濃度轉換成折射率，而可有效地分離聚合

物以測得聚合物之數目、重量平均分子量(M_n 、 M_w)及分子量分佈 (polydispersity index, PDI)。

Hitachi L7100 幫浦，L-7420 紫外光偵測器(UV detector)，Refractive Index detector 折射偵檢器(RI detector)，兩管 PS400、PS40 管柱串聯，紫外光偵測波長為 254 nm，以 N, N -二甲基甲醯胺(dimethylformamide)為流動相，流速為 $0.6 \text{ cm}^3/\text{min}$ ，溫度為 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。以聚苯乙烯(polystyrene)為標準品，標準品配製範圍為 $M_w=500\sim 100,000 \text{ g/mol}$ ，配製濃度為 $0.5\sim 1.0 \text{ wt}\%$ 。取樣品 2 mg，溶於 0.6 mL N, N -二甲基甲醯胺，樣品注射前須先利用 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 過濾器除去雜質以防止層析管堵塞，隨後注入 $25 \text{ }\mu\text{L}$ 至層析管柱中，求出其滯留時間，再將數個不同分子量的滯留時間與分子量作圖求出一檢量線。而待測樣品分子量的分析法即為取得待測樣品所對應滯留時間後，再對應出檢量線上相同滯留時間所代表的分子量即為待測樣品相對之分子量。

3.3.2 多孔性薄膜表面形貌觀察

3.3.2.1 光學顯微鏡(OM)

光學顯微鏡之裝置極為簡便，其成像原理是利用可見光照射在試片表面，造成局部散射或反射以形成不同的對比。然而由於可見光波長約 400~700 nm，因此成像解析度較差。一般而言，肉眼鑑別率僅 0.2 μm ，當光學顯微鏡之最佳解析度達 0.2 μm 時，理論上其最高放大倍率為 1000 倍，雖放大倍率有限，但視野為所有成像系統中最廣，因此光學顯微鏡仍能提供許多初步的結構資料而具有參考價值。本實驗中為使用透明玻璃基板，使用光學顯微鏡使選擇穿透式光源，同時配合偏光板以觀察多孔性薄膜之表面結構。



3.3.2.2 掃描式電子顯微鏡(SEM)

掃描式電子顯微鏡為利用電子束經過不同電磁透鏡聚焦、入射掃描試片，同時偵測二次電子所得到的影像；其原理與光學顯微鏡相似，僅由電子取代光子，又因入射電子之物質波長較可見光波長短，因此可獲得較佳的解析度及較高的放大倍率，亦可顯示清晰的三度空間影像；其放大倍率約 10~1,000,000 倍，解像力在 5 nm 左右，並且能夠產生 3~500 倍於光學顯微鏡的景深。

由於電子顯微鏡是利用電子束代體光源產生影像，並且需要在

真空環境下運作，因此試樣必須能夠承受真空及電子線的照射，且在鍍金的過程中不會發生形變，以免無法反應試樣原來的真實情況。

首先使用乙醇將銅製基座反覆清洗數次並乾燥後，將碳膠平坦地黏著固定於基座，隨後將裁剪約 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 之試片固定於碳膠上，並以吹球將樣品表面上未固定粒子或污物除去，以避免掃描過程中發射出電子將粒子打飛而污染儀器設備，最後將製妥樣品以真空蒸鍍器(vacuum deposition)真空鍍上微量金使樣品具導電性，以掃描式電子顯微鏡分別觀察不同試樣之結構型態。



3.4 實驗步驟

3.4.1 以酯化反應修飾雙官能基起始劑(AMBEP)(圖 3.3)

將 2,2'-azobis[2-methyl-*N*-(2-hydroxyethyl) propionamide] (2.50 g, 8.67 mmol) 置於反應瓶中，完成進料裝置後反覆抽真空、通氫氣。分別注入三乙基胺(triethylamine) (3.05 mL, 21.68 mmol) 及三氯甲烷(chloroform) (75 mL)。隨後再將 2-bromoisobutyl bromide (2.68 mL, 21.68 mmol) 注入反應瓶中。待反應試劑滴加完畢，反應槽維持於 0°C 冰浴下使均勻攪拌約一小時，待升回室溫繼續反應約三至四小時。反應由淡黃透明溶液逐漸變為混濁乳白色，以去離子水(75 mL×3) 反覆萃取鹽類及未完全酯化之反應物，直至有機溶液呈澄清透明。蒐集並加入適量硫酸鎂除去水分後過濾，濾液利用迴旋濃縮除去三氯甲烷，可獲得白色固體產物。白色固體產物可利用己烷/乙酸乙酯進行再結晶，取出結晶固體物，以室溫真空烘箱去除多溶劑與水分，即可獲得產率為 78 % (文獻值產率為 44 %) 之高純度產物 2,2'-azobis-[2-methyl-*N*-(2-(2-bromoisobutyryloxy)ethyl)propionamide] (AMBEP)。

(1) 核磁共振光譜(¹H NMR) (圖 3.4)

¹H NMR (500Hz, CDCl₃) δ: 7.24(s, 2H, e), 4.32(t, 4H, c), 3.67(q, 4H, d), 1.90(s, 12H, b), 1.35(s, 12H, a)

(2) 質譜分析(ESI MS) (圖 3.5) m/z: 608.9(M + Na⁺) (理論值 609.3)

3.4.2 以原子轉移自由基聚合法合成巨起始劑(Azo-PGMA)(圖 3.6)

分別取雙官能基起始劑 2, 2'-azobis[2-methyl-*N*-(2-(2-bromoiso-butryloxy)ethyl) propionamide] (AMBEP) (0.29 g, 0.50 mmol)、2, 2'-聯吡啶(2, 2'-bipyridyl) (0.16 g, 1.00 mmol)、溴化亞銅(CuBr) (0.07 g, 0.50 mmol)置於反應瓶中，進行抽真空、通氫氣回壓，如此反覆抽通氣二次。

隨後注入溶劑二甲基甲醯胺(*N,N*-dimethylformamide) (13.65 mL, 0.10 mol)與單體甲基丙烯酸環氧丙酯(glycidyl methacrylate) (13.65 mL, 0.10 mol)，使混合溶液於冰浴下攪拌約三十分鐘以形成銅錯合物，整個反應過程置於充滿氫氣的反應瓶中。隨後將反應瓶置於冰浴中經三次抽吸循環，以確保反應瓶中無殘留之氧氣，待回壓後置於室溫下反應約二至三小時。

反應完畢後，以約五倍的四氫呋喃(tetrahydrofuran)稀釋混合物，並加入適量陽離子交換樹脂(Amberlite, IR-120, H-form)攪拌約三十分鐘，直至離子交換樹脂顏色變綠為止以移除催化劑。在過濾漏斗填裝約三公分高之中性氧化鋁(Al_2O_3)，將溶液通過過濾器以去除反應液中的銅離子，蒐集濾液、並利用迴旋濃縮器(rotary)除去多餘溶劑。隨後將濃縮液緩慢滴加至約十倍的甲醇(methanol)溶液中進行再沉澱，取此白色固體物並以室溫真空烘箱乾燥約二十四小時去除

殘餘溶劑後，即為含偶氮官能基之巨起始劑聚甲基丙烯環氧丙酯
(poly(glycidyl methacrylate, Azo-PGMA)。

(1) 核磁共振光譜 (圖 3.7)

^1H NMR (500Hz, CDCl_3) δ : 4.27(d, 1H, c1), 3.79(d, 1H, c2), 3.21(m, 1H, d), 2.82(t, 1H, e1), 2.61(d, 1H, e2), 0.92(s, 3H, a)

(2) 紅外線光譜 (圖 3.8)

FTIR(KBr, pellet): C=O (1731cm^{-1}), C-O-C (1100cm^{-1})



3.4.3 以自由基聚合法合成團聯共聚物(PGMA-*b*-PVP) (圖 3.9)

取巨起始劑 Azo-PGMA (0.1mmol)置於反應瓶中，完成裝置後進行抽真空、通氫氣回壓，如此反覆抽通氣二次。隨後分別注入溶劑二甲基甲醯胺(*N, N*-dimethylformamide) (2.13 mL, 0.10 mol)與單體乙烯吡咯烷酮(vinyl pyrrolidone) (2.13 mL, 0.10 mol)。此混合溶液於室溫中進行攪拌、直至反應物完全溶解，隨後升至適當溫度以進行反應，整個反應過程置於充滿氫氣的乾燥反應槽中。

待反應完畢，以約五倍的四氫呋喃(tetrahydrofuran)稀釋混合物，並緩慢滴加至約十倍的乙醚(ethyl ether)溶液中進行再沉澱。蒐集此白色沉澱物，再將其溶解於三氯甲烷(chloroform)中，緩慢滴加至約十倍的乙醚中進行再沉澱。取下此白色沉澱物後，以四氫呋喃為溶劑，利用索氏萃取(S Soxhlet extraction)進行約二十四小時萃取及純化，以除去巨起始劑 Azo-PGMA，隨後置入 50 °C 真空烘箱中乾燥約二十四小時，此即為團聯共聚物 poly(glycidyl methacrylate-*block*-vinyl pyrrolidone) (PGMA-*b*-PVP)。

(1)核磁共振光譜 (圖 3.10)

^1H NMR (500Hz, CDCl_3) δ :7.18(s, 2H), 4.32(t, 4H), 3.67(q, 4H), 1.90(s, 12H), 1.35(s, 12H)

(2)紅外線光譜 (圖 3.11)

FTIR(KBr, pellet): C=O (1677cm^{-1})

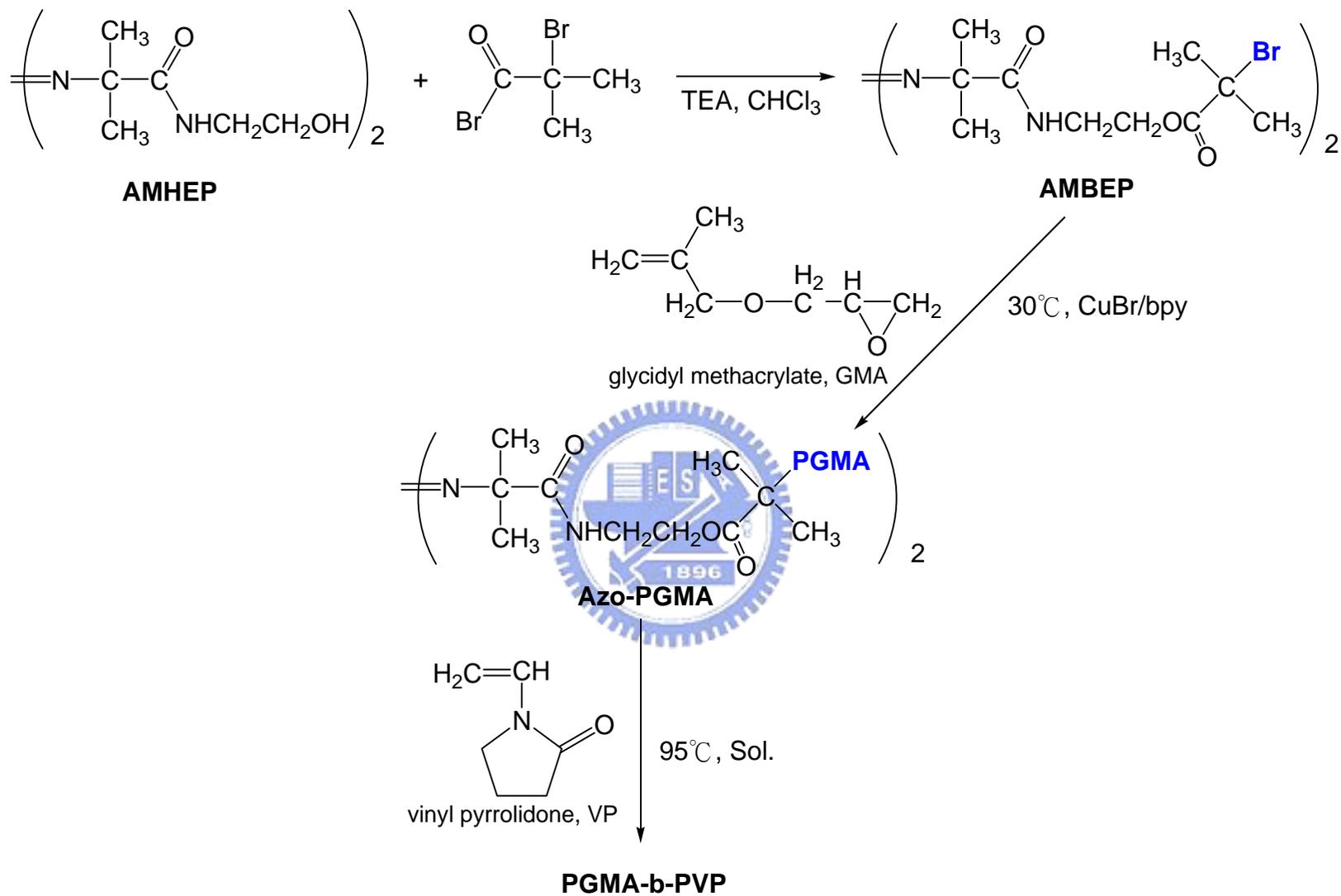
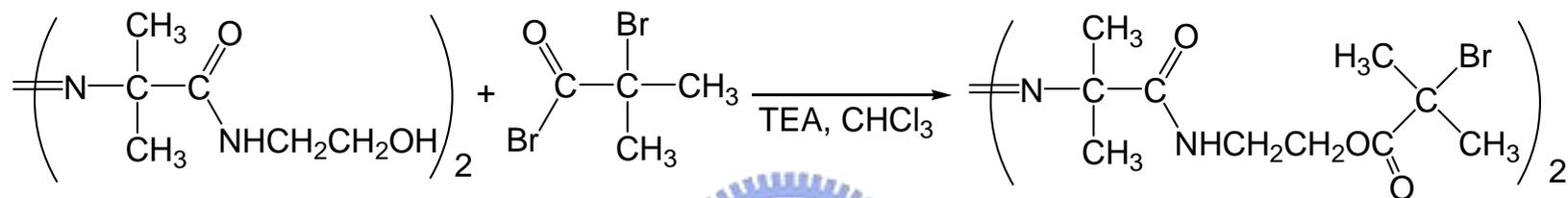


圖 3.2 合成雙親性團聯共聚物之反應步驟



2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-hydroxyethyl)propionamide]
(AMHEP)



2,2'-azobis[2-methyl-N-(2-(2-bromo isobutyryloxy)ethyl)propionamide]
(AMBEP)

圖 3.3 以酯化反應修飾雙官能基起始劑(AMBEP)之反應步驟

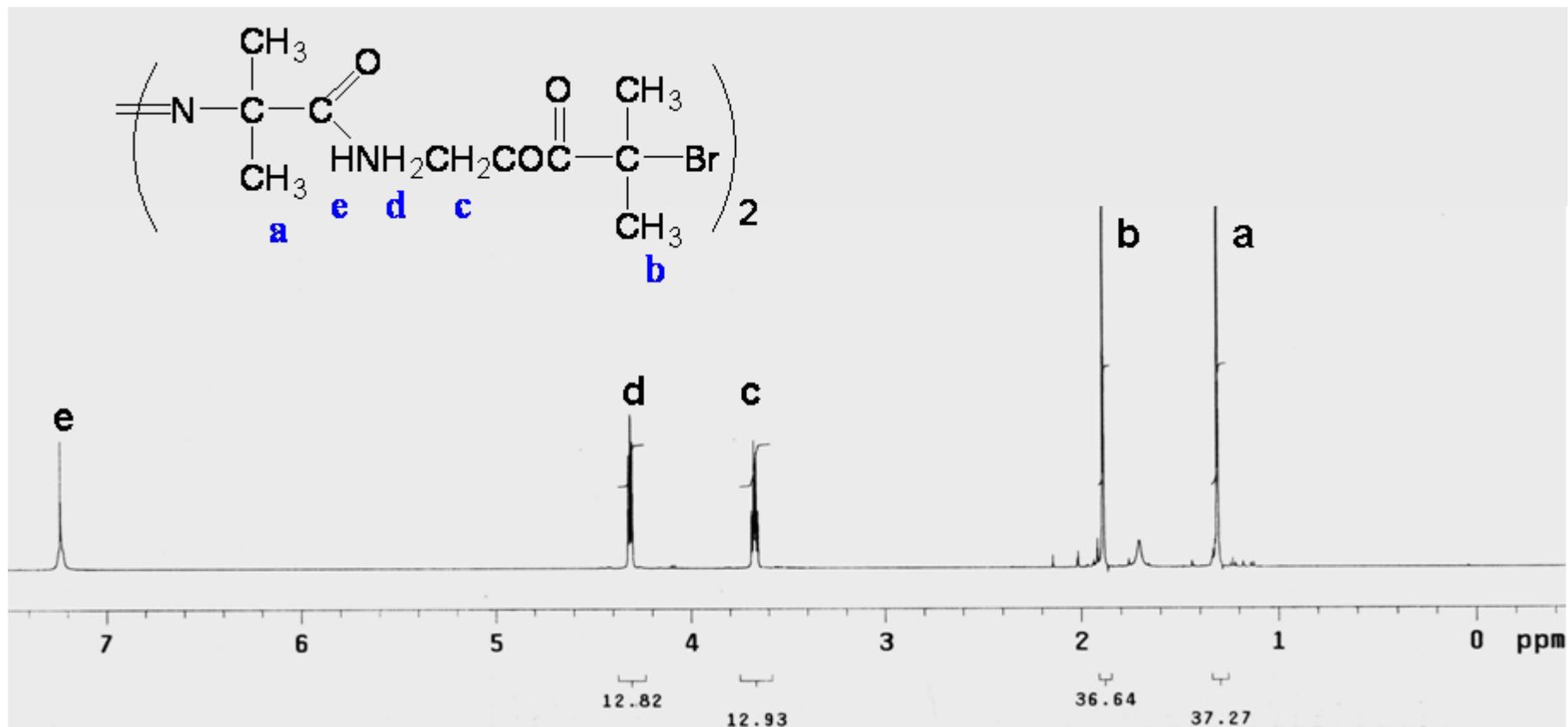


圖 3.4 以酯化反應修飾雙官能基起始劑(AMBEP)之氫核磁共振光譜鑑定

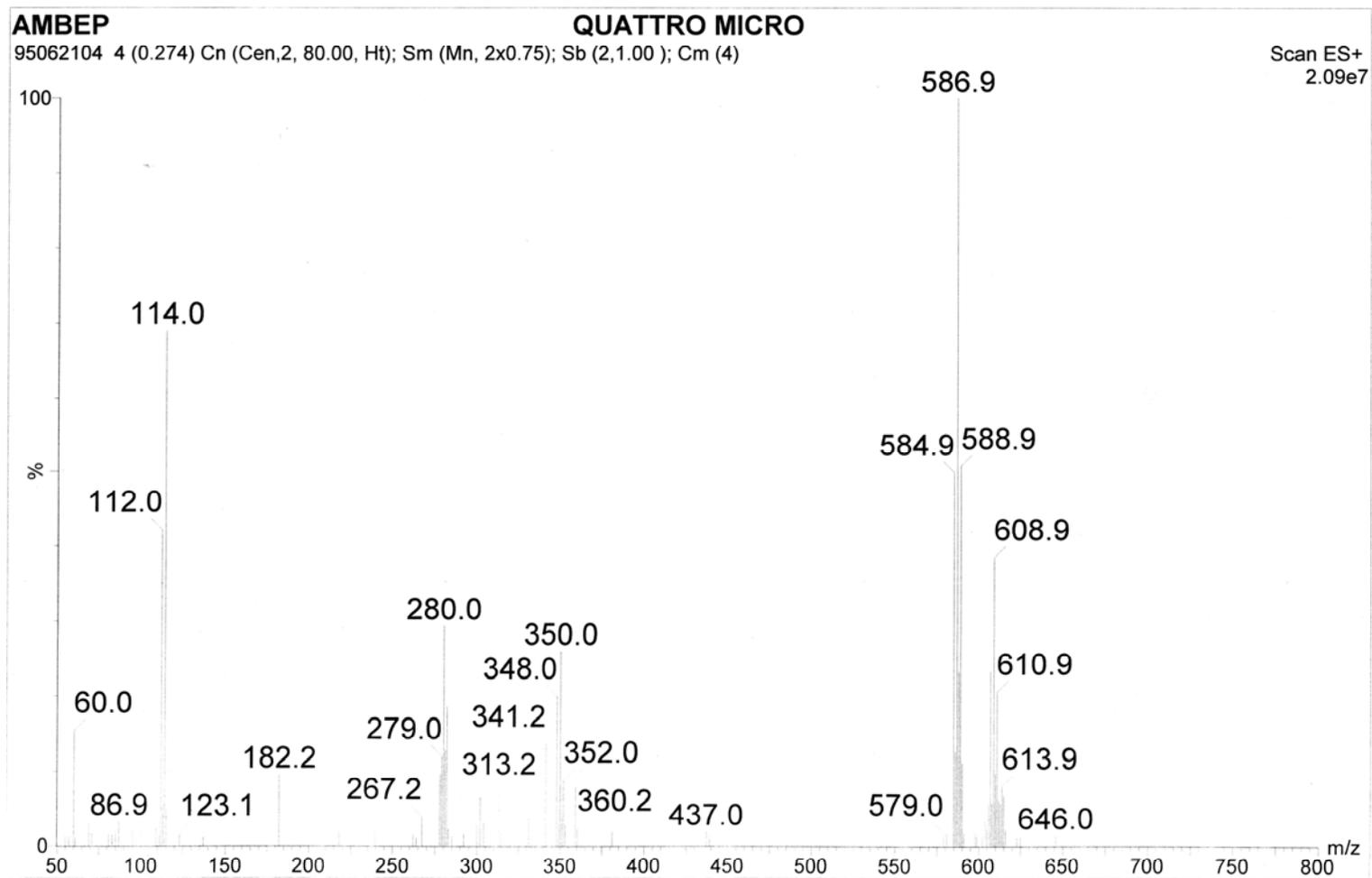


圖 3.5 以酯化反應修飾雙官能基起始劑(AMBEP)之質譜分析鑑定

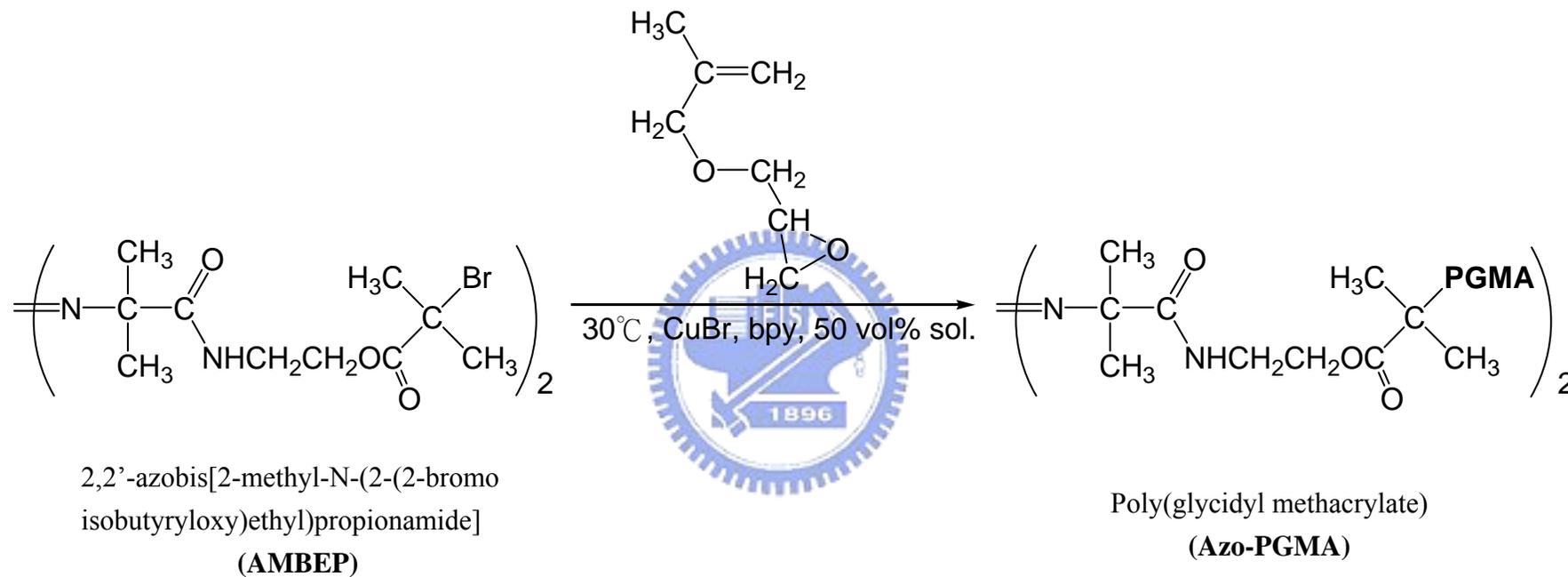


圖 3.6 以原子轉移自由基聚合法合成巨起始劑(Azo-PGMA)之反應步驟

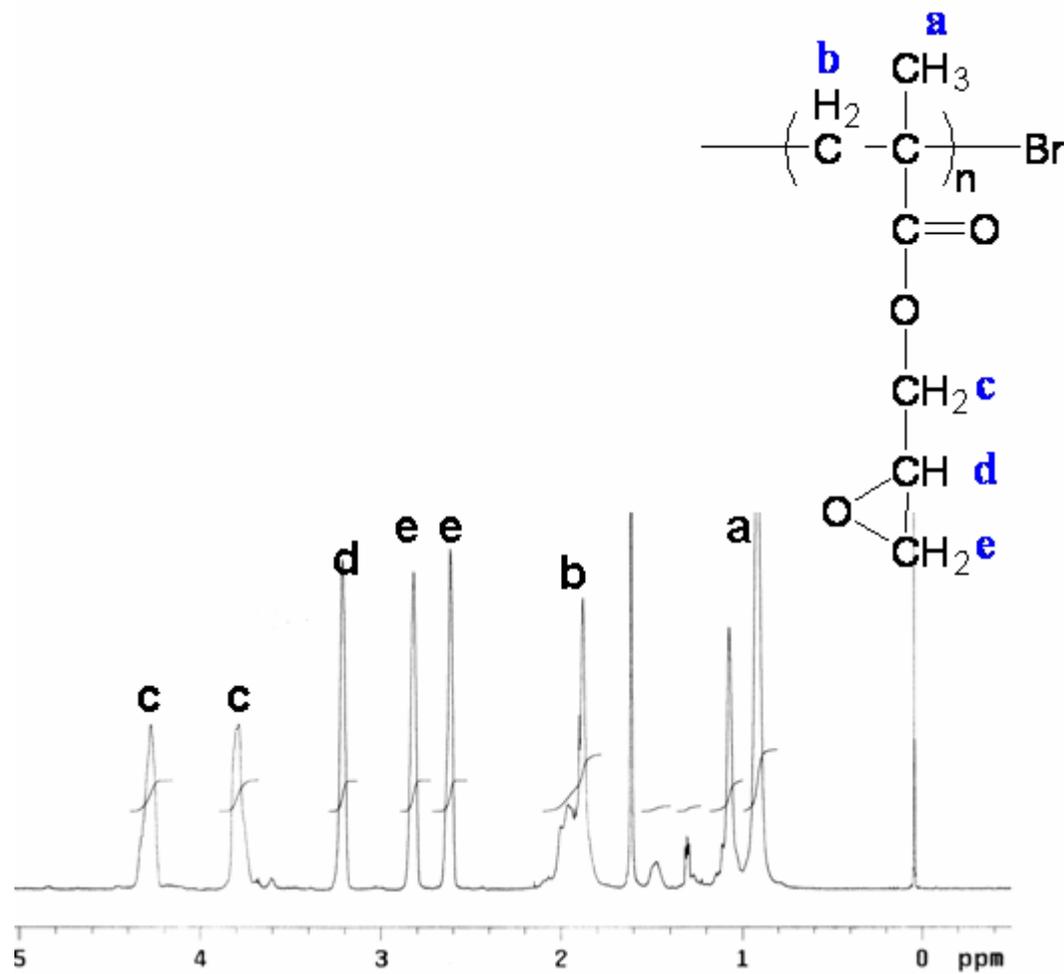


圖 3.7 以原子轉移自由基聚合法合成巨起始劑(Azo-PGMA)之氫核磁共振光譜鑑定

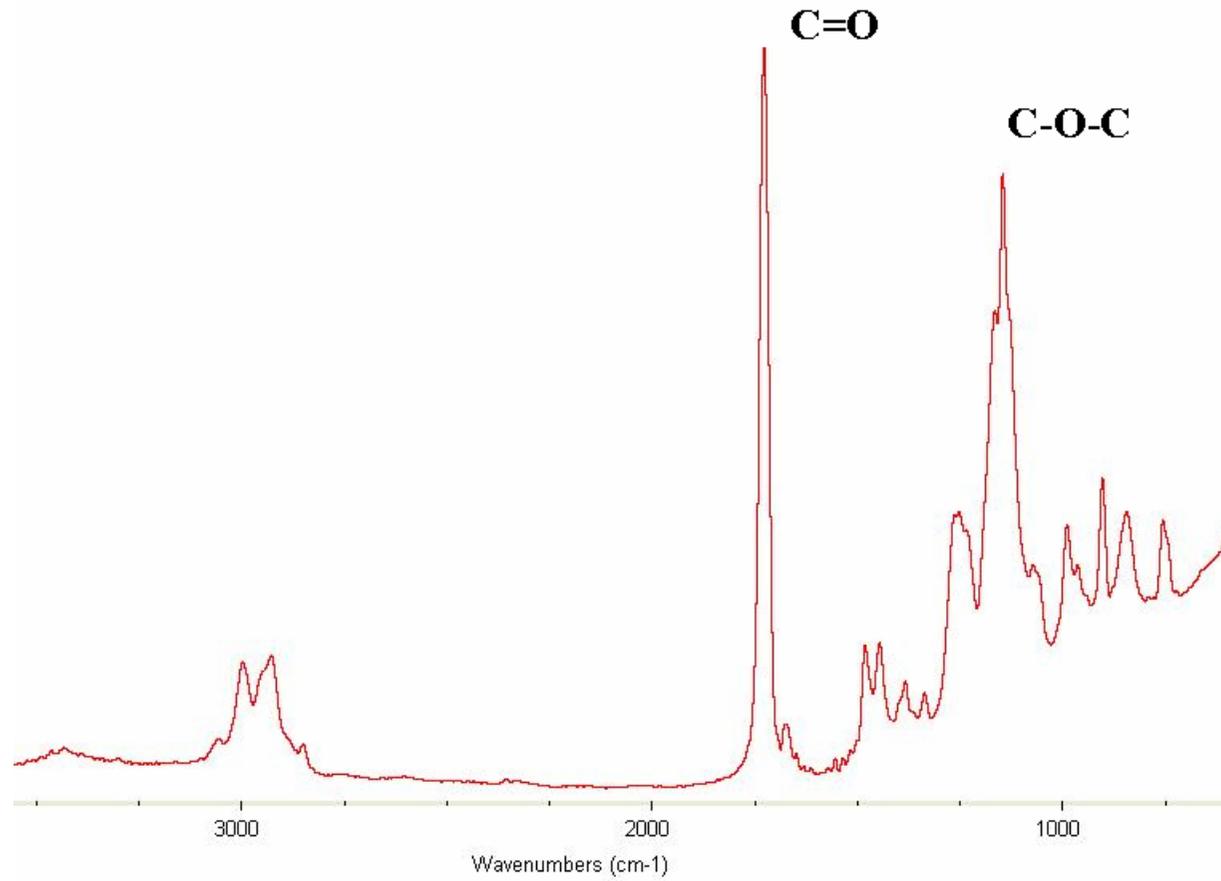


圖 3.8 以原子轉移自由基聚合法合成巨起始劑(Azo-PGMA)之紅外線光譜鑑定

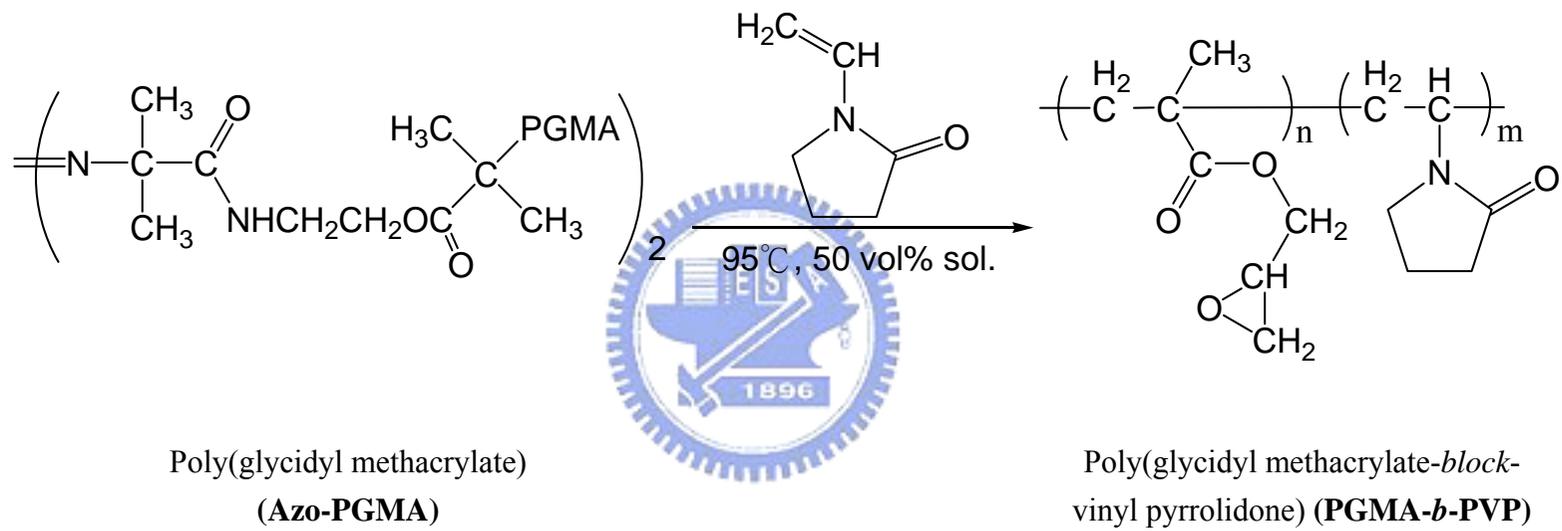


圖 3.9 以自由基聚合法合成雙親性團聯共聚物(PGMA-*b*-PVP)之反應步驟

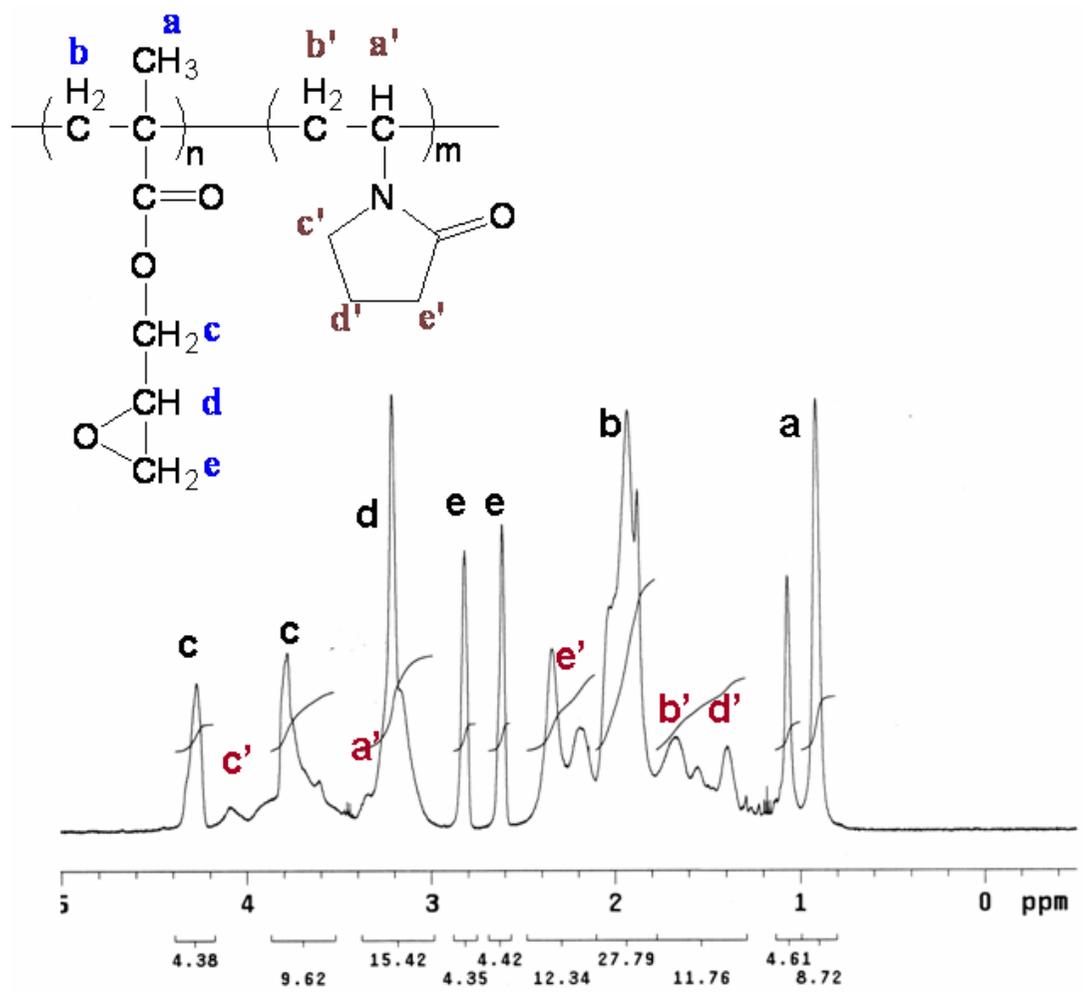


圖 3.10 以自由基聚合法合成雙親性團聯共聚物(PGMA-*b*-PVP)之氫核磁共振光譜鑑定

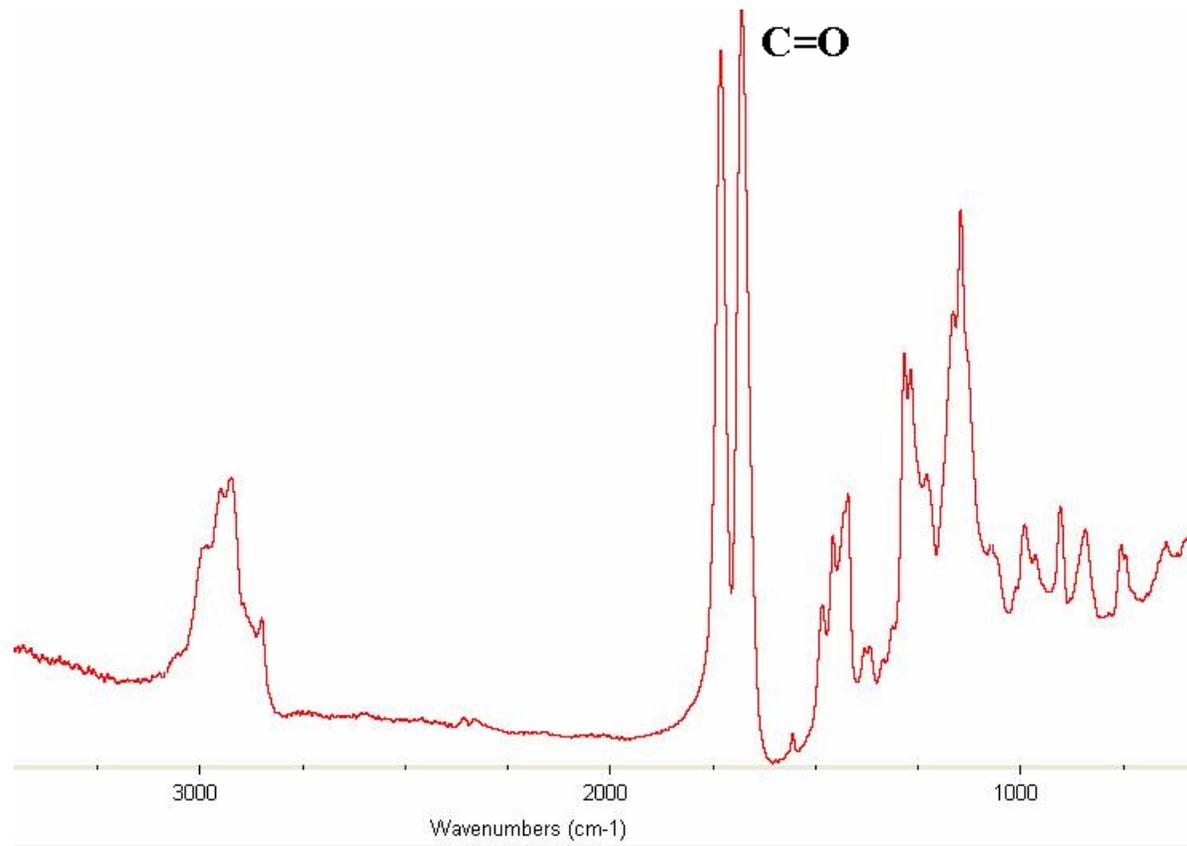


圖 3.10 以自由基聚合法合成雙親性團聯共聚物(PGMA-*b*-PVP)之紅外線光譜鑑定