

東海大學化學工程與材料工程學系

碩士論文

指導教授：李國禎博士

合成含烯丙基之聚苯醚的觸媒改善研究

Catalyst studies for the synthesis of allyl-containing  
polyphenylene ether

研究生：林曉筠 撰

中華民國一百零八年七月

## 摘要

本研究使用兩種自製異相觸媒(含鐵磁性之二甲氨基吡啶(MNP-DMAP)奈米顆粒觸媒及物理方法製備之  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒)於批式反應器中催化兩種醯化反應。此兩種醯化反應為苯環上之 OH 基(分別為 2,6-二甲基苯酚與聚苯醚上之 OH 基)與甲基丙烯酸酐反應。

第一種反應是 2,6-二甲基苯酚與甲基丙烯酸酐經過異相觸媒之催化得到甲基丙烯酸-2,6-二甲基苯酯(2,6-xylyl methacrylate)。2,6-DMP 為聚苯醚之單體，此醯化反應可用於確定觸媒之催化性能。我們改變 MNP-DMAP 觸媒製備時 TEOS 的使用量、反應時間、反應溫度、觸媒重量，並探討觸媒的再回收使用之催化性能。對於 MNP-DMAP 異相觸媒時，2,6-xylyl methacrylate 的產率最高達到 93%，在相同的反應條件下， $P_2O_5/Al_2O_3$  異相觸媒的產物產率是 62.35%。動力學之探討顯示均相 4-DMAP 及 MNP-DMAP、 $P_2O_5/Al_2O_3$  兩種異相觸媒催化之醯化 2,6-DMP 為二級反應。活化能分別為：33.63KJ/mole(均相 4-DMAP 觸媒)、38KJ/mole(異相觸媒 MNP-DMAP)及 40KJ/mole( $P_2O_5/Al_2O_3$ )。

第二種反應則是使用異相觸媒催化低分子量的聚苯醚(MX-90)和甲基丙烯酸酐間的醯化反應。中國專利 1280337C 號揭露出一種以均相觸媒 4-DMAP 製備含烯丙基之聚苯醚的方法，且含烯丙基之聚苯醚可透過交聯固化的方法，從熱塑性塑膠轉變為熱固性塑膠。我們探討反應時間及反應溫度等因素對異相觸媒催化性能之影響。發現 MNP-DMAP 異相觸媒在 100°C 及 24 小時，可將 MX-90 完全轉化成含烯丙基之聚苯醚， $P_2O_5/Al_2O_3$  異相觸媒在 80°C 及 8 小時可將 MX-90 完全轉化成含烯丙基之聚苯醚，動力學探討之結果顯示 MNP-DMAP 催化之醯化反應級數是二級，其活化能為 51.38KJ/mole。

我們透過 GC、FTIR、NMR、XRD、FE-SEM、HR-TEM、EDS、VSM、ICP-AES、BET 等儀器進行分析產物及觸媒之分析。

## Abstract

In this study, two heterogeneous catalysts (MNP-DMAP and  $P_2O_5/Al_2O_3$ ) were prepared for catalyzing two acylation reactions (the reactions of 2,6-dimethylphenol and polyphenylene ether with methacrylic anhydride) in a batch reactor.

2,6-dimethylphenol (2,6-DMP) is the monomer of polyphenylene ether. 2,6-DMP acylation was used to study effects of following conditions on catalyst performances: TEOS amount, reaction time, reaction temperature, catalyst weight, and catalyst reuseability. The maximum 2,6-xylol methacrylate yields obtained were 93% and 62.35% for MNP-DMAP and  $P_2O_5/Al_2O_3$ , respectively. Kinetic studies indicated that 2,6-DMP acylation reaction was second order, with the activation energies of 33.63 KJ/mole, 38 KJ/mole, and 40KJ/mole for 4-DMAP, MNP-DMAP and  $P_2O_5/Al_2O_3$ , respectively.

The second reaction was the acylation of lower molecular weight modified polyphenylene ether (MX-90). CN1280337C patent disclosed a method of producing allyl-containing polyphenylene ether using homogeneous 4-DMAP catalyst. Allyl-containing polyphenylene ether can be transformed to thermoset polymer. We studied the effects of reaction time and reaction temperature on catalyst performances, and found that product yields reached 100% for both MNP-DMAP and  $P_2O_5/Al_2O_3$  catalysts. Kinetic studies indicated that modified polyphenylene ether acylation reaction was second order, with activation energies of 51.38 KJ/mole for MNP-DMAP.

Gas Chromatography(GC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance(NMR), X-ray Diffraction(XRD), Thermal Field-Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM), High Resolution Transmission Electron Microscope(HR-TEM), Vibrating Sample Magnetometer (VSM), Inductively

coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), High Resolution Surface Area and Porosimetry Analyzer(BET) were used to analyze the products and catalysts.



# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	IV
誌謝.....	VII
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XIII
第一章 緒論.....	1
1.1 研究動機.....	1
1.2 2,6-二甲基苯酚.....	3
1.3 甲基丙烯酸簡介.....	5
第二章 文獻回顧.....	6
2.1 磁性奈米粒子介紹及製備方法.....	6
2.1.1 磁性原理 <sup>[4][5]</sup> .....	6
2.1.2 化學共沉澱法 <sup>[5]</sup> .....	7
2.1.3 核-殼結構之奈米粒子 <sup>[6]</sup> .....	7
2.1.4 載體 <sup>[7]</sup> .....	8
2.2 醯化反應原理.....	9
2.3 聚苯醚高分子改性.....	13
第三章 實驗系統.....	15
3.1 實驗材料.....	15
3.1.1 實驗藥品.....	15
3.1.2 實驗氣體.....	16
3.1.3 實驗儀器.....	16
3.2 觸媒種類及製備方法.....	17
3.2.1 4-DMAP 均相觸媒.....	17
3.2.2 MNP-DMAP 製備 <sup>[12][13][14]</sup> .....	17
3.2.3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 製備 <sup>[15]</sup> .....	19
3.3 2,6-二甲基苯酚醯化反應.....	20
3.4 合成含烯丙基之聚苯醚反應.....	21
3.5 儀器設定與反應物產物定性定量分析.....	22
3.5.1 氣相層析分析法.....	22
3.5.2 定性分析.....	23
3.5.3 定量分析(內部標準品法).....	25
3.6 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR).....	28

3.7 凝膠滲透層析儀法(GPC).....	29
3.8 核磁共振儀(NMR).....	30
3.8.1 定量分析.....	30
3.8.2 定性分析.....	31
3.9 X射線繞射儀 (XRD).....	33
3.10 熱場發射掃描式顯微鏡 (FE-SEM).....	34
3.11 高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM).....	35
3.12 震動樣品磁力計.....	36
3.13 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES).....	37
3.14 表面積與孔洞分析實驗 (BET).....	38
3.14.1 BET 表面積之測定原理.....	38
3.13.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗.....	42
第四章 實驗結果與討論.....	43
4.1 2,6-二甲基苯酚醯化反應.....	43
4.2 MNP-DMAP 觸媒探討.....	44
4.2.1 TEOS 量對 MNP-DMAP 觸媒之影響.....	44
4.2.2 改變反應時間之影響.....	45
4.2.3 改變反應溫度之影響.....	46
4.2.4 改變觸媒重量之影響.....	47
4.2.5 MNP-DMAP(1/4)觸媒回收再使用性之探討.....	49
4.3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒探討.....	50
4.3.1 反應時間之影響.....	50
4.3.2 反應溫度之影響.....	51
4.4.3 觸媒重量之影響.....	52
4.4.4 氧化鋁種類及觸媒回收再使用之影響.....	54
4.4 2,6-二甲基苯酚醯化反應之反應動力學探討.....	55
4.4.1 2,6-二甲基苯酚醯化反應級數之探討.....	55
(A) 均相 4-DMAP 之動力學探討.....	56
(B) 異相觸媒 MNP-DMAP(1/16)之動力學探討.....	59
(C) 異相觸媒 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 之動力學探討.....	61
4.5 合成含烯丙基聚苯醚之反應.....	64
4.5.1 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析鑑定.....	65
4.5.2 凝膠滲透層析儀分析鑑定.....	67
4.5.3 核磁共振儀分析鑑定.....	69
4.5.4 反應時間及反應溫度之影響.....	72
4.6 MX-90(PPE-2OH)醯化反應的級數與活化能.....	73
4.6.1 PPE-2OH 醯化反應級數之探討.....	73
(A) 異相觸媒 MNP-DMAP 之動力學探討.....	73

(B) 異相觸媒 $P_2O_5/Al_2O_3$ 之動力學探討 .....	77
4.7 觸媒特性分析.....	79
4.7.1 熱場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析.....	80
4.7.2 X 能量散射光譜儀(EDS)之分析 .....	91
4.7.3 高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)之分析.....	94
4.7.4 X 光繞射儀(XRD)之分析 .....	97
4.7.5 傅立葉轉換紅外線光譜.....	98
4.7.6 震動樣品磁力計(VSM)之分析 .....	99
4.7.7 表面積與孔洞測定儀(BET)之分析 .....	100
4.7.8 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (ICP-AES).....	103
第五章 結果與建議.....	104
結論.....	104
第一部分 2,6-DMP 之醯化反應.....	104
第二部分 MX-90(PPE-2OH)醯化反應 .....	105
建議.....	107
第六章 參考文獻.....	109



## 誌謝

感謝李國禎老師在我研究碰到問題與困難時，能夠給予我想法與建議，也感謝這六年來我在東海求學過程中教導我的老師們，讓我學習到許多知識，在此對師長們致上最高的感激。

感謝實驗室的同仁以及一起學習的同學們，彼此努力以及鼓勵。

最後感謝一路上支持我的家人，給我支持以及鼓勵讓我能夠走完這條求學路，並在這條路上只需朝向目標前進，最後得以如期完成學業及論文。

最後將論文之研究結果獻給關心我的家人、師長與同學們。



## 圖目錄

圖 1-1	2,6-二甲基苯酚.....	3
圖 1-2	聚氧二甲苯.....	3
圖 1-3	改性聚苯醚(MX-90)之結構(Sabic 公司).....	4
圖 1-4	改性聚苯醚(SA-90)之結構(Sabic 公司).....	4
圖 1-5	改性聚苯醚(SA-120)之結構(Sabic 公司).....	4
圖 1-6	甲基丙烯酸.....	5
圖 1-7	甲基丙烯酸甲酯.....	5
圖 1-8	聚甲基丙烯酸甲酯.....	5
圖 2-1	傅－克醯基化反應 <sup>[9]</sup> .....	9
圖 2-2	Steglich 酯化反應 <sup>[10]</sup> .....	9
圖 2-3	4-DMAP 醯化產生酯之反應機構 <sup>[11]</sup> .....	10
圖 2-4	異相觸媒 MNP-DMAP 結構.....	10
圖 2-5	異相觸媒 MNP-DMAP 觸媒進行醯化反應的反應途徑.....	11
圖 2-6	異相觸媒 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 結構.....	12
圖 2-7	異相觸媒 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒進行醯化反應的反應途徑 <sup>[15]</sup> .....	12
圖 2-8	含烯丙基之聚苯醚的結構(Mn: 2300).....	14
圖 3-1	異相觸媒 MNP-DMAP 製備.....	18
圖 3-2	批式反應器裝置圖.....	20
圖 3-3	產物氣相層析圖滯留時間.....	23
圖 3-4	2,6-二甲基苯酚(2,6-DMP)之標準曲線.....	26
圖 3-5	甲基丙烯酸酐之標準曲線.....	26
圖 3-6	甲基丙烯酸之標準曲線.....	26
圖 3-7	2,6-Xylyl methacrylate 之標準曲線.....	27

圖 3- 8	未反應之聚苯醚 MX-90 結構 .....	31
圖 3- 9	未反應之 MX-90 NMR 圖譜 .....	31
圖 3- 10	含烯丙基之聚苯醚高分子結構 .....	32
圖 3- 11	含烯丙基之聚苯醚高分子結構 NMR 圖譜 .....	32
圖 3- 12	磁滯曲線 .....	36
圖 3- 13	IUPAC 等溫吸附曲線分類 .....	38
圖 3- 14	遲滯曲線分類 .....	40
圖 4- 1	2,6-二甲基苯酚醯化反應之反應化學式 .....	43
圖 4- 2	改變 TEOS 倍數對 MNP-DMAP 催化 2,6-DMP 醯化反應之影響 .....	44
圖 4- 3	反應時間對 MNP-DMAP(1/16)催化 2,6-DMP 醯化反應的影響 .....	45
圖 4- 4	反應溫度對 MNP-DMAP(1/16)催化 2,6-DMP 醯化反應的影響 .....	46
圖 4- 5	MNP-DMAP(1/16)觸媒重量對醯化反應的影響 .....	47
圖 4- 6	MNP-DMAP 觸媒重量之改變對反應速率常數及主產物產率的影響 ..	48
圖 4- 7	MNP-DMAP 觸媒回收再現性的比較 .....	49
圖 4- 8	反應時間對 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化 2,6-DMP 醯化反應的影響 .....	50
圖 4- 9	反應溫度對 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化 2,6-DMP 醯化反應的影響 .....	51
圖 4- 10	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒重量對醯化反應的影響 .....	52
圖 4- 11	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒重量之改變對反應速率常數及主產物產率的影響 .....	53
圖 4- 12	不同廠商之 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 載體及再回收轉化率/產率 .....	54
圖 4- 13	4-DMAP 觸媒之二級反應作圖 .....	57
圖 4- 14	不同溫度下，4 -DMAP 觸媒，lnk.v.s. 1/T 作圖求活化能 .....	58
圖 4- 15	MNP-DMAP(1/16) 觸媒之二級反應作圖 .....	59
圖 4- 16	不同溫度下，MNP -DMAP(1/16)觸媒，lnk.v.s. 1/T 作圖求活化能 .....	60
圖 4- 17	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒之二級反應作圖 .....	61
圖 4- 18	不同溫度下，P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 觸媒，lnk.v.s. 1/T 作圖求活化能 .....	62
圖 4- 19	合成含烯丙基聚苯醚之反應式 .....	64

圖 4-20	使用 $P_2O_5/Al_2O_3$ 觸媒反應前後 MX-90 之 FTIR 圖譜.....	65
圖 4-21	使用 MNP-DMAP 觸媒反應前後 MX-90 之 FTIR 圖譜 .....	66
圖 4-22	經甲醇沉澱後未反應前之 MX-90 GPC 圖.....	67
圖 4-23	反應前後之聚苯醚高分子的 GPC 圖譜 .....	68
圖 4-24	未反應之聚苯醚 MX-90 結構 .....	69
圖 4-25	未反應之 MX-90 NMR 圖譜 .....	69
圖 4-26	經甲醇處理過的未反應之 MX-90 NMR 圖譜 .....	70
圖 4-27	含烯丙基之聚苯醚高分子結構.....	70
圖 4-28	反應溫度為 $80^{\circ}C$ ，反應時間為 8hr，0.1g $P_2O_5/Al_2O_3$ 所得產物之 NMR 圖譜.....	70
圖 4-29	反應溫度為 $100^{\circ}C$ ，反應時間為 24hr，0.05g MNP-DMAP(1/16)所得產 物之 NMR 圖譜.....	71
圖 4-30	MNP-DMAP(1/16)改變溫度及時間對醃化反應的影響.....	72
圖 4-31	MNP-DMAP(1/16)觸媒之二級反應作圖.....	74
圖 4-32	不同溫度下，MNP-DMAP(1/16)觸媒，lnk.v.s. 1/T 作圖求活化能.....	75
圖 4-33	使用 $P_2O_5/Al_2O_3$ 觸媒之二級反應作圖.....	77
圖 4-34	不同溫度下， $P_2O_5/Al_2O_3$ 觸媒，lnk.v.s. 1/T 作圖求活化能.....	78
圖 4-35	$Al_2O_3$ (Showa)之 SEM 圖(倍率 X300).....	81
圖 4-36	$P_2O_5/Al_2O_3$ (Showa)之 SEM 圖(倍率 X100).....	81
圖 4-37	$Al_2O_3$ (Acros)之 SEM 圖(倍率 X100).....	82
圖 4-38	$P_2O_5/Al_2O_3$ (Acros)之 SEM 圖(倍率 X300).....	82
圖 4-39	MNP-DMAP(原倍數)之 SEM 圖(倍率 X10000).....	83
圖 4-40	MNP-DMAP(1/2)之 SEM 圖(倍率 X5000).....	83
圖 4-41	MNP-DMAP(1/4)之 SEM 圖(倍率 X10000).....	84
圖 4-42	MNP@ $SiO_2$ (1/8)之 SEM 圖(倍率 X10000).....	84
圖 4-43	MNPO (1/8)之 SEM 圖(倍率 X10000).....	85

圖 4- 44	MNP-DMAP(1/8)之 SEM 圖(倍率 X10000)	85
圖 4- 45	MNPO(1/16)之 SEM 圖(倍率 X10000)	86
圖 4- 46	MNPO(1/16)之 SEM 圖(倍率 X60000)	86
圖 4- 47	MNP-DMAP(1/16)之 SEM 圖(倍率 X10000)	87
圖 4- 48	MNP-DMAP(1/16)之 SEM 圖(倍率 X50000)	87
圖 4- 49	MNP@SiO <sub>2</sub> (1/32)之 SEM 圖(倍率 X10000)	88
圖 4- 50	MNPO(1/32)之 SEM 圖(倍率 X10000)	88
圖 4- 51	MNPO(1/32)之 SEM 圖(倍率 X60000)	89
圖 4- 52	MNP-DMAP(1/32)之 SEM 圖(倍率 X10000)	89
圖 4- 53	MNP-DMAP(1/32)之 SEM 圖(倍率 X50000)	90
圖 4- 54	MNP-DMAP(1/16)觸媒之表面元素分析圖	92
圖 4- 55	MNP-DMAP(1/32)觸媒之表面元素分析圖	92
圖 4- 56	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Showa)觸媒之表面元素分析圖	93
圖 4- 57	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ACROS)觸媒之表面元素分析圖	93
圖 4- 58	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 奈米金屬粒子	94
圖 4- 59	MNP@SiO <sub>2</sub> (1/32 倍)	95
圖 4- 60	MNP-DMAP(1/8 倍)	95
圖 4- 61	MNP-DMAP(1/16 倍)	96
圖 4- 62	MNP-DMAP(1/32 倍)	96
圖 4- 63	MNP-DMAP(1/16) XRD 圖	97
圖 4- 64	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 奈米金屬外線光譜圖	98
圖 4- 65	MNP-DMAP(1/16)紅外線光譜圖	98
圖 4- 66	不同 TEOS 倍數 MNP-DMAP 之磁滯曲線	99
圖 4- 67	MNP-DMAP(1/4)吸脫附平衡曲線圖	101
圖 4- 68	MNP-DMAP(1/4)孔洞分布圖	101
圖 4- 69	MNP-DMAP(1/16)吸脫附平衡曲線圖	102



## 表目錄

表 3-1	藥品等級與製造廠商一覽表 .....	15
表 3-2	氣體純度與購買公司一覽表 .....	16
表 3-3	儀器設備型號與製造廠商一覽表 .....	16
表 3-4	TEOS 各比例用量 .....	18
表 3-5	不同氧化鋁載體 .....	19
表 3-6	氣相層析儀之設定分析條件 .....	23
表 3-7	2,6-二甲基苯酚醯化反應後氣相層析儀滯留時間 .....	24
表 4-1	改變 TEOS 量對 MNP-DMAP 催化 2,6-DMP 醯化反應之影響 .....	44
表 4-2	反應時間對 MNP-DMAP(1/16)催化 2,6-DMP 醯化反應的影響 .....	45
表 4-3	反應溫度對 MNP-DMAP(1/16)催化 2,6-DMP 醯化反應的影響 .....	46
表 4-4	MNP-DMAP(1/16)觸媒重量對醯化反應的影響 .....	47
表 4-5	各觸媒量之反應速率常數 .....	48
表 4-6	MNP-DMAP(原、1/4)觸媒回收再使用性的比較 .....	49
表 4-7	反應時間對 $P_2O_5/Al_2O_3$ 催化 2,6-DMP 醯化反應的影響 .....	50
表 4-8	反應溫度對 $P_2O_5/Al_2O_3$ 催化 2,6-DMP 醯化反應的影響 .....	51
表 4-9	$P_2O_5/Al_2O_3$ 觸媒重量對醯化反應的影響 .....	52
表 4-10	各觸媒量之反應速率常數 .....	53
表 4-11	不同廠商之 $Al_2O_3$ 載體及再回收轉化率/產率 .....	54
表 4-12	使用 4-DMAP 觸媒其 2,6-DMP 反應為二級之數據表 .....	56
表 4-13	4-DMAP 不同溫度下的 k 值 .....	57
表 4-14	使用 MNP-DMAP(1/16)觸媒其 2,6-DMP 消耗為二級數據表 .....	59
表 4-15	MNP-DMAP(1/16) 不同溫度下的 k 值 .....	59
表 4-16	使用 $P_2O_5/Al_2O_3$ 觸媒其 2,6-DMP 反應為二級之數據表 .....	61

表 4-17	$P_2O_5/Al_2O_3$ 不同溫度下的 k 值 .....	62
表 4-18	不同觸媒在不同溫度下的 k 值 .....	63
表 4-19	不同觸媒的活化能及頻率因子 .....	63
表 4-20	MNP-DMAP(1/16)反應溫度及反應時間對醃化反應的影響 .....	72
表 4-21	使用 MNP-DMAP(1/16)觸媒，假設 PPE-2OH 之醃化為二級之數據表 .....	74
表 4-22	MNP-DMAP(1/16)不同溫度下的 k 值 .....	75
表 4-23	使用 $P_2O_5/Al_2O_3$ 觸媒，假設 PPE-2OH 之醃化為二級之數據表 .....	77
表 4-24	使用 $P_2O_5/Al_2O_3$ 觸媒不同溫度下的 k 值 .....	78
表 4-25	TEOS 量之改變對 MNP-DMAP 顆粒尺寸的影響(由 FE-SEM 測量) .....	80
表 4-26	MNP-DMAP(1/16)觸媒表面之元素分析 .....	92
表 4-27	MNP-DMAP(1/32)觸媒表面之元素分析 .....	92
表 4-28	$P_2O_5/Al_2O_3$ (Showa)觸媒之表面元素分析圖 .....	93
表 4-29	$P_2O_5/Al_2O_3$ (ACROS)觸媒之表面元素分析圖 .....	93
表 4-30	BET 分析結果 .....	100
表 4-31	$P_2O_5/Al_2O_3$ 觸媒金屬重量百分比 .....	103

# 第一章 緒論

## 1.2.1 研究動機

在電子產業當中，印刷電路板(Printed Circuit Board, PCB)為不可或缺之重要零組件，印刷電路板提供將單一電子零組件連接的基礎，並使其發揮整體功能，是所有電子資訊產品不可或缺的基本構成要件，因此 PCB 被稱為是「電子系統產品之母」或「3C 產業之基」。

近年來電子產品與設備逐漸往輕量薄型化和小型化演變，而承載訊號傳遞的網路基礎裝置，如手機、平板、路由器、伺服器以及電腦等的訊號傳送正朝高速化、大容量與多功能整合性的方向進行，為了對應此趨勢發展，電子設備所裝載的印刷電路板需要轉型，發展低傳輸損失的基板材料來處理高頻訊號之應用所需，同時 5G 網路、AI 的建置對 PCB 具有正面的影響，終端與基地台需求總量增加，加上單位終端、基地台所用 PCB 面積成長，將帶動 PCB 整體產業需求提升。

PCB 當中相當重要的銅箔基板則是製造印刷電路板之關鍵性基礎材料，係利用絕緣紙、玻璃纖維布或其他纖維材料經樹脂含浸的黏合片疊和而成的積層板，在高溫高壓下於單面或雙面覆加銅箔，可根據銅箔基板的軟硬度，又可分為硬板、軟板、軟硬複合板。

傳統上最普遍的基板材料以環氧化物樹脂為主體的 FR-4，環氧化物的耐化性和絕緣性佳，並擁有成本優勢，是基板材料當中最穩定且使用最廣的材料。但是其  $D_k/D_f$  為 4.4/0.02@10 GHz(FR-4)，當電子產品所使用的頻率高過 10 GHz 時，環氧樹脂系統的材料已無法滿足高頻訊號傳輸所需。材料的介質常數( $D_k$ )與介電損失( $D_f$ )是影響傳輸速度與訊號品質的重要指標，為了達到降低傳輸損失的目的，基板材料需具備低介電常數與低介電損失的優點。

作為新興高頻電路板新選擇的樹脂中，低分子量的聚苯醚(PPE)具有高玻璃轉移溫度，及優異的電氣特性，如低介電常數及低介電損失係數等性質，同時亦具有低吸濕的特性，這些特點讓 PPE 時常被用於高頻基板以及寬頻的電子通訊元件。

低分子量的 PPE 樹脂需要賦予以官能基化，將其改質成含烯丙基官能基的熱塑性材料，再透過交聯劑及固化劑加工使其成為熱固性塑膠，以提高其耐熱性，並同時改善熱塑性塑膠的缺陷。



## 1.2 2,6-二甲基苯酚

2,6-二甲基苯酚，其結構圖如圖 1-1 所示，英文名稱為 2,6-Xylenol，或 2,6-Dimethylphenol(2,6-DMP)是二甲苯酚的六種同分異構體之一，是工業上生產聚氧二甲苯的單體，通過碳-氧之間的氧化偶聯反應合成<sup>[1]</sup>。

聚氧二甲苯 (polyphenylene oxide, PPO) 也稱為聚苯醚 (polyphenylene ether, PPE)，其結構如圖 1-2 所示，係由美國 GE 公司(現由 Sabic 公司所有)之 A,S,Hay 博士所發明，於 1966 年與聚苯乙烯混合後以 Noryl 之商標上市，並於 1967 年實現工業化，是一種高溫的熱塑性塑料，為非結晶性熱塑性高分子，由於它難以直接加工，故在工業上很少使用純的聚氧二甲苯，常將聚氧二甲苯和聚苯乙烯、高衝擊苯乙烯-丁二烯共聚物或聚醯胺(Nylon)混合使用。

PPO 塑膠具有機械性質均衡、耐熱性佳、低吸水性、高玻璃轉移溫度，及優異的電氣特性，但 PPO 仍具有缺點，其熔體黏度高，熔融流動性較差，加工成型性極差以及其抗衝擊性能不好及耐溶劑性質差。

生產改性 PPO(MPPO)的公司為沙烏地阿拉伯的 Sabic、日本旭化成、三菱瓦斯化學、中國的藍星、沃特新材料為主，在市面上流通多為改性聚苯醚，即是聚苯醚與其他高分子共混的型式，以 Sabic 公司為例，關於 MPPO 的型號多樣，便是為了適應多樣的加工環境及因應材料性能與使用領域(如圖 1-3 至圖 1-5 所示)，在全球聚苯醚市場中，加入 PS 改性的聚苯醚在 2015 年達到了 753 百萬美元，在 2020 年預估到達 903 百萬美元。

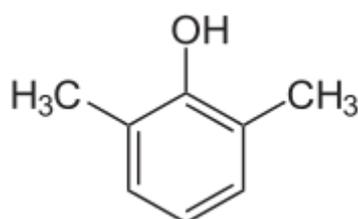


圖 1-1 2,6-二甲基苯酚

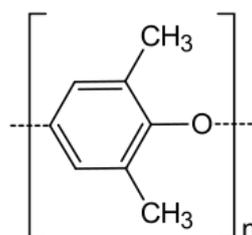


圖 1-2 聚氧二甲苯

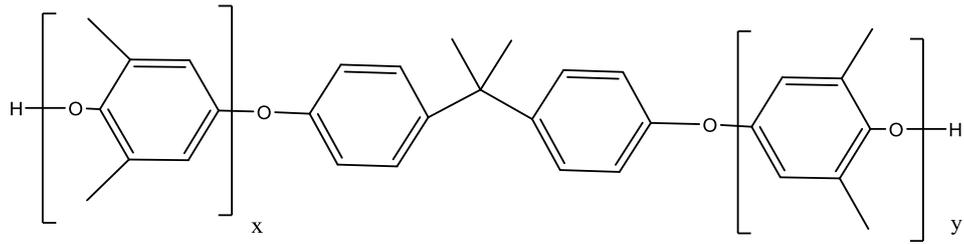


圖 1-3 改性聚苯醚(MX-90)之結構(Sabic 公司)

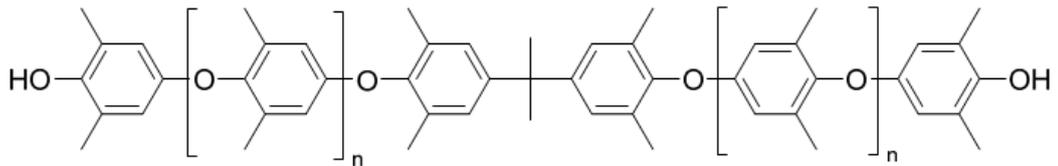


圖 1-4 改性聚苯醚(SA-90)之結構(Sabic 公司)

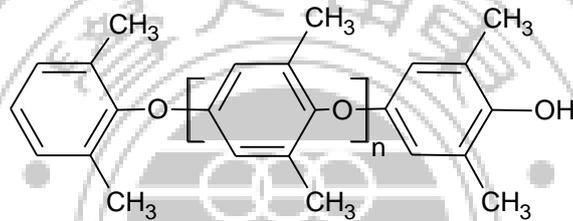


圖 1-5 改性聚苯醚(SA-120)之結構(Sabic 公司)

### 1.3 甲基丙烯酸簡介

甲基丙烯酸(其結構圖如圖 1-6 所示)，在常溫下為無色透明液體。易溶於熱水、乙醇和大多數有機溶劑，易聚合。其蒸氣可與空氣形成爆炸性混合物，並且甲基丙烯酸是重要的工業原料和有機合成中間體，由其製成的甲基丙烯酸甲酯(結構圖如圖 1-7 所示)，透過高分子聚合方法，廣泛用於生產日常生活中的有機玻璃、塗料、黏結劑等產品。

甲基丙烯酸的製備法有二：

1. 丙酮氰醇與濃硫酸反應生成甲基丙烯醯胺硫酸鹽，後者經水解即得甲基丙烯酸。
2. 異丁烯（或叔丁醇）經氧化，先得到甲基丙烯醛，進一步氧化產生甲基丙烯酸。反應後，再進行精餾，得到甲基丙烯酸成品。

製備甲基丙烯酸甲酯時，多數廠商是以丙酮氰醇法製作，因為製造甲基丙烯酸甲酯時，可以透過丙酮氰醇與濃硫酸反應生成甲基丙烯醯胺硫酸鹽，然後與甲醇反應在酸性條件下生成甲基丙烯酸甲酯。

2007 年 9 月 18 日一種新型的鈀催化生產甲基丙烯酸甲酯的方法問世。這種方法使用了均相的鈀-磷催化劑。Lucite 公司的工藝使用乙烯、一氧化碳、以及甲醇作為反應物生產丙酸甲酯，然後與甲醛反應生成甲基丙烯酸甲酯和水。

甲基丙烯酸甲酯主要應用於生產聚甲基丙烯酸甲酯塑膠(其結構圖如圖 1-8 所示)。甲基丙烯酸甲酯也用於生產甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯樹脂 (MBS) 的共聚物，該樹脂是 PVC 塑料的改性劑。

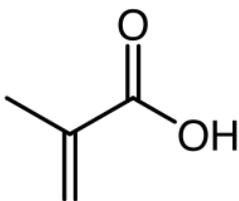


圖 1-6 甲基丙烯酸

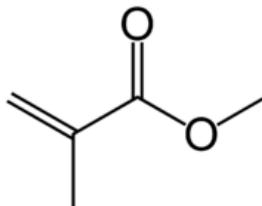


圖 1-7 甲基丙烯酸甲酯

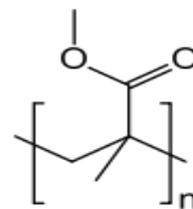


圖 1-8 聚甲基丙烯酸甲酯

## 第二章 文獻回顧

### 2.1 磁性奈米粒子介紹及製備方法

近年來磁性奈米顆粒在生物科技、醫藥、化工等領域逐漸被重視與探討，因其具磁性容易回收、高比表面積增加效率以及顆粒表面易改質以進行不同應用等優點。

在觸媒方面的應用，與過渡金屬催化和生物催化相比，有機催化具有獨特的特徵，例如無毒無重金屬，具有新的活化機理，相對低的成本，對水分和氧氣的敏感性降低，良好的結構適應性和來自自然源的良好可用性。然而，通常需要高催化劑負載（高達 20%）用於有機催化，這使得催化劑回收非常需要，其中磁性奈米粒子（MNPs）最近已成為催化劑回收的新型輔助材料<sup>[2]</sup>。

其中 Vivek Polshettiwar<sup>[3]</sup>等人整理並提供多種磁性奈米粒子利用共價鍵來固定過渡金屬，有機配體，有機催化劑和生物催化劑的觸媒介紹。

由於體積小，表面積大，孔體積大，磁性奈米粒子表面所支持的催化劑可以是均相催化劑之活性物質，在有機反應具有良好的反應動力學，並通過施加外部磁場可以容易地分離催化劑<sup>[2]</sup>。

#### 2.1.1 磁性原理<sup>[4][5]</sup>

物質皆由各種原子所組成，而原子又以原子核與電子組成，電子會不斷地繞著原子核之特定軌道旋轉。物質之磁性來自於電子繞著原子軌道旋轉所產生的磁矩以及電子本身自旋所產生的磁矩。不同物質內部的原子包含了不同的磁矩成分及磁矩方向，因此造成了不同的磁性材料；依照材料內部磁矩的排列方式可分為五種不同的磁性材料：鐵磁性(Ferromagnetism)、反鐵磁性(Antiferromagnetism)、順磁性(Paramagnetism)、反磁性(Diamagnetism)、陶鐵磁性(Ferrimagnetism)。

天然磁鐵礦是鐵磁性的礦物，奈米等級的磁鐵礦則屬於超順磁性。當礦物

尺寸小到奈米等級時，它的物理、化學性質都會改變，例如：比表面積增加（表面效應）；磁特性、化學活性改變（小尺寸效應）；電子能隙隨晶粒變小而增加，使得奈米等級的礦物可以應用的範圍也不一樣。

磁鐵礦變成奈米磁鐵礦後，除了比表面積大幅提升外，它的磁性更由原本的鐵磁性轉變成超順磁性。當晶體小到每個晶粒中只有一個磁區時，一個晶粒內所有原子的磁矩會受到熱擾動的影響，使得它們的磁矩無法指向同一方向，而呈現凌亂無章的順磁性排列。這種因尺寸變小所造成的順磁特性稱為超順磁性。

### 2.1.2 化學共沉澱法<sup>[5]</sup>

共沉澱法是一個簡便的程序來製備氧化鐵顆粒( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )。以  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  在惰性氣體(如氮氣)中加入鹼性溶液(如氨水或氫氧化鈉)，並加熱升溫進行成核反應。以共沉澱法所製備的磁性顆粒粒徑大小、形狀及組成取決於  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的比例、反應 pH 值、反應溫度以及所使用的鹽類種類(例如： $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^{2-}$ )。

顆粒粒徑的大小與分散性控制是共沉澱法成功與否的關鍵。在加入鹼性溶液進行成核反應時溫度必須控制在  $85^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ ，若反應溫度不夠則顆粒粒徑大小與分散性將無法準確的控制。

### 2.1.3 核-殼結構之奈米粒子<sup>[6]</sup>

製備核殼形式之奈米粒子，除了可將多功能結合在一起外，也可能產生新的特性。一般而言，其目標可區分為四大項：

1. 修飾奈米粒子的塊材特性或產生不同於原成份的新特性。
2. 調整奈米粒子的表面特性，以改變其表面電荷密度、功能性、反應性、生物相容性、穩定性及分散性。
3. 以核心粒子為板模，製備中空球殼。
4. 創造多功能性複合奈米粒子。其製備除了提供在膠體粒子科學上的研究

外，在觸媒、生物、生醫、與光、電、磁、熱及高性能機械材料等多方面更具潛力及應用價值。

Stober process 是指利用四乙基氧矽(TEOS)當起始劑，進行水解與縮合反應，造成二氧化矽披覆在核心粒子表面。本研究便是以 Stober process 製作以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  為核心金屬， $\text{SiO}_2$  為殼的核殼形式載體以進行合成表面修飾的異相觸媒，矽殼中包裹的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  金屬奈米粒子是作為被磁鐵吸引的輔助材料，所得到以磁鐵分離觸媒的簡易方法。

#### 2.1.4 載體<sup>[7]</sup>

一般用來作為載體均具有多孔性，可用來增加觸媒之接觸面積，且均勻分散觸媒之活性物，而仍然保持其功效。而常用來作為載體的有分子篩 (MCM-41、MCM-48)、氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )、氯化鎂 ( $\text{MgCl}_2$ ) 等。

氧化鋁分為三種晶相分別為： $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

其中  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  稱為奈米氧化鋁，是白色蓬鬆粉末。比表面積低，但不屬於活性氧化鋁，幾乎沒有催化活性，很強的耐熱性，良好的成形性和穩定的結晶相，高硬度和尺寸穩定性，在高溫  $1300^\circ\text{C}$  以上的高溫幾乎完全轉化成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。可廣泛應用於各種塑料，橡膠，陶瓷，耐火等，提高增韌性，特別是提高陶瓷緻密性，平滑性，熱疲勞性，斷裂韌性，蠕變變形和聚合物產品的耐磨性。

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  是六方形的，具有層狀結構，並且晶胞包含兩個氧化鋁尖晶石的嵌段。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  是奈米氧化鋁，純度高，分散性好，比表面積高，耐高溫，化學惰性，但催化活性高，多孔，因此它是一種活性氧化鋁並用作催化劑、催化劑載體和吸附劑，在 Paranjpe, K.Y. 著作中，提及了一種利用  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  觸媒進行苯酚的烷基化，並希望在未來提高間甲酚的選擇率<sup>[8]</sup>。

本論文中使用的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  即為利用其化學惰性、以及其多孔性，與  $\text{P}_2\text{O}_5$  產生化學鍵結而得到細緻粉末的白色異相觸媒。

## 2.2 醯化反應原理

醯化反應(Acylation)是一種為有機化學中，氫或者其它基團被醯基取代的反應，而提供醯基的化合物，稱為醯化劑，依攻擊的親核試劑不同，可分為：氧醯化反應、氮醯化反應、碳醯化反應。

醯化反應擁有許多常見的反應，如醇的酯化、傅—克醯基化反應等等，都屬於醯基化反應。

傅—克醯基化反應<sup>[9]</sup>：如圖 2-1 所示，強路易斯酸做催化劑條件下，讓醯氯(RCOCl)與苯環進行醯化的反應。此反應還可以使用羧酸酐(RCO)<sub>2</sub>O 作為醯化試劑。

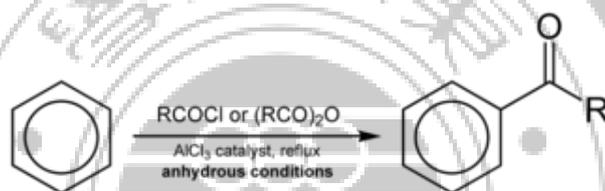


圖 2-1 傅—克醯基化反應<sup>[9]</sup>

Steglich 酯化反應<sup>[10]</sup>是一種酯化技術，如圖 2-2 所示，由 Wolfgang Steglich 在 1978 年首先報導，即用 DCC 作偶聯試劑，4-DMAP 作催化劑促進的酯化反應。

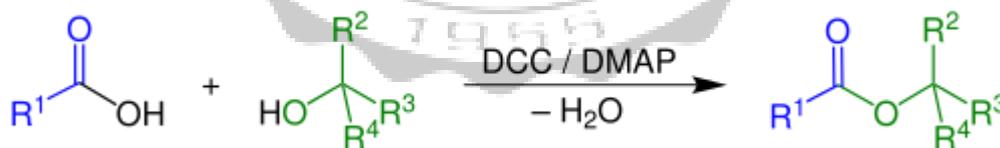


圖 2-2 Steglich 酯化反應<sup>[10]</sup>

本論文中參考上述兩種反應，利用酸酐作為醯化試劑，使用一種常用於醯化反應的均相觸媒 4-DMAP 及兩種異相觸媒(MNP-DMAP 及 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)催化醯化反應。

圖 2-3 說明了乙酸酐為醯化試劑，透過均相觸媒 4-DMAP 進行反應的反應機構。4-DMAP 的氮原子進攻乙酸酐親電子的羰基碳，醇的氧原子親核進攻與

吡啶相連的乙醯基碳原子，而後第一步產生的乙醯根離子奪取醇的氫，然後氧負離子把吡啶擠出去，產生主產物酯，同時重新生成 4-DMAP 催化劑，進行下一個循環。

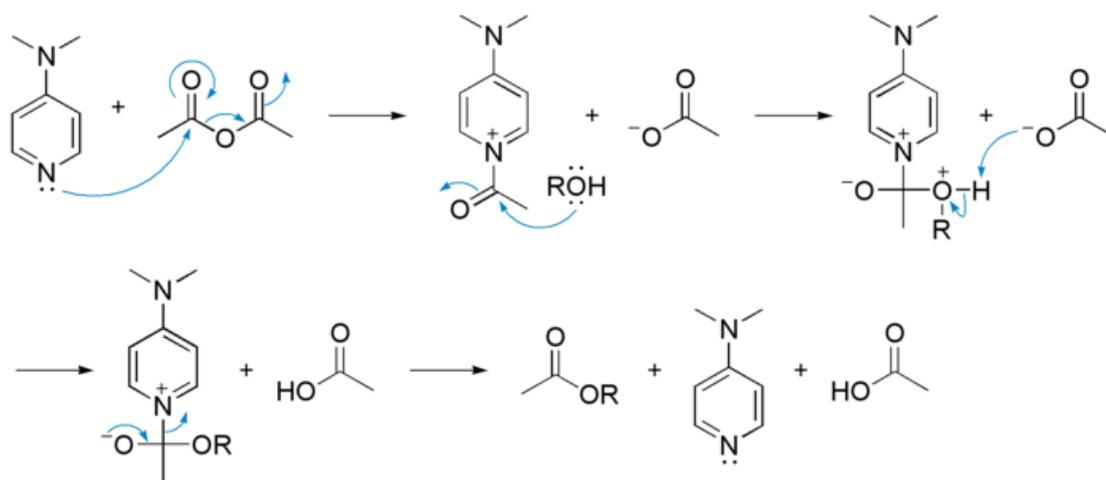


圖 2-3 4-DMAP 醯化產生酯之反應機構<sup>[11]</sup>

Khalafi-Nezhad 等人提供一種方法<sup>[12][13][14]</sup>，能夠順利將 4-DMAP 的官能基接 3 枝磁性奈米粒子上，成為與 4-DMAP 相似結構的異相觸媒 MNP-DMAP，其結構如圖 2-4 所示，使從難分離之均相觸媒轉變成容易分離的 DMAP-MNP 異相觸媒。

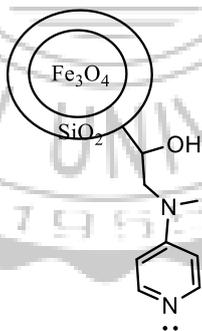


圖 2-4 異相觸媒 MNP-DMAP 結構

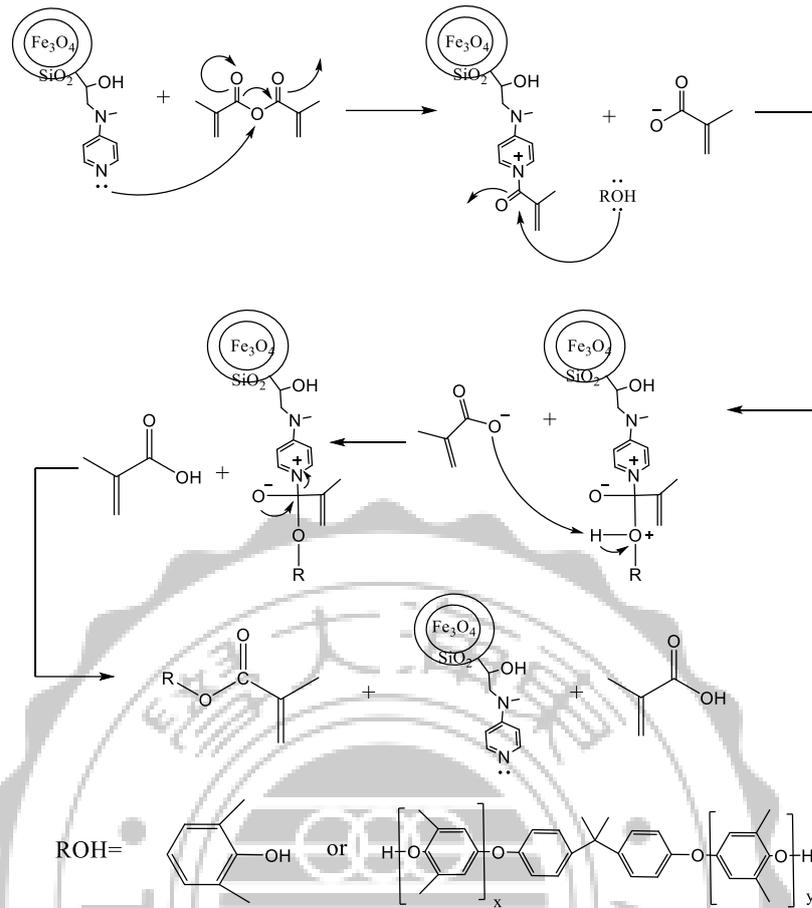


圖 2-5 異相觸媒 MNP-DMAP 觸媒進行醯化反應的反應途徑

圖 2-5 說明了異相觸媒 MNP-DMAP 觸媒醯化取代 OH 基上 H 原子的反應途徑，由於與均相觸媒有相似的 4-DMAP 結構，差異僅為將均相觸媒更改為異相觸媒，因此 MNP-DMAP 和 4-DMAP 應有相同的反應催化路徑。

此外，Zarei, A. 等人提供另一種高效快速、方便製備的異相觸媒 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，並利用異相觸媒 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 進行醯化反應<sup>[15]</sup>，與異相觸媒 MNP-DMAP 不同於 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作為載體，並在載體上添加 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作為活性物質，結構如圖 2-6 所示。

圖 2-7 說明 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒進行醯化反應的反應途徑，酸酐被 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒捕捉，透過醇類的親核性反應，進行化學反應，產生出酯以及還存在於磷原子上的酸，將 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒表面上的酸進行脫附後，同時將參與反應的

$P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒重新生成，反應結果會得到目標產物：酯、觸媒( $P_2O_5/Al_2O_3$ )及副產物：酸。

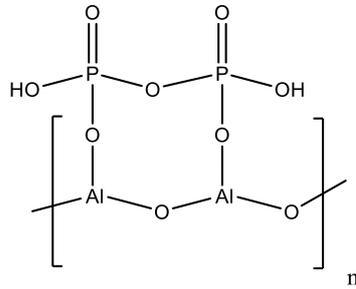


圖 2-6 異相觸媒  $P_2O_5/Al_2O_3$  結構

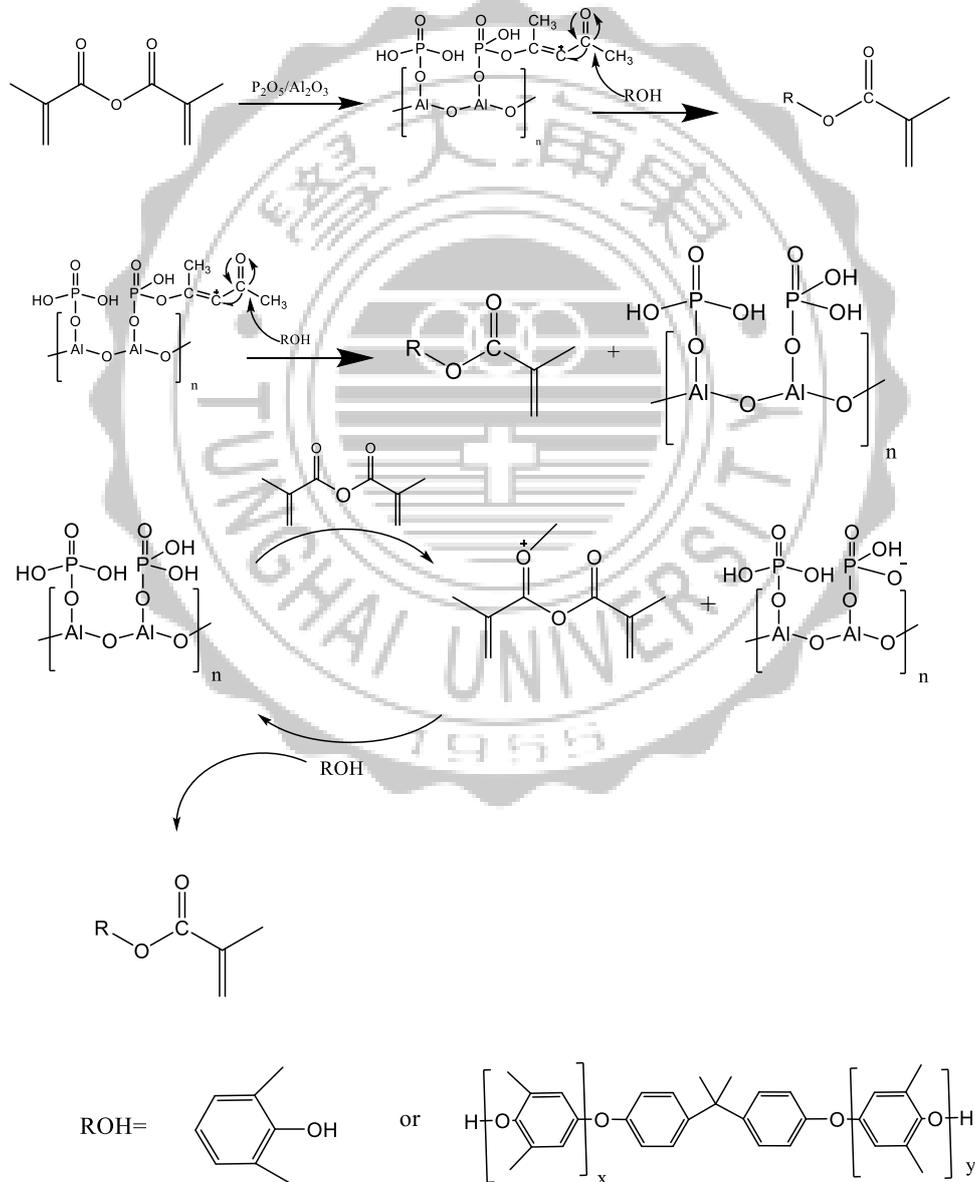


圖 2-7 異相觸媒  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒進行醜化反應的反應途徑<sup>[15]</sup>

## 2.3 聚苯醚高分子改性

聚苯醚是熱塑性樹脂，直接用於銅箔基板中存在以下缺點：

1. 耐溶劑性質差：在銅箔基板製作過程中，溶劑清洗或有溶劑的環境容易造成附銅時的導線附著不牢或造成斷路。
2. 耐熱性不足：在銅箔基板製作時，需要經過焊錫時大於 260°C 的高溫製程。

為使聚苯醚本身的缺點改進，須將高分子進行改質的方式多種，例如透過不同高分子共混、將聚苯醚溴化引入特定官能基、一種高分子與另一物質混合後的再重排反應、含有目標官能基與 2,6-DMP 一同進行的共聚合反應、末端官能基改質，以及綜合上述多種方法的方式都能讓不夠方便廣泛使用的高分子獲得更有效的性能利用。

1. 高分子共混<sup>[16]</sup>：A,S,Hay 博士透過聚苯醚與聚苯乙烯混合後獲得的改性高分子。
2. 再重排反應<sup>[17]</sup>：Hwang, H.J 等人提供的方法中，利用市售的 Noryl 的聚苯醚與馬來酸酐在甲苯溶液中由過氧苯甲醯(BPO)誘發再重排反應以合成出含有烯烴基團的高分子。
3. 將聚苯醚溴化引入特定官能基<sup>[18]</sup>：Wang, Y.等人所提供的方法中，利用聚苯醚溴化，並透過格林試劑為聚苯醚之甲基上提供烯丙基之取代基。
4. 共聚合反應<sup>[19]</sup>：Fukuhara, T.等人提供的方法當中，將接枝過目標官能基的必須單體與 2,6-DMP 一同經由觸媒氯化亞銅進行氧化偶合合成出含有烯丙基之聚苯醚。
5. 末端官能基改質<sup>[20][21]</sup>：Wu, Y.等人在利用 Cu-乙二胺四乙酸觸媒進行水中的氧化偶合，合成出  $\alpha,\omega$ -bis(2,6-dimethylphenol)-poly(2,6-dimethyl,4-phenylene oxide)時利用甲基丙醯氯做聚苯醚末端 OH 基改質。
6. 先進行再重排反應改質後再進行熱固化交聯<sup>[22]</sup>：Peters, E.N.撰寫的文獻

中，提到將聚苯醚末端引入環氧基，並與他種高分子進行高分子支鏈 (Branching) 交聯的熱固化改性。

由文獻<sup>[17][23]</sup>中提及一種將聚苯醚末端之羥基以含烯丙基之氯化物，於末端形成烯丙基官能化的 PPO (AL-PPO)，在 TPP 或 PO 作為固化促進劑存在下以不同重量比的 TAIC 固化，交聯的 AL-PPO / TAIC 高分子具有低介電常數和介電損耗。

本論文透過使用市售聚苯醚(MX-90, Sabic 公司)如圖 1-3 所示，將甲基丙烯酸酐經由異相觸媒催化，通過甲基丙烯酸酐作為醯化劑，由醯化反應於末端 OH 基接上烯丙基，成為含烯丙基之聚苯醚(如圖 2-8 所示)，將 MX-90 結構更改成可透過交聯固化劑就可成為熱固性塑膠的熱塑性塑膠。

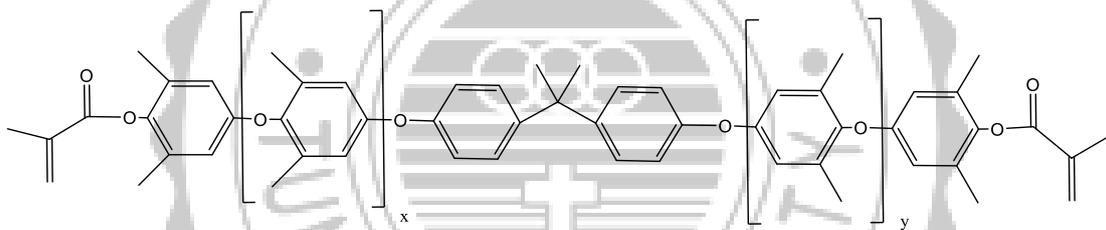


圖 2-8 含烯丙基之聚苯醚的結構(Mn: 2300)

### 第三章實驗系統

#### 3.1 實驗材料

##### 3.1.1 實驗藥品

表 3-1 藥品等級與製造廠商一覽表

實驗藥品	純度	廠商
4-(Dimethylamino)pyridine	99%	Alfa Aesar
Aluminiumoxide (weakly acidic,50-200 $\mu$ m)	-	Acros
Aluminiumoxide	99%	Showa
Phosphorus pentoxide	98%	Aencore
Iron(III) chloride hexahydrate	99%	Aencore
Iron(II) chloride tetrahydrate	99%	Showa
Sodium hydroxide	97%	Showa
n-Heptane	99%	ECHO
2-propanol	95%	ECHO
PEG-300 (Polyethylene glycol 300)	-	Showa
Tetraethoxysilane	98%	Seedchem
Ammonium hydroxide	28%~30%	ECHO
Ethanol	95%	ECHO
Chloroform(Alcohol)	99.5%	Seedchem
Trimethoxyl(vinyl)silane	99.5%	Acros
Hydrogen peroxide	30%	Showa
4-(Methylamino)pyridine	99%	Alfa Aesar
2,6-Dimethylphenol	99%	ACROS
Methacrylic anhydride	94%	Alfa Aesar
PPE(MX-90 Mn:2300)	-	Sabic
Toluene	99.5%	ECHO
Triethylamine	99%	J.T.Baker
Methacrylic acid	99%	Showa
Ethyl lactate	97%	TCI
Methanol	99%	ECHO

### 3.1.2 實驗氣體

表 3-2 氣體純度與購買公司一覽表

實驗氣體	純度	氣體廠商
氮氣 N <sub>2</sub>	99.90%	東洋氣體
氫氣 H <sub>2</sub>	99.99%	東洋氣體
液態氮 Liquid N <sub>2</sub>	-	霓霓氣體
空氣 Air	79%N <sub>2</sub> +21%O <sub>2</sub>	東洋氣體

### 3.1.3 實驗儀器

表 3-3 儀器設備型號與製造廠商一覽表

儀器設備名稱	型號	製造廠商
電子天平	AX224/E	OHAUS
熱風循環烘箱	CDV-60	正上儀器
氣相層析儀	GC-2014	SHIMADZU
全自動比表面積及孔洞分析儀	ASAP2020	Micomertics
X 射線繞射光儀	XRD-6000	SHIMADZU
加熱攪拌器	DC-CD-1	SHIN KWANG
油式真空幫浦	0523-V4-G588DX	上泰儀器
溫度控制器	89000-10	上泰儀器
溫度探針	Type K	登盈儀器
加熱包	A2230HCEB	中美科學
高壓反應器系統	1430 系列(100ml)	PARR

## 3.2 觸媒種類及製備方法

本章節討論反應中所使用各式觸媒及觸媒製備方法，包含市售 4-DMAP，自製 MNP-DMAP、及利用市面上販售之氧化鋁載體製備的  $P_2O_5/Al_2O_3$ 。

### 3.2.1 4-DMAP 均相觸媒

4-二甲氨基吡啶(4-DMAP)觸媒可購自 Alfa Aesar(25g，美國)，4-DMAP 是無色至棕黃色晶體，從乙醚中析出為淺黃色的片狀結晶。分子量為 122.17g/mole，熔點為 110-113°C，密度為 0.906 g/cm<sup>3</sup>。

### 3.2.2 MNP-DMAP 製備<sup>[12][13][14]</sup>

製備步驟如圖 3-1 所示，共有五部分：

第一部份合成奈米級  $Fe_3O_4$  粒子

1. 秤取 2.9g  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  及 8.1g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  溶於 100ml 去離子水。
2. 通入氮氣 10 min。
3. 第一步驟之水溶液升溫至 40°C，並配置 1M 的 NaOH 水溶液，將其 NaOH 水溶液滴入第一步驟之混合溶液當中，直至 pH 達到 11，最後將溫度提升至 60°C，攪拌 20min，在滴入攪拌過程中，溶液會產生黑色沉澱固體，即為奈米級  $Fe_3O_4$  粒子。
4. 最後利用外部磁場將黑色奈米粒子與溶液分離，加入去離子水直至 pH 降至 7。
5. 置入 60°C 烘箱中烘乾。

第二部份製備  $Fe_3O_4@SiO_2$

1. 秤取 2g 第一部份之  $Fe_3O_4$  加入 125ml 正庚烷、25ml 異丙醇、20ml 的聚乙二醇(分子量 300)、10ml 的去離子水。
2. 通入氮氣 30min。
3. 加入 10ml 的氨水攪拌 2hr，控制溫度為 30°C 的水浴，加入不同量的 TEOS(如表 3-4 所示)，並攪拌 12hr。
4. 以 10ml 的乙醇多次清洗固體，最後置入 60°C 真空烘箱中烘乾一夜。

表 3- 4 TEOS 各比例用量

比例	原倍數	1/2 倍	1/4 倍	1/8 倍	1/16 倍	1/32 倍
TEOS(ml)	20	10	5	2.5	1.25	0.0625

第三部份製備含乙烯基之磁性粒子(VMNP)

1. 秤取 2g 第二部分之  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  及在室溫中緩慢滴入 3.54g 三乙氧基乙烯基矽烷，並加入 70ml 氯仿。
2. 在氯仿的回流溫度下，以磁石攪拌 12hr。
3. 將分離後的固體放入  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱烘乾 12 hr。

第四部份製備表面環氧化之磁性粒子(MNPO)

1. 將第三部分之 VMNP 加入反應器中，並倒入 20 ml  $\text{H}_2\text{O}_2(30\%)$ 。
2. 以氮氣除氣三次並通入 200 psi 氮氣。
3. 在  $50^\circ\text{C}$  下攪拌 12 hr。
4. 最後以去離子水清洗分離後固體，並放入  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱烘乾 12 hr。

第五部份製備表面接枝 4-DMAP 之磁性粒子(MNP-DMAP)

1. 秤取 1 g 第四部份之 MNPO 及 0.3g 4-甲氨基吡啶，30 ml 氯仿作溶劑。
2. 在氯仿的回流溫度下，攪拌 12 hr，最後以去離子水清洗固體，並將固體送入  $60^\circ\text{C}$  真空烘箱烘乾，以做後續反應使用。

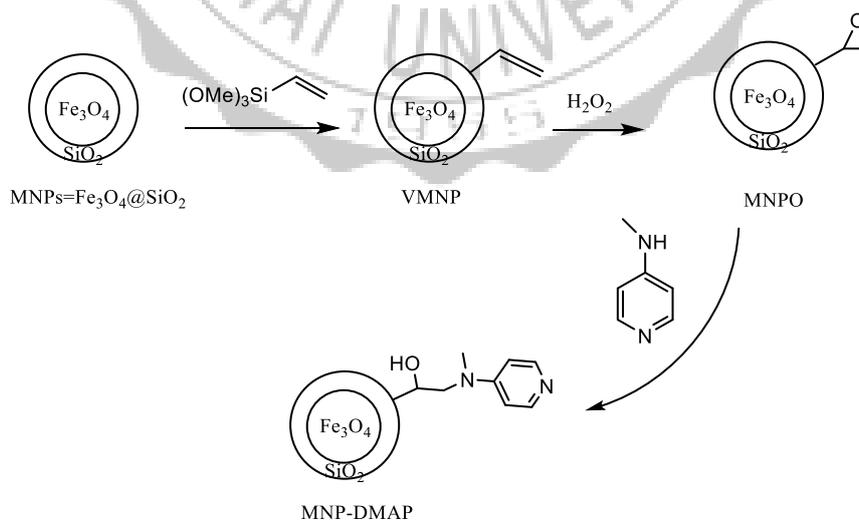


圖 3- 1 異相觸媒 MNP-DMAP 製備

### 3.2.3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 製備<sup>[15]</sup>

1. 將秤取 3 g 不同市售之氧化鋁載體(如表 3-5 所示)及 3 g 五氧化二磷放入研磨鉢中用力攪拌 20min。
2. 將磨細的白色固體放入 120°C 烘箱裡頭烘乾 2 hr。
3. 將得到白色的細緻粉末，即為 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 異相觸媒。
4. 存放於乾燥、密閉的容器中以備實驗使用。

表 3-5 不同氧化鋁載體

氧化鋁規格	顆粒大小	酸鹼性
Showa	120mesh(120μm)	中性
ACROS	50-200μm	弱酸性



### 3.3 2,6-二甲基苯酚醯化反應

批式反應器如圖 3-2 所示，實驗條件如下：

攪拌速度：300 rpm

反應溫度：50-100°C

實驗步驟如下：

1. 1 g 2,6-二甲基苯酚與 1.262g 甲基丙烯酸酐與不同種類的觸媒加入乾燥後的不鏽鋼 100ml 高壓反應器(PARR，1340 系列)。
2. 再取 20 ml 的甲苯於反應器中，視觸媒種類不同，需添加 0.8283 g 的三乙胺，將反應器的閥件鎖緊，並套上加熱包，由控制器中設置好攪拌速度及攪拌溫度，開始反應。
3. 待反應結束，降溫、打開反應器，分離異相觸媒及水溶液，過濾反應後混合液，加入 0.1 g 乳酸乙酯做內標物。
4. 取 5 $\mu$ l 樣品注入 GC 中，由偵測器所測得的滯留時間及訊號波峰面積來做定性定量分析，並計算轉化率。

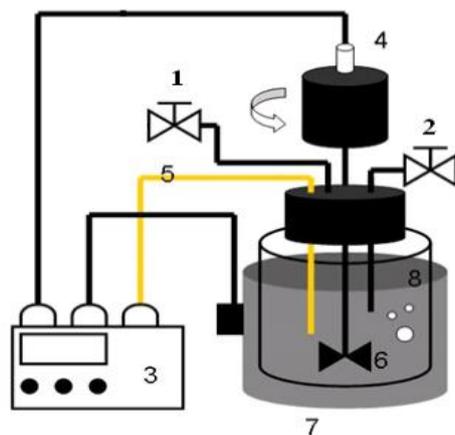


圖 3-2 批式反應器裝置圖

1. 氣體出口控制閥
2. 氣體進料控制閥
3. 攪拌/溫度控制器
4. 攪拌傳動軸
5. 熱電偶計
6. 攪拌器
7. 加熱包
8. 高壓不銹鋼反應器

### 3.4 合成含烯丙基之聚苯醚反應

反應實驗如圖 3-2 所示，實驗條件如下：

攪拌速度：300 rpm

反應溫度：70~100°C

實驗步驟如下：

1. 1 g 聚苯醚 MX-90( $M_n=2300$ )與 0.1341 g 甲基丙烯酸酐與不同種類的觸媒加入乾燥後的高壓反應器中。
2. 加入 20 ml 的甲苯置於反應器中，視觸媒種類的不同，需添加 0.08799 g 的三乙胺，將反應器的閥件鎖緊，並套上加熱包，由控制器中設置好攪拌速度及攪拌溫度，開始反應。
3. 待反應結束，降溫、打開反應器，分離異相觸媒及產物水溶液，過濾反應後混合液。
4. 混合液中加入 600 ml 甲醇，以沉澱出混合液中的高分子，以磁石攪拌後使沉澱更均勻，利用抽氣過濾，使高分子沉澱物與甲醇及少量甲苯混合液分開。
5. 將分離後之產物放入 60°C 烘箱烘乾 12 hr，即可得到產物。

### 3.5 儀器設定與反應物產物定性定量分析

2,6-二甲基苯酚(2,6-DMP)醞化反應之反應物及產物濃度的分析儀器為氣相層析儀(GC)。

#### 3.5.1 氣相層析分析法

氣相層析(Gas Chromatography, GC)，這項技術基礎是先將一個氣相的樣品注射到氣體的樣品閥中，並使其完全氣化，再利用一個載流氣體(carrier gas)的流動來帶動氣化後的樣品，通過一個分離用的管柱(column)管柱中充填了固相的載體，固相的載體表面具有一層薄薄的液體，當樣品通過時，一方面氣相的載流氣體會帶動樣品向前走，但是在載體上的液相薄膜又會有與樣品相互吸引的作用力，一個化合物在管柱中行進的速度快慢就看這兩種相反作用力的淨值大小來決定，不同的化合物其作用力結果之淨值也不盡相同，所以行進速度也會產生差異，最後可使混合物分離。

氣相層析儀可以進行定性分析及定量分析，本實驗的氣相層析儀型號為GC-2014，所選用的管柱型號為型號 FFAP 的毛細管，Length 60m，I.D. 0.53mm，Film Thickness 1.00 $\mu$ m。

為了減低 GC 分析之誤差，以乳酸乙酯為內標品，藉由乳酸乙酯與產物面積比與重量比之關係做出標準曲線，即可進一步求得實驗後產物之 2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯的產率。

GC-2014 操作條件如表 3-6 所示:

表 3-6 氣相層析儀之設定分析條件

Carrier gas	N <sub>2</sub>
氣體流量	230.9ml/min
Injector temp	300 °C
Detector temp	300 °C
Column Init temp	100 °C
Column Init time	1 min
Rate	20 °C/min
Hold time	1min
Column temp	220 °C
Rate	10 °C/min
Column Final temp	230 °C
Column Final time	10 min
Sample 注射量	5µl

### 3.5.2 定性分析

將樣品注入氣相層析儀及高效液相層析儀中，讀取儀器所傳出之訊號，傳輸至個人電腦，利用訊華公司的積分軟體計算波峰的滯留時間，圖 3-3 及表 3-7 所示，利用不同樣品滯留時間可得知各樣品的性質。

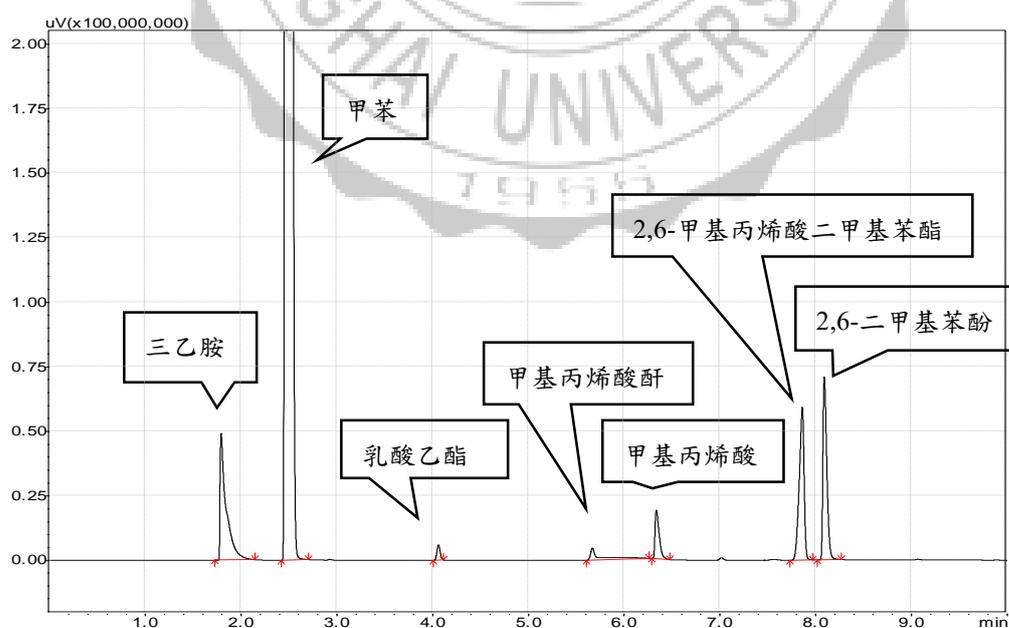


圖 3-3 產物氣相層析圖滯留時間

表 3-7 2,6-二甲基苯酚醯化反應後氣相層析儀滯留時間

物質	滯留時間(min)
甲苯	2.411
乳酸乙酯	3.923
甲基丙烯酸酐	5.769
甲基丙烯酸	6.137
2,6-Xylyl methacrylate	7.747
2,6-DMP	7.914



### 3.5.3 定量分析(內部標準品法)

將已知量的樣品及內部標準品注入層析儀，可以得到兩者的波峰面積，以面積比為縱座標，重量比為橫座標，便可得到樣品檢量曲線，圖 3-4 至圖 3-6 為醃化反應之反應物及產物的檢量曲線圖。

反應後欲分析樣品中成分之含量時，將已知量的標準品加入分析樣品中，可得成分與標準品層析圖譜的波峰面積，計算出相對面積比，再利用此面積比，在檢量曲線中找出對應的重量比，由於已知標準品之重量，便可以計算出欲知成分的含量。

本法優點是注入量不必十分精確，檢測器的回應保持一定，因為任何面積雖略有改變，但其比例都是固定的，而且內部標準品依樣品的條件選擇合適之後，可以長久使用。缺點是內部標準品比較難找到，必須符合以下條件：

- (1) 內標品波峰必須與其他樣品分開。
- (2) 滯留時間與樣品接近。
- (3) 不能與其他樣品反應。
- (4) 與樣品成分的構造類似。
- (5) 與樣品成分之濃度接近。

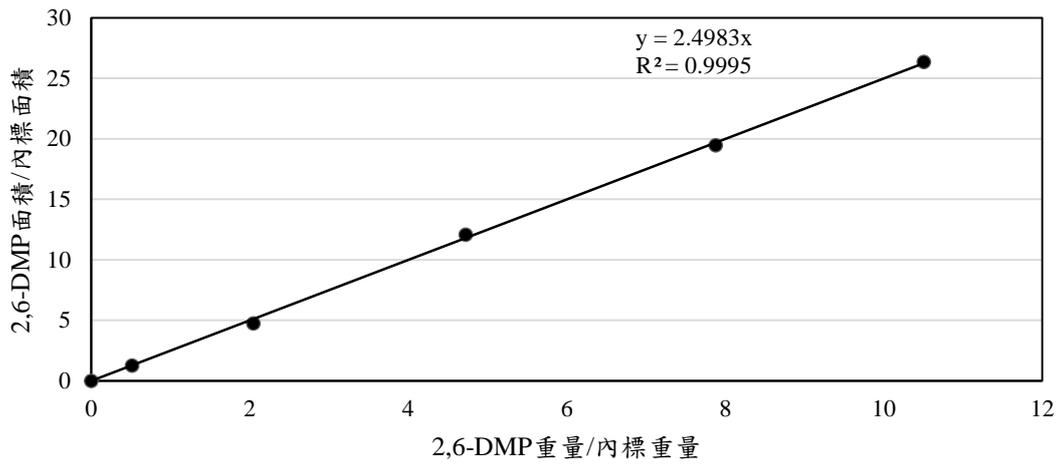


圖 3-4 2,6-二甲基苯酚(2,6-DMP)之標準曲線

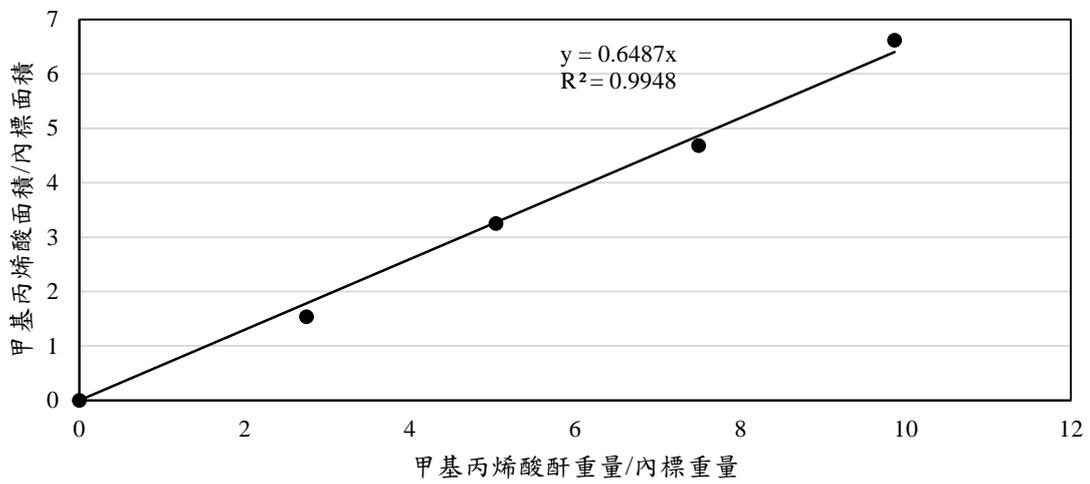


圖 3-5 甲基丙烯酸酐之標準曲線

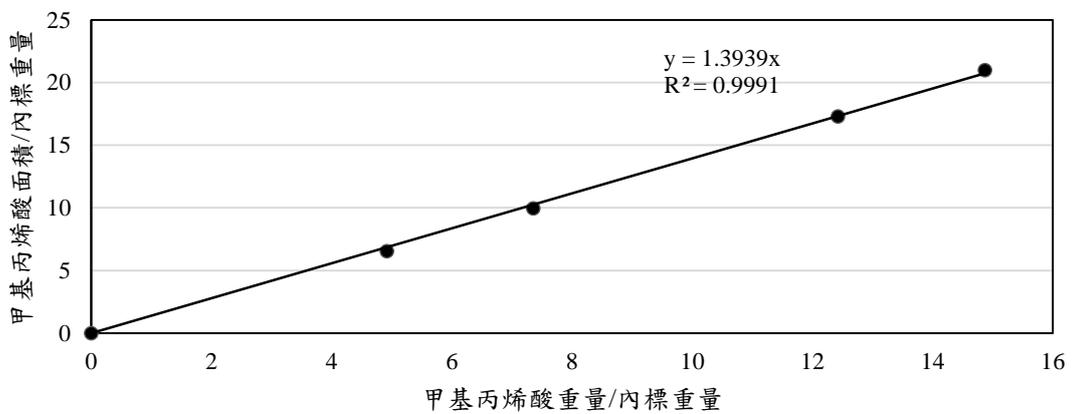


圖 3-6 甲基丙烯酸之標準曲線

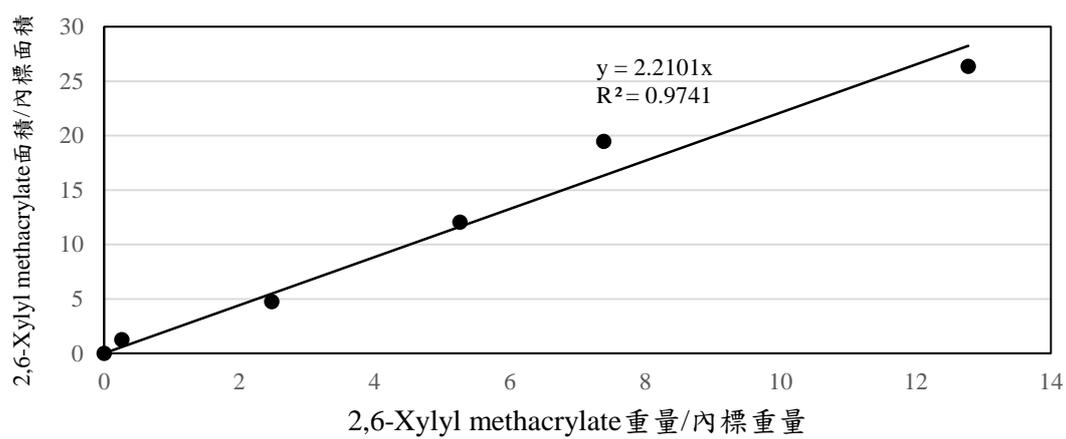


圖 3- 7 2,6-Xylyl methacrylate 之標準曲線



### 3.6 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)

傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)是利用光源所發出之紅外光通過光圈(Aperture)，進入干涉計(interferometer)，及光源照射在鍍著一層鍍(Ge)之溴化鉀(KBr)分割板(Beam-Splitter)，此分割板可讓入射光，一半穿透，另一半則反射。

入射光經分割板使一半光束照射在固定鏡上，另一半光束照射在移動鏡上，此二光束在反射至分割板上，從固定鏡反射回來之光束，再透過分割板與從移動鏡反射回來之光束經分割板反射彼此重合干涉，而分析的樣品製作可視欲測物之性質而有不同之作法，一般粉末多利用與溴化鉀依一定比例(多為 1:99)均勻混合，再利用壓片機打錠成片，樣品即製作成功。將樣品置入傅立葉紅外線光譜儀(FTIR)中，掃描波長設定範圍為 400 至 4000 $\text{cm}^{-1}$  及可進行分析。

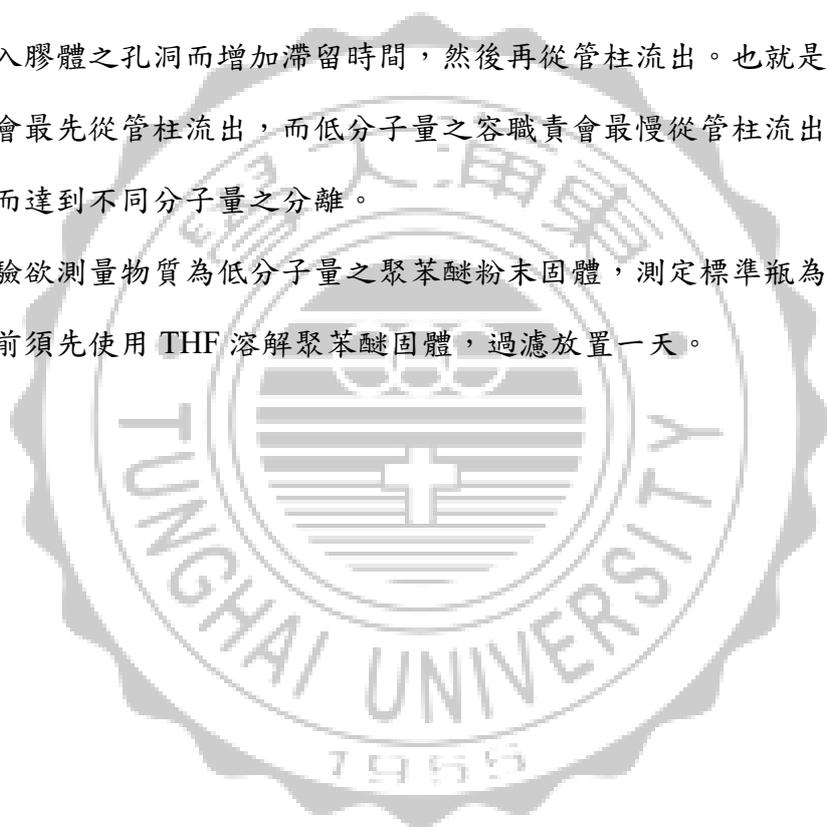
本實驗是在東海化工系完成，廠牌是 Shimazu，型號 IR-Prestige-21。



### 3.7 凝膠滲透層析儀法(GPC)

1964 年 Moore 首先提出凝膠色層分析又稱為 Sizeexclusion chromatography(SEC)之技術，來測定高分子之平均分子量、分子量分布。分離之核心不為一根裝有多孔性填充物之管柱，填充物是由聚苯乙烯與二乙烯基苯之交聯共聚物之凝膠，凝膠體外觀為球形，球之表面與內面含有彼此貫穿之孔，這類孔之大小與孔徑分布，可由聚合條件來加以控制。當溶液經過管柱，溶質分子量大時，無法進入管柱的孔隙，使得溶質在管柱之滯留時間短，反之當溶質分子量小時，則溶質可進入膠體之孔洞而增加滯留時間，然後再從管柱流出。也就是說分子量越大之高分子會最先從管柱流出，而低分子量之溶質會最慢從管柱流出，GPC 乃藉由這原理而達到不同分子量之分離。

本實驗欲測量物質為低分子量之聚苯醌粉末固體，測定標準瓶為聚苯乙烯，實驗前須先使用 THF 溶解聚苯醌固體，過濾放置一天。



### 3.8 核磁共振儀(NMR)

核磁共振光譜儀乃利用特定原子核具有自旋角動量造成磁矩，將這些原子核置於磁場內時，原子核磁矩會選擇某些特定量化方向，而每一量化方向會對應到特定能階，若磁矩與外加磁場同向時，能量較低；反之，當磁矩與外加磁場反向，能量較高。

吸收特定頻率的無線電波會造成原子核能階的躍遷，此特定頻率正比於能階的能量差。當無線電波頻率恰為能量差時，處於低能階的核子會吸收能量而進入高能階，這種改變自旋方向的現象，稱為核磁共振。而所使用的溶劑需經過氘化，以免影響待測物之特徵峰。

本研究利用核磁共振光譜儀來鑑定樣品之結構及轉化率，以 0.6ml CDCl<sub>3</sub> 為溶劑，樣品重量為 10 mg，測定樣品之 <sup>1</sup>H NMR，化學位移(Cheical Shift)以 ppm 為單位。

樣品委託東海大學貴重儀器中心代測，實驗儀器為 BRUKER Ascend TM 400MHz。

#### 3.8.1 定量分析

轉化率計算公式如下：

$$\begin{aligned} \text{MX-90 轉化率}(\%) &= \frac{(\text{末端 OH})_{\text{Consumed}}}{(\text{末端 OH})_{\text{in}}} \times 100\% \\ &= \frac{(\text{末端 OH})_{\text{in}} - (\text{末端 OH})_{\text{out}}}{(\text{末端 OH})_{\text{in}}} \times 100\% \end{aligned}$$

### 3.8.2 定性分析

由未反應之聚苯醚 MX-90 結構(如圖 3-8 所示)相對應的  $^1\text{H}$ NMR 圖譜(如圖 3-9 所示), 推測聚苯醚 MX-90 高分子的末端 OH 基的化學位移在 4.3 與 4.5 ppm 出現(號碼 6), 化學位移在 0~1.5 ppm 為水的訊號, 1.5 至 2.0 ppm 是甲基上頭的 H 訊號(號碼 1、5)。

反應後的聚苯醚(結構圖如圖 3-10 所示)相對應的  $^1\text{H}$ NMR 圖譜顯示於如圖 3-11, 可見反應後的聚苯醚失去了號碼 6 的訊號, 而增加的 5.7ppm(號碼 7)的訊號峰即為接枝上烯丙基之訊號。

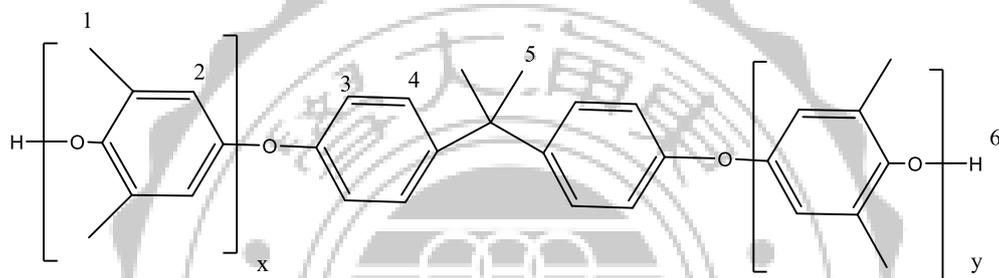


圖 3-8 未反應之聚苯醚 MX-90 結構

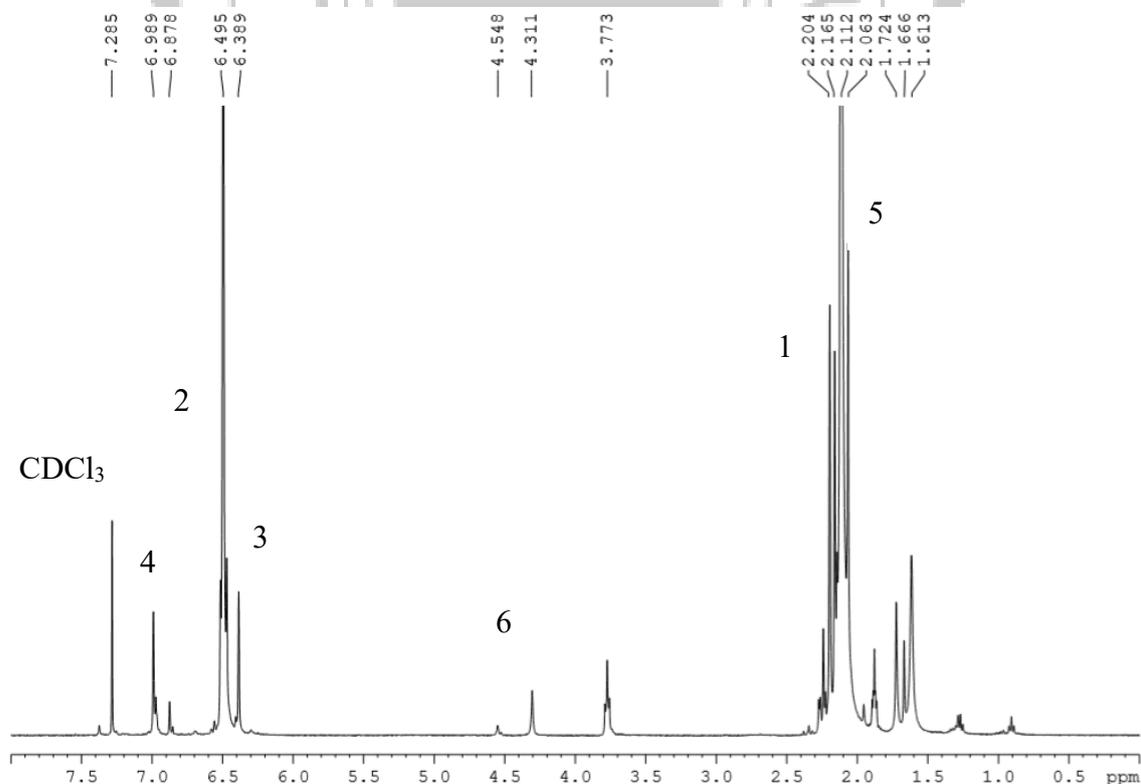


圖 3-9 未反應之 MX-90 NMR 圖譜

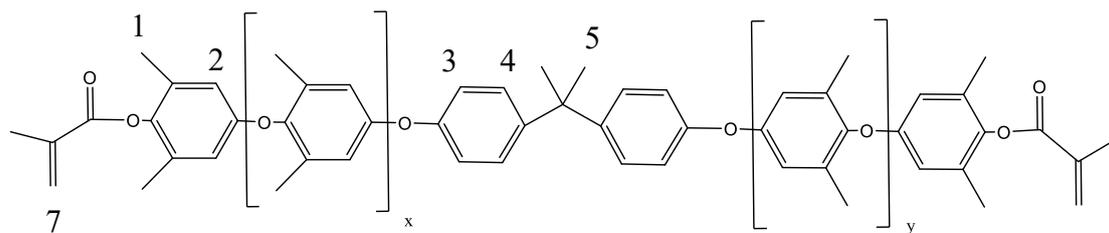


圖 3-10 含烯丙基之聚苯醚高分子結構

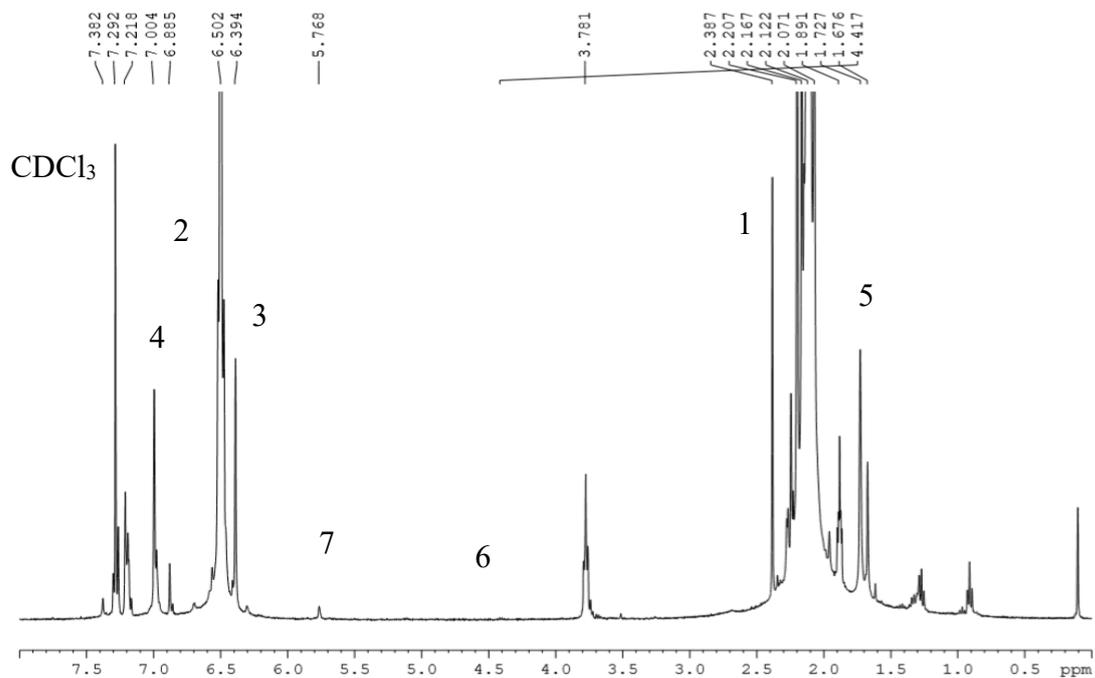


圖 3-11 含烯丙基之聚苯醚高分子結構 NMR 圖譜

### 3.9 X 射線繞射儀 (XRD)

X-射線是定義為短波長的電磁波，它乃由於高能量電子經過減速作用或是電子在原子內層軌域發生電子躍遷而產生的。X 光波長範圍大約在  $10^{-5}\text{\AA}\sim 100\text{\AA}$  左右，然而用於 X-射線光譜學的 X-射線波長範圍則大約  $0.1\text{\AA}\sim 25\text{\AA}$ 。X-射線繞射與其他種的電磁輻射相似，X-輻射的電向量與被其穿過的物質的電子間，因交互作用而造成散射。當 X-射線被晶體內有規則的環境所散射時，散射的光線間會發生干涉（有建設性與破壞性），因為散射中心之間的距離與輻射波長大小約在同一等級，結果產生繞射。

X 射線繞射實驗是用來判斷結晶物質的組成及結構。一般具有結晶構造的化合物在 X 射線繞射圖上有特定的波峰出現，因此常見的化合物可直接由繞射圖形和參考圖形之比較來確認。X 射線繞射也可以用做定量分析，用以決定樣品某一特定相所佔的大約比例，不過其儀器須經校正程序。

樣品若為粉末狀，通常取適量置於載具裡，利用玻璃片將樣品刮平均勻放入儀器中分析，若是高分子亦可先熱壓成片之後置入載具中分析。本實驗中所使用 X 光射線光源為銅靶的  $K\alpha$  射線，測量時電壓與電流為 40kv 與 30mA。

XRD 所用儀器之廠牌為日本 Shimazu 公司製造，型號為 XRD-6000。

### 3.10 熱場發射掃描式顯微鏡 (FE-SEM)

掃描式電子顯微鏡包括兩部份：一為提供並聚集電子於樣品上產生訊息的主體，包含電子槍、電磁透鏡、樣品室及真空系統。二為顯像系統。

掃描式電子顯微鏡，其系統設計由上而下，由電子槍(ElectronGun)發射電子束，經過一組磁透鏡聚焦(Condenser Lens)聚焦後，用遮蔽孔徑(Condenser Aperture)選擇電子束的尺寸(Beam Size)後，通過一組控制電子束的掃描線圈，再透過物鏡(Objective Lens)聚焦，打在試片上，在試片的上側裝有訊號接收器，用以擇取二次電子(Secondary Electron)或背向散射電子 (Backscattered Electron)成像。

電子槍所產生的電子，經過電磁透鏡聚成極小的電子束後，照射於樣品上後形成作用體積，並在不同層面釋放歐傑電子、二次電子、背向散射電子及 X 射線。電子束撞擊樣品後，產生的訊號由偵測器接收，並經轉換放大後顯示於螢光幕上，即可顯像或元素分析光譜圖(Spectrum)，而場發射式電子槍則比一般電子槍所使用之鎢燈絲和六硼化鏷燈絲的亮度分別高出 10~100 倍，同時電子能量散佈僅為 0.2~0.3eV，所以目前市售的高解析度掃描式電子顯微鏡都採用場發射式電子槍。本實驗是在東海大學化工系完成。

廠牌是 JEOL 公司製造，型號 JSM7000F。

### 3.11 高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)

穿透式電子顯微鏡的原理是利用電子束照射樣品，經由電子穿透或反射而讓偵測器接收。當高能電子照射穿透過薄固體樣品，產生穿透電子、反射電子、二次電子及 X 射線等電子成像訊號後，經過儀器處理得到樣品的結構，並由處理訊號的儀器，分辨樣品上不同位置所發出訊號的差別。

若樣品含有多電子的原子，則電子無法穿過樣品，在偵測器上顯示黑點；若電子束可以穿透或較輕的原子，在偵測器上顯示亮點，這種不同亮度的對比影像即是樣品的結構與形狀。藉由穿透式電子顯微鏡測定，可觀察觸媒的細微孔洞結構和形狀以及金屬在載體中的分散情形和顆粒大小。

本實驗是在中興大學應用科技大樓一樓完成。儀器型號為 JEOL JEM-2010。



### 3.12 震動樣品磁力計(VSM)

將未帶磁性的鐵磁性物質(例如：鐵、鈷、鎳及其合金)放入通電的電磁鐵內，其所產生的磁場可以將此材料磁化，使之帶有磁性，但外加磁場去除後，鐵磁性物質的磁性不會馬上消除，仍保有磁性，此即為磁滯現象。

將鐵磁性物質存在於一外加磁場時，當外加磁場由零(A 點)逐漸增大時，鐵磁性物質之感應磁場也隨之增大，而外加磁場增大到某一程度後，無論磁場再如何加大，鐵磁性物質之感應磁場也不再變化，此即達到飽和(C 點)。此時，在逐漸減小外加磁場時，鐵磁性物質之感應磁場亦隨之緩慢減小，其路徑並不沿原磁化曲線(magnetization curve)CBA 返回，而是沿著另一曲線 CD 變化，直到外加磁場降為零，而鐵磁性物質仍保有磁性，此點(D 點)所具有的磁場稱為該磁性物質之殘磁量(residual induction ;  $B_r$ )，若欲使該磁性物質之感應磁場趨於零(E 點)時，則需外加一反向磁場此作為去磁效果，此時，E 點之反向磁場稱為物質之抗磁力或矯頑磁力(coercivity)，或稱之為抗磁場強度(coercive field intensity)。相同於正向磁場之效應，反向磁場大到某一程度後，鐵磁性物質磁化強度亦會達到飽和(F 點)，減小反向磁場至零點(G 點)，鐵磁性物質仍具磁性，再通以正向磁場，磁化曲線會沿著曲線 GC 到達 C 點而形成依各封閉曲線，此封閉曲線即為磁滯曲線，如圖 3-12 所示。

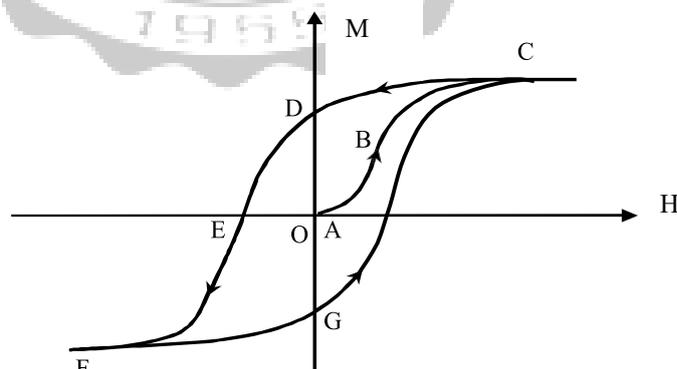


圖 3-12 磁滯曲線

本實驗於東華大學貴重儀器中心完成，儀器型號 Quantum Design MPMS SQUID VSM 系統。

### 3.13 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀(ICP-AES)

感應耦合電漿原子發射光譜分析法，乃是以感應耦合電漿(ICP) 作為能量來源，以揮發、原子化、游離及激發樣品，進行原子發光光譜分析的儀器。利用每一個元素的原子能階各不相同，發出之線狀光譜各有特性，由特性光譜來判定光譜的元素為何，達到定性的目的，且由光譜線的強度，經由檢量線可導出未知試樣的濃度，做定量分析。因此可提供樣品中各種元素的主成分、副成分及微量成分的分析服務。

ICP-AES 可分析的元素已達 80 餘種，均可精確定量，相較於其他分析法，可減少繁複的樣品前處理步驟，如萃取、濃縮等，為一優秀多元素分析系統。ICP-AES 可分為兩種，一為連續式儀器可在短時間連續測定樣品中各元素之濃度，另一種為同時式儀器可同時測定樣品中多種元素之濃度。

本實驗是在清華大學國科會貴重儀器中心完成，所用儀器之型號為美國 Agilent 725 。

### 3.14 表面積與孔洞分析實驗 (BET)

#### 3.14.1 BET 表面積之測定原理

觸媒的性能與其表面積之大小和孔徑度的分佈有密切的關係，因為觸媒表面直接接觸到反應物氣體，所以表面積的大小控制了觸媒的活性，而孔洞大小和孔洞的形式控制其選擇性。標準特性分析包含總表面積的測定及孔徑大小分佈的測定。總表面包含觸媒的內表面積與外表面積，藉由 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法來測量。而孔徑的大小定則藉由不等量氮氣吸附觸媒的孔洞中，再分別以氮氣填充，由此可得出吸附前後所吸附上去的量，再利用 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 吸附法，可得出孔徑的大小分佈。

藉由氣體的物理吸附來測定表面積，表面積是由氣體的分子數以單層覆蓋於固體表面而決定。由測定氣體體積或氣體重量計算單層吸附氣體分子數目進而求出固體的表面積。等溫線是表示氣體在一固定溫度下的吸附量，在固體上達到一個平衡。

IUPAC 根據大量的氣體吸附實驗結果將吸附等溫線分為六種類型，如圖 3-13 所示：

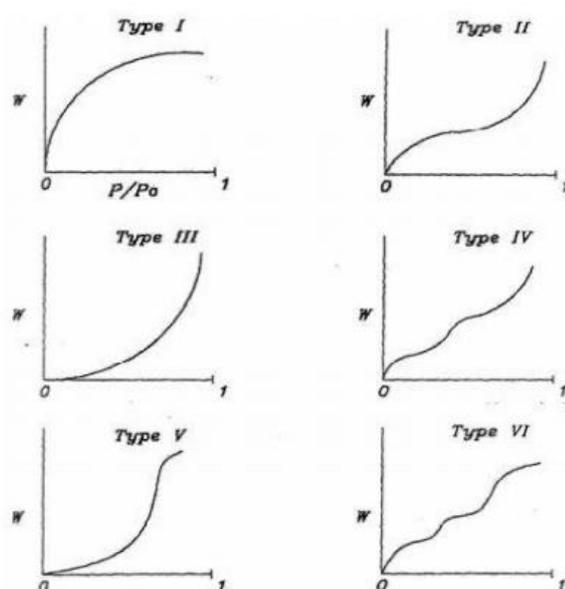


圖 3-13 IUPAC 等溫吸附曲線分類

(1) Type I 等溫吸附曲線此型吸附等溫線為 micropores 吸附劑之吸附行為，當壓力上升時，單層吸附質分子覆蓋整個吸附劑表面，並且逐漸填滿其孔隙，隨著壓力增至極限，氣體之吸附量快速增加使孔隙全部填滿，達到一水平最大值，其特徵是很平穩地接近吸附極限，亦即相當於一完整單層的吸附，常發生在壓力遠低於飽和蒸氣壓值之物理性吸附、一般化學吸附作用及具有微小孔洞的多孔性固體中。

(2) Type II 等溫吸附曲線為 nonpores 吸附劑之吸附行為，通常發生在無孔性固體表面上之多層物理吸附，在壓力低於 A 點時，吸附質先以單層吸附分佈於吸附劑表面，隨著壓力提昇粒子間發生凝結效應使吸附劑吸附無限厚的吸附質，形成多層吸附狀態。曲線當氣體在多孔性的固體表面上進行物理吸附時，也可形成此型等溫吸附曲線。

(3) Type III 等溫吸附曲線為 nonpores 或 macropores 吸附劑之吸附行為。此類的吸附曲線呈凹形，發生於當氣體分子和固體間之吸附力遠小於氣體分子間作用力時。一旦氣體分子被吸附，則吸附分子和吸附分子間的作用力則會促進其他分子吸附之能力，故相對壓力值愈高，多層吸附現象愈明顯。

(4) Type IV 等溫吸附曲線 mesopores 吸附劑之吸附行為。當相對壓力很小時其圖形和 Type II 相似；隨著壓力增加，氣體分子於孔洞中開始凝結而發生毛細凝現象 (capillary condensation)，造成曲線中段吸附量持續上升，當凝結現象持續到填滿所有較大孔隙時，曲線趨於另一水平線達到吸附飽和。由於凝結在較大孔洞之吸附量較他型曲線多，在脫附時需將相對壓力降至較低才可使大量吸附質汽化出來，因此其脫附曲線常具有遲滯現象(hysteresis)發生。

(5) Type V 等溫吸附曲線為 mesopores 或 micropores 吸附劑之吸附行為。其發生原因和 Type III 相似，且在高相對壓力時則有孔隙凝結的現象。通常此類型的等溫吸附曲線較為少見。在相對壓力增加的情況，會因為孔隙表面積的限制使曲線轉平緩，為毛細凝現象的反應，因為在達到飽和壓力前就平緩下來，而且出現遲滯效應。

(6) Type VI 吸附曲線此類型的吸附曲線相當特殊，是以階段性的方式往上抬升，一層一層的完整吸附，會通常在無孔隙與均勻表面的吸附劑較常出現。

等溫曲線在吸附、脫附過程中，常因吸附劑孔洞形狀與連結之影響造成遲滯現象 (hysteresis loop)，使吸附所走的路線與脫附所走的路線為不可逆狀態，除脫附曲線吸附量比吸附曲線來得高外，相同吸附量所對應之相對壓力也較低，使吸附與脫附曲線出現一迴圈狀態。藉由不同遲滯現象之判定，可推得吸附劑孔洞形狀與連結程度之可能型態，如圖 3-14 所示。

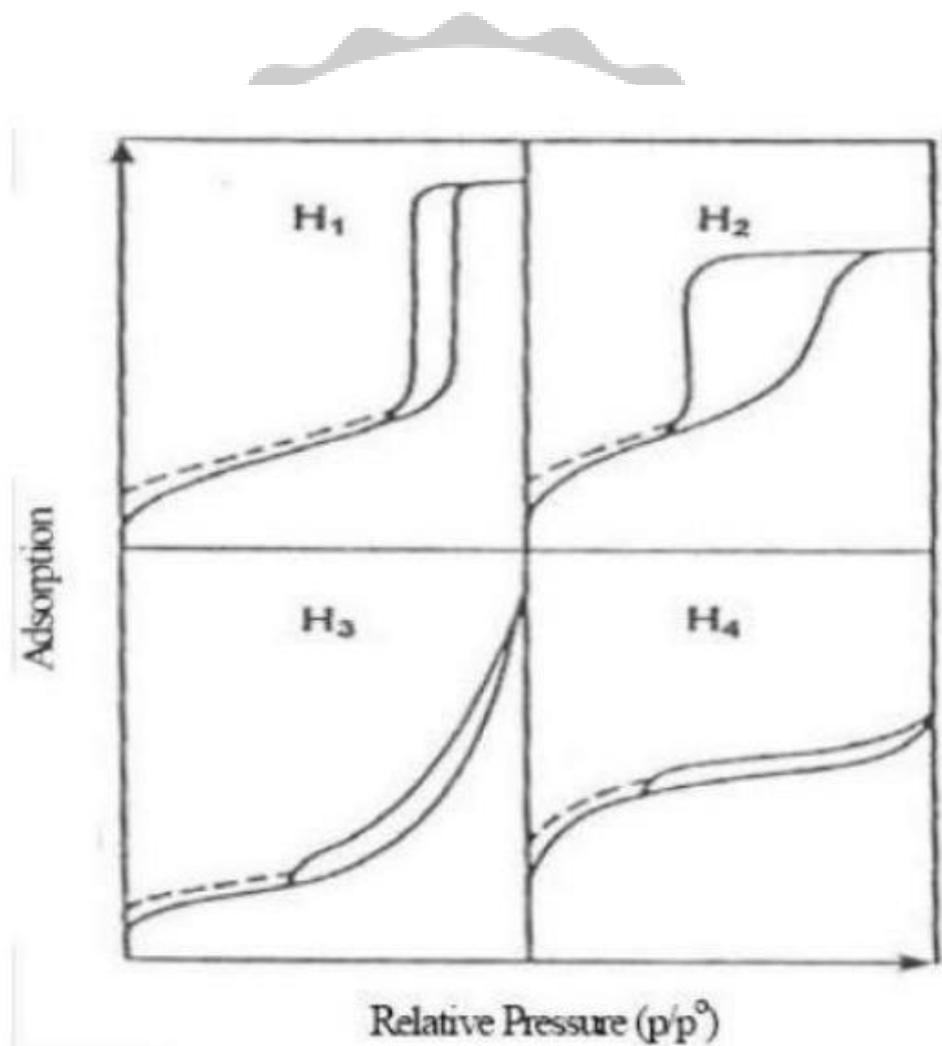


圖 3-14 遲滯曲線分類

### (1) H1 型態

H1 型態常發生於多孔物質中。吸附劑為粒徑大小相似的球形粒子緊密聚集而成的凝團，其孔洞由凝團內球形粒子間縫隙所形成；或者由具有均一孔徑大小且形狀相似的孔道整齊排列時所造成之遲滯型態。

### (2) H2 型態

由具有柱狀或細頸且寬體之孔洞所造成。在均勻的圓柱管中吸附時氣體從管壁逐漸凝結，最後填滿整個圓柱管，因此吸附量隨著壓力平滑的上升。脫附時，壓力降到某一圓柱管的氣體相對壓力時，圓柱管內凝結的氣體要全部蒸發完畢，壓力才會下降。墨水瓶孔洞結構也會出現遲滯現象，其原理相同，壓力必須降至瓶口(小口徑)的相對壓力後，瓶內(大口徑)的凝結氣體會完全蒸發出來，造成吸附量急劇的下降。

### (3) H3 型態

其吸附曲線於高  $P/P_0$  時為一向上攀升之曲線，沒有產生趨於平緩之水平直線，通常由盤狀粒子因相互連結，而在粒子間形成狹縫形的孔洞所造成。

### (4) H4 型態

H4 型態和 H3 類似，由盤狀或板狀粒子相互連結，所產生細小的狹縫形孔洞造成，而 H4 之等溫吸附曲線類似於 Type I，所以也可視為樣品具微孔洞結構。

### 3.13.2 BET 表面積及孔徑大小之測定實驗

磁性粒子 MNP-DMAP 之表面積測定，利用秤取約 0.200~0.500 g 之樣本置於石英管中以專用管塞塞住，以防止粉末樣品流入儀器內。將石英管置於除氣 (Degases) 處抽真空，並以加熱包加熱，以去除表面水分及不純物。完成除氣 (Degases) 步驟後，將樣品稱重並與石英管直接連接至樣品分析處。使石英管慢慢浸入於液態氮中，使其吸附氮氣於樣品上呈飽和狀態，再於室溫下量測脫附之氮氣量。

以氮氣在室溫脫附量及氮氣之單分子面積 (約  $0.162\text{nm}^2$ ) 計算觸媒之表面積，亦可進行實驗計算其孔徑大小及體積。由於表面積的大小會影響觸媒活性成分的分佈，進而對反應產量有直接的影響；而孔徑分佈及大小會影響反應物吸附速率及擴散速率、觸媒的催化特性，但是並不一定與觸媒的活性與生成物產量成正比，所以在此觸媒的表面積只當作輔助其他分析的工具。

本實驗於東海大學化材系完成，BET 分析所用儀器之機型為 Micromeritics ASAP 2020。

## 第四章實驗結果與討論

### 4.1 2,6-二甲基苯酚醯化反應

本研究探討催化 2,6-DMP 醯化合成 2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯，其化學反應式如圖 4-1，討論在不同反應條件下使用兩種異相觸媒(MNP-DMAP、 $P_2O_5/Al_2O_3$ )對 2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯產率的影響。

探討之變因包含：反應溫度、反應時間、合成矽殼之 TEOS 使用量、觸媒量、以及觸媒回收再使用性。

轉化率及產率定義如下：

$$2,6-DMP \text{ 轉化率}(\%) = \frac{\text{反應掉之 } 2,6-DMP \text{ 莫耳數}}{\text{進料之 } 2,6-DMP \text{ 莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{甲基丙烯酸酐轉化率}(\%) = \frac{\text{反應掉之甲基丙烯酸酐莫耳數}}{\text{進料之甲基丙烯酸酐莫耳數}} \times 100\%$$

$$\text{甲基丙烯酸產率}(\%) = \frac{\text{生成之甲基丙烯酸莫耳數}}{\text{進料之 } 2,6-DMP \text{ 莫耳數}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} \text{甲基丙烯酸-2,6-二甲基苯酯選擇率}(\%) \\ = \frac{\text{生成甲基丙烯酸-2,6-二甲基苯酯莫耳數}}{\text{進料之 } 2,6-DMP \text{ 莫耳數}} \times 100\% \end{aligned}$$

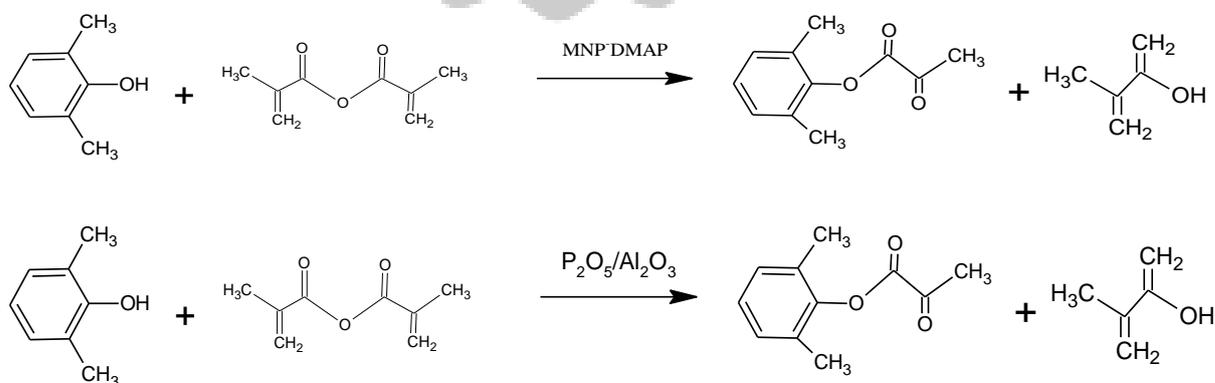


圖 4-1 2,6-二甲基苯酚醯化反應之反應化學式

## 4.2 MNP-DMAP 觸媒探討

此部份使用 MNP-DMAP 觸媒催化 2,6-DMP 和 甲基丙烯酸酐之反應，探討反應時間、反應溫度、觸媒重量、TEOS 量對轉化率及產率之影響，並探討此觸媒之回收再使用性。

### 4.2.1 TEOS 量對 MNP-DMAP 觸媒之影響

由圖 4-2 及表 4-1 顯示，當 TEOS 量減少時，反應物之轉化率或是產物之產率都明顯的提升，應該是因為觸媒外層包覆的 SiO<sub>2</sub> 厚度縮小，造成單位克重的觸媒中有著較大的表面積，亦造成了表面接枝的活性物質的量增加，因此使反應效率上升。甲基丙烯酸酐的轉化率隨著 TEOS 量減小而降低，原因應是觸媒表面積增加使被活性點吸附的甲基丙烯酸酐更容易被 2,6-DMP 攻擊，造成有效的使轉化率上升。

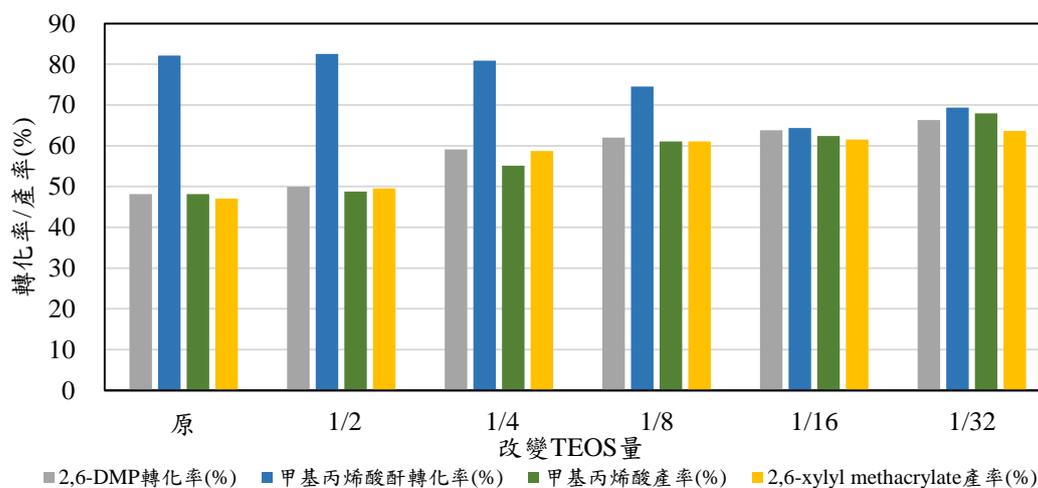


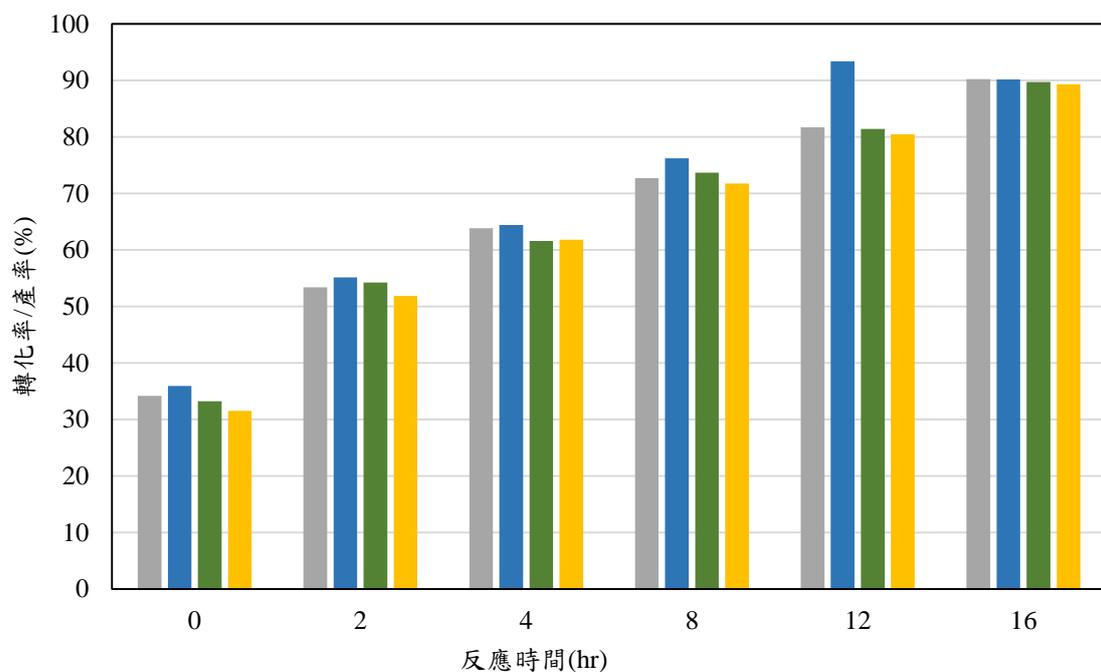
圖 4-2 改變 TEOS 倍數對 MNP-DMAP 催化 2,6-DMP 醯化反應之影響  
反應條件：反應溫度為 80°C、反應時間為 4hr、觸媒重量為 0.05g

表 4-1 改變 TEOS 量對 MNP-DMAP 催化 2,6-DMP 醯化反應之影響

	原	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32
2,6-DMP 轉化率 (%)	48.16	49.93	59.1	62.04	63.84	66.33
甲基丙烯酸酐轉化率 (%)	82.15	82.57	80.9	74.58	64.4	69.4
甲基丙烯酸產率 (%)	48.18	48.79	55.11	61.09	62.42	67.99
2,6-xylol methacrylate 產率 (%)	47.03	49.53	58.7	61.1	61.58	63.68

## 4.2.2 改變反應時間之影響

圖 4-3 及表 4-2 顯示，隨著反應時間的增加，2,6-DMP 的轉化率上升，主產物的 2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯產率亦增加，在反應時間為 16hr 時，2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯的產率可達 90%。



■ 2,6-DMP轉化率(%) ■ 甲基丙烯酸酐轉化率(%) ■ 甲基丙烯酸產率(%) ■ 2,6-xylol methacrylate產率(%)

圖 4-3 反應時間對 MNP-DMAP(1/16)催化 2,6-DMP 醞化反應的影響

反應條件：反應溫度為 80 度，觸媒重量為 0.05g MNP-DMAP(1/16)

表 4-2 反應時間對 MNP-DMAP(1/16)催化 2,6-DMP 醞化反應的影響

	0	2	4	8	12	16
2,6-DMP 轉化率(%)	34.17	53.41	63.84	72.73	81.67	90.24
甲基丙烯酸酐轉化率(%)	35.9	55.16	64.4	76.23	93.38	90.19
甲基丙烯酸產率(%)	33.2	54.24	61.58	73.68	81.42	89.71
2,6-xylol methacrylate 產率(%)	31.54	51.87	61.8	71.73	80.43	89.33

### 4.2.3 改變反應溫度之影響

在觸媒重量為 0.05g MNP-DMAP(1/16)、反應時間為 4hr 的反應條件下，圖 4-4 及表 4-3 顯示，隨著反應溫度上升，於圖 4-4 中，2,6-DMP、甲基丙烯酸酐轉化率都有提高，證明溫度增加有利於目標產物增加，但是副產物甲基丙烯酸亦會增加。

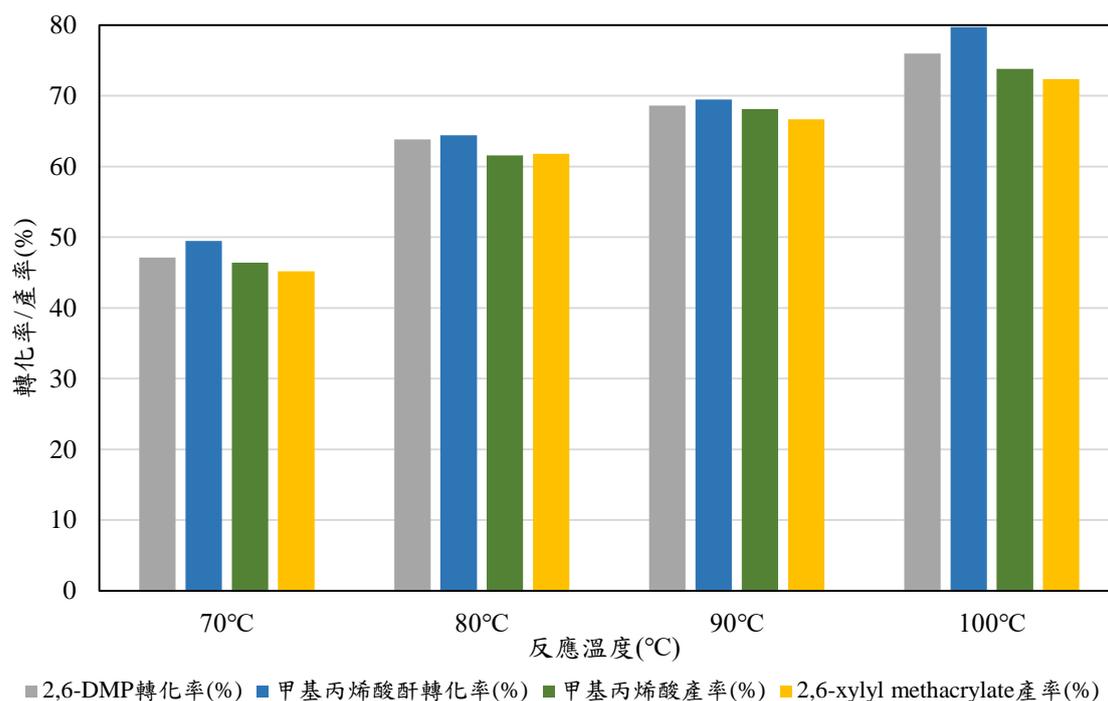


圖 4-4 反應溫度對 MNP-DMAP(1/16) 催化 2,6-DMP 醯化反應的影響

表 4-3 反應溫度對 MNP-DMAP(1/16) 催化 2,6-DMP 醯化反應的影響

	70°C	80°C	90°C	100°C
2,6-DMP 轉化率 (%)	47.14	63.84	68.59	75.95
甲基丙烯酸酐轉化率 (%)	49.48	64.4	69.46	79.7
甲基丙烯酸產率 (%)	46.38	61.58	68.12	73.79
2,6-xylyl methacrylate 產率 (%)	45.16	61.8	66.67	72.34

#### 4.2.4 改變觸媒重量之影響

在反應溫度為 80°C、反應時間為 4hr 的反應條件下，圖 4-5 及表 4-4 中隨著觸媒的使用量上升，反應效果也隨之提升，當觸媒使用量為 0.207g 時，2,6-DMP 之轉化率趨近 100%。

使用不同觸媒重量，並由二級反應之動力學方程式求得其反應速率常數結果，如表 4-5 及圖 4-6 所示，結果顯示反應速率常數隨著觸媒的重量增加而增加，對於反應的轉化率及產率有正面的影響。

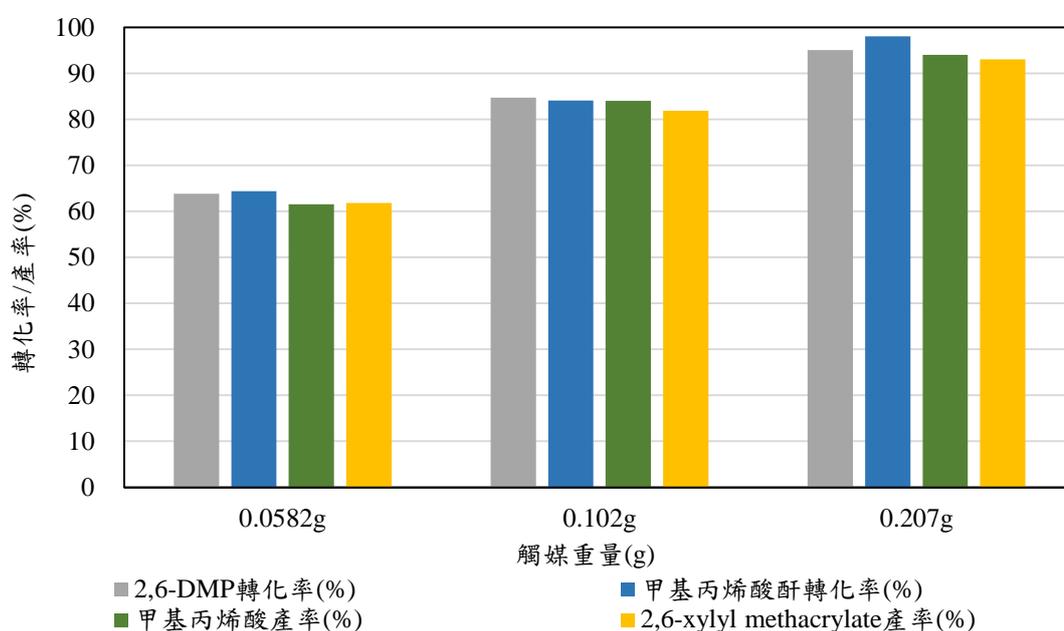


圖 4-5 MNP-DMAP(1/16)觸媒重量對醃化反應的影響

表 4-4 MNP-DMAP(1/16)觸媒重量對醃化反應的影響

	0.0582g	0.102g	0.207g
2,6-DMP 轉化率 (%)	63.84	84.74	95.06
甲基丙烯酸酐轉化率 (%)	64.4	84.09	98.06
甲基丙烯酸產率 (%)	61.58	84.01	94.06
2,6-xylyl methacrylate 產率 (%)	61.8	81.91	93.04

表 4-5 各觸媒量之反應速率常數

觸媒重量(g)	反應速率常數 (L/mole.hr)
0.0582g	0.74
0.1020g	3.01
0.2070g	11.23

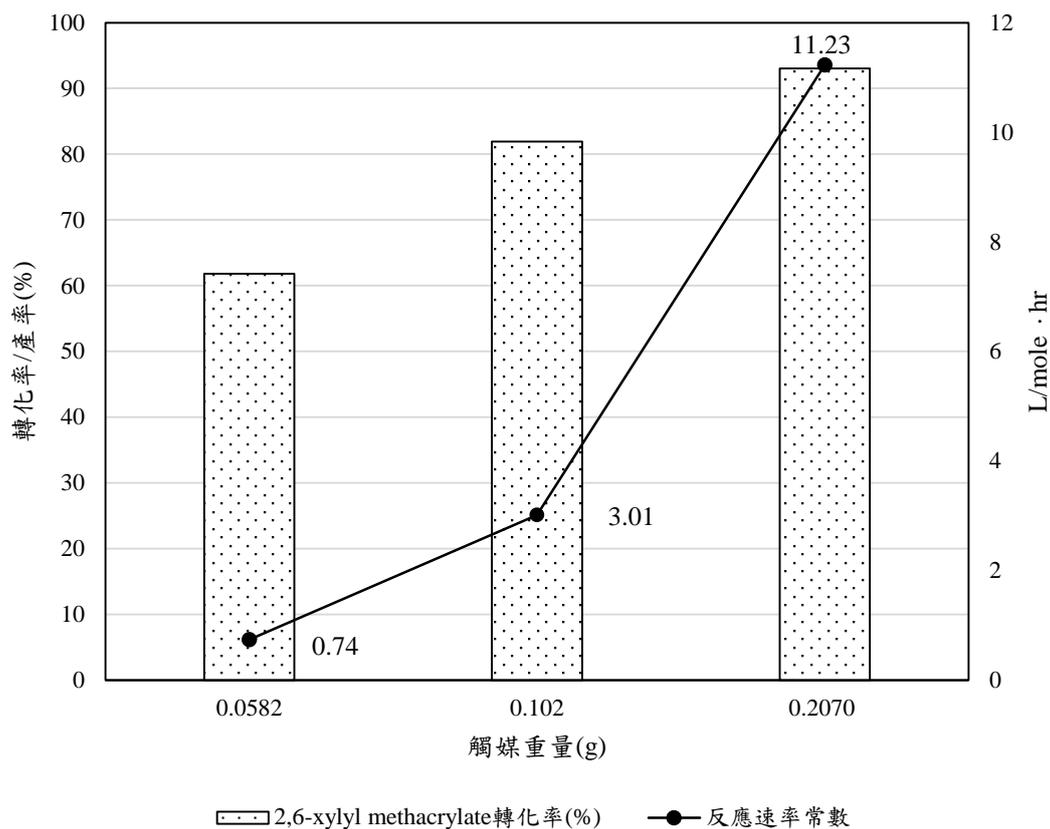


圖 4-6 MNP-DMAP 觸媒重量之改變對反應速率常數及主產物產率的影響

#### 4.2.5 MNP-DMAP(1/4)觸媒回收再使用性之探討

反應溫度 80°C、反應時間為 4hr 的反應條件下，圖 4-7 及表 4-6 顯示 0.1g 的 MNP-DMAP(原)回收過程中有部份損耗，由表 4-6 顯示，經過再一次反應後，雖然各物質的轉化率、產率都有下降約 1-8%，但是與第一次反應相比，2,6-DMP 及甲基丙烯酸酐轉化率皆差異不大。圖 4-7 及表 4-6 並顯示在 0.05gMNP-DMAP(1/4)中可以看出。圖 4-7 及表 4-6 亦驗證了圖 4-2 之結果，即減少 TEOS 量可以使產率及轉化率增加。

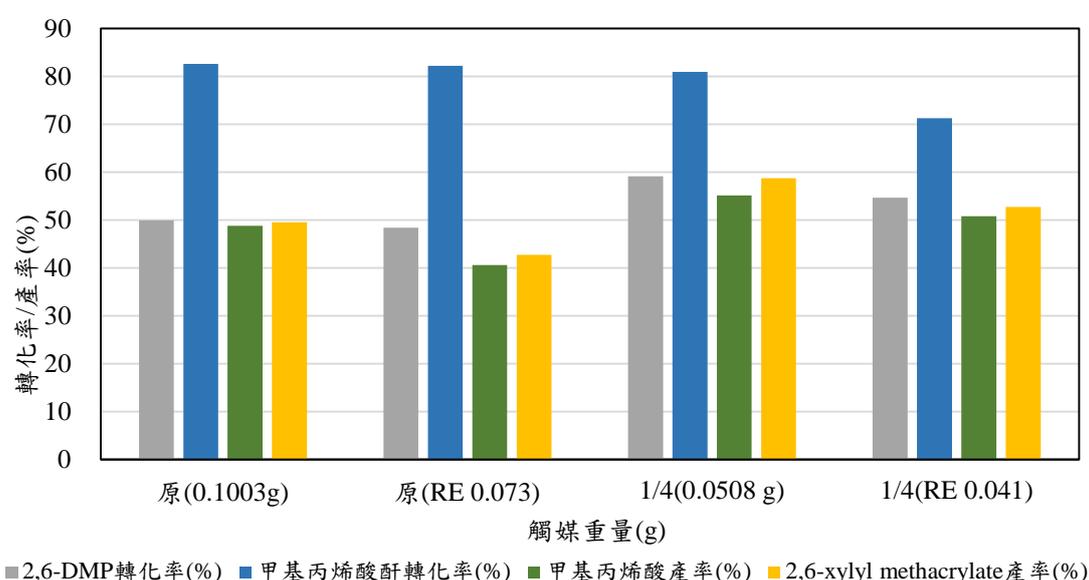


圖 4-7 MNP-DMAP 觸媒回收再現性的比較

表 4-6 MNP-DMAP(原、1/4)觸媒回收再使用性的比較

	原(0.1003g)	原(RE 0.073)	1/4(0.0508 g)	1/4(RE 0.041)
2,6-DMP 轉化率(%)	49.93	48.38	59.1	54.63
甲基丙烯酸酐轉化率(%)	82.57	82.17	80.9	71.22
甲基丙烯酸產率(%)	48.79	40.59	55.11	50.76
2,6-xylyl methacrylate 產率(%)	49.53	42.75	58.7	52.69

註：原為與文獻<sup>[12][13][14]</sup>使用相同體積的 TEOS。

1/4 為與文獻<sup>[11][13][14]</sup>使用 1/4 倍體積的 TEOS。

### 4.3 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒探討

此部份使用以物理方式製備之 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 為觸媒催化 2,6-DMP 之醃化反應，探討反應時間、反應溫度、觸媒重量，氧化鋁載體種類之影響，並探討兩種不同氧化鋁載體的觸媒之再使用性。

#### 4.3.1 反應時間之影響

在反應溫度為 80°C、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒重量為 0.1g 的條件下，圖 4-8 及表 4-7 顯示，隨著反應時間的增加，2,6-DMP 的轉化率增加，主產物的 2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯產率亦增加，在反應時間為 12hr 時，2,6-DMP 的轉化率為 72.6%，2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯的產率為 67%。

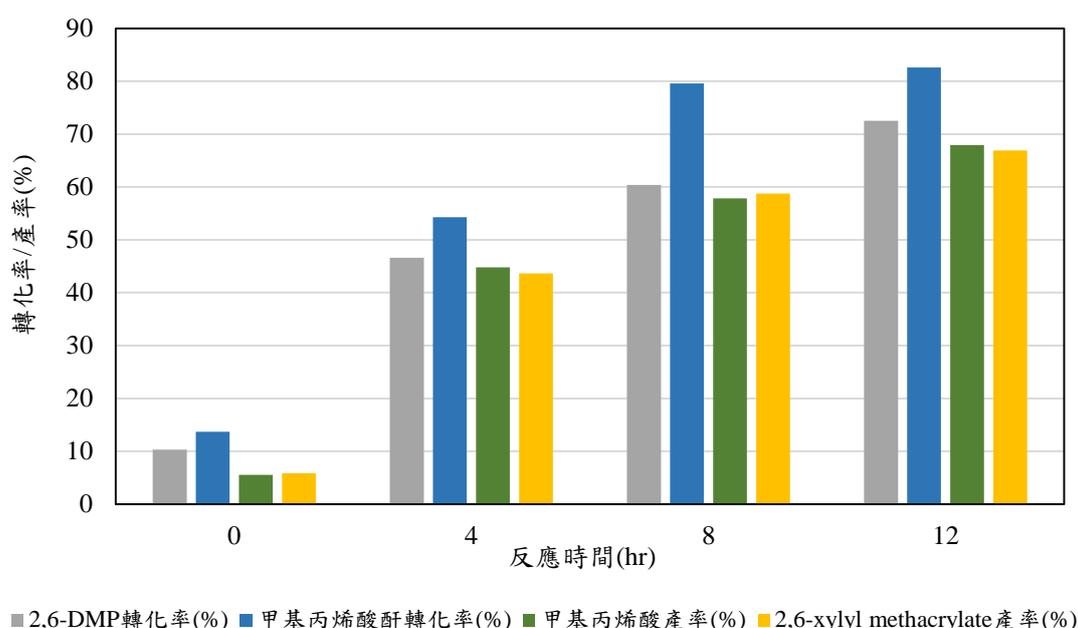


圖 4-8 反應時間對 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 2,6-DMP 醃化反應的影響

表 4-7 反應時間對 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 2,6-DMP 醃化反應的影響

	0	4	8	12
2,6-DMP 轉化率 (%)	10.3	46.59	60.39	72.55
甲基丙烯酸酯轉化率 (%)	13.71	54.3	79.62	82.59
甲基丙烯酸產率 (%)	5.52	44.81	57.83	67.93
2,6-xylol methacrylate 產率 (%)	5.81	43.67	58.76	66.94

### 4.3.2 反應溫度之影響

在觸媒重量為 0.1g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、反應時間為 4hr 的反應條件下，圖 4-9 及表 4-8 所示，隨著反應溫度上升，2,6-DMP 及 甲基丙烯酸酐 的轉化率都增加，主要產物 2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯 的產率亦提高，70°C 與 100°C 之間的轉化率相差超過了 30%，可見在相同的反應時間下，提高溫度有助於反應進行。

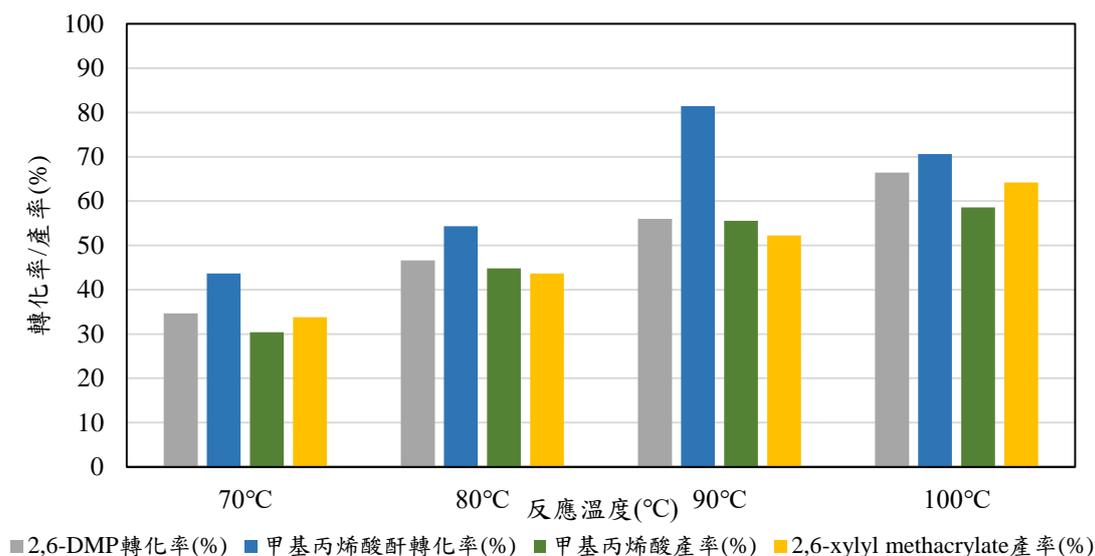


圖 4-9 反應溫度對 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 2,6-DMP 醯化反應的影響

表 4-8 反應溫度對 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 2,6-DMP 醯化反應的影響

	70°C	80°C	90°C	100°C
2,6-DMP 轉化率(%)	34.62	46.59	55.99	66.4
甲基丙烯酸酐轉化率(%)	43.67	54.3	81.4	70.61
甲基丙烯酸產率(%)	30.43	44.81	55.57	58.57
2,6-xylyl methacrylate 產率(%)	33.76	43.67	52.27	64.23

### 4.4.3 觸媒重量之影響

在反應時間 4hr，反應溫度為 80°C 的反應條件下，由圖 4-10 及表 4-9 可看出，當觸媒量由 0.0517g 增加至 0.2014g，2,6-DMP 轉化率由 27% 增加到 68%，甲基丙烯酸酐的轉化率由 28% 增加到 93%。由動力學方程式求得的反應速率常數列於圖 4-11 及表 4-10，顯示反應速率常數隨觸媒量之增加而增加。

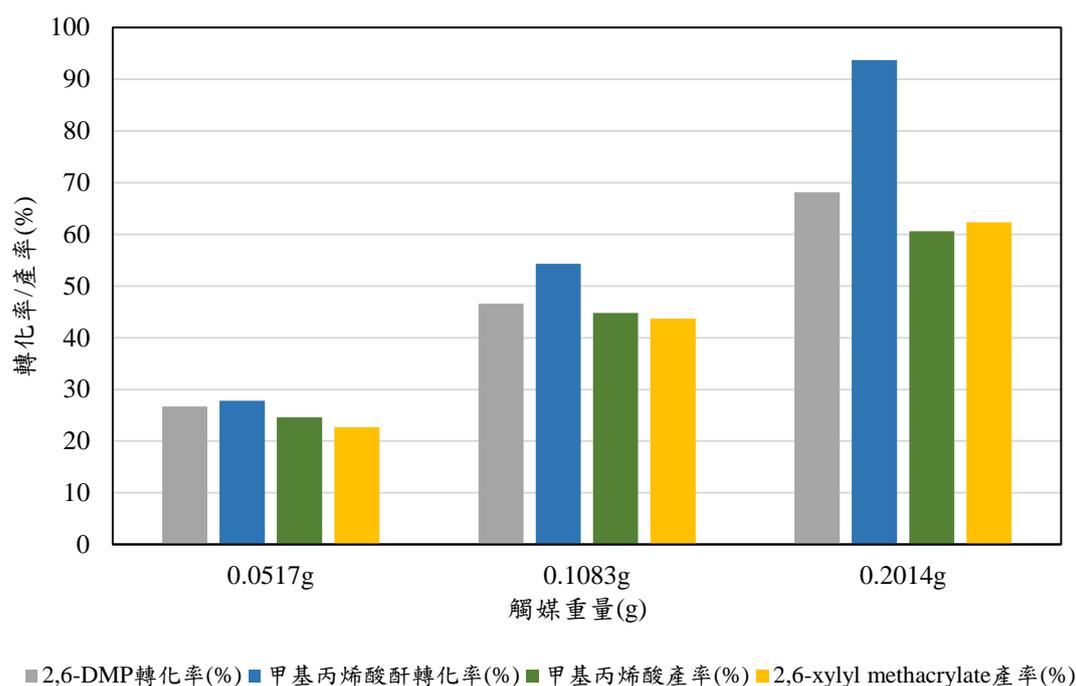


圖 4-10  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒重量對醃化反應的影響

表 4-9  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒重量對醃化反應的影響

	0.0517g	0.1083g	0.2014g
2,6-DMP 轉化率 (%)	26.69	46.59	68.13
甲基丙烯酸酐轉化率 (%)	27.84	54.3	93.73
甲基丙烯酸產率 (%)	24.59	44.81	60.59
2,6-xylyl methacrylate 產率 (%)	22.68	43.67	62.35

表 4-10 各觸媒量之反應速率常數

觸媒重量(g)	反應速率常數 (L/mole.hr)
0.0517g	0.22
0.1083g	0.52
0.2014g	1.28

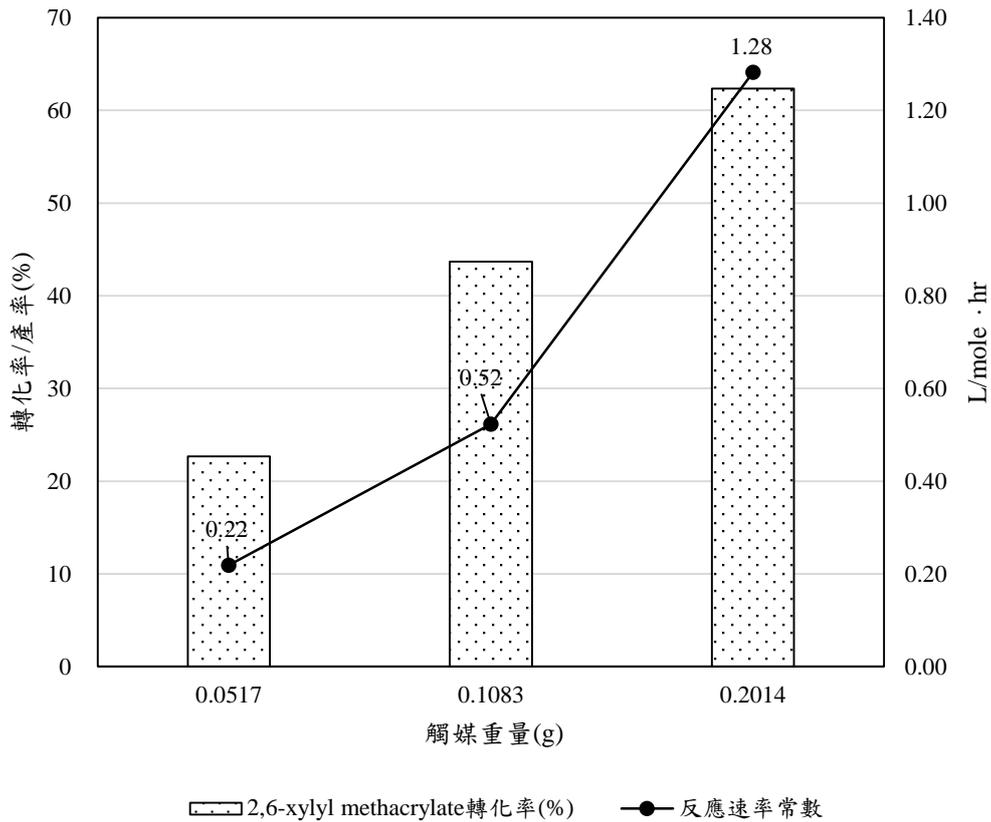


圖 4-11  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒重量之改變對反應速率常數及主產物產率的影響

#### 4.4.4 氧化鋁種類及觸媒回收再使用之影響

在反應條件為  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒使用量為 0.1g，反應溫度為  $80^\circ C$ ，反應時間為 4hr，由圖 4-12 及表 4-11 可以看出使用 ACROS 之  $Al_2O_3$  為載體之反應效果較佳，且再回收反應同樣是 ACROS 較佳，原因在於 ACROS 之  $Al_2O_3$  上有較多之酸性點較多，幫助醃化反應中 2,6-DMP 的轉化率及 2,6-xylyl methacrylate 產率增加。

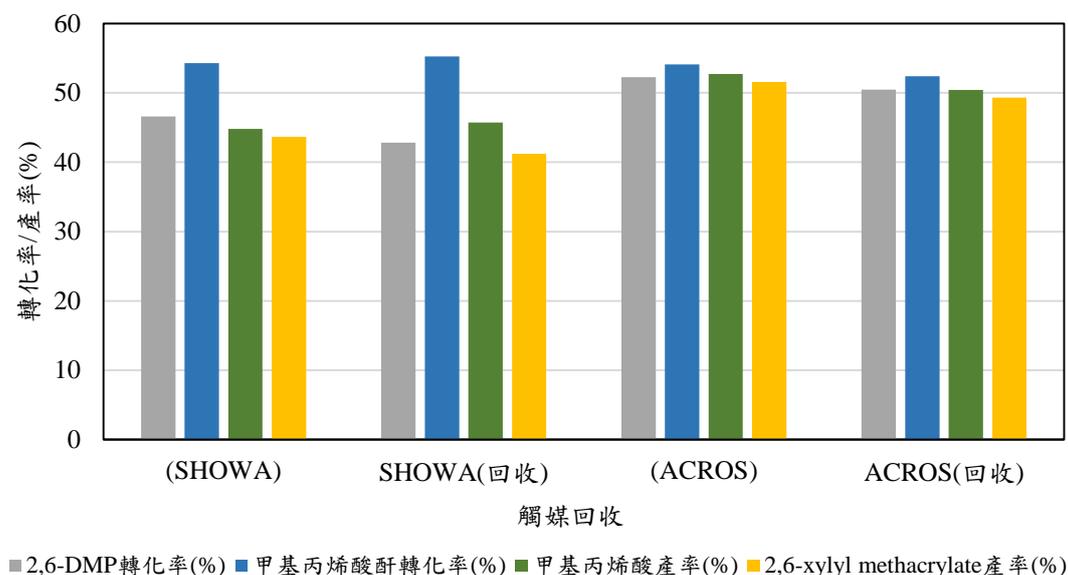


圖 4-12 不同廠商之  $Al_2O_3$  載體及再回收轉化率/產率

表 4-11 不同廠商之  $Al_2O_3$  載體及再回收轉化率/產率

	(SHOWA)	SHOWA(回收)	(ACROS)	ACROS(回收)
2,6-DMP 轉化率 (%)	46.59	42.81	52.28	50.48
甲基丙烯酸酐轉化率 (%)	54.3	55.24	54.09	52.42
甲基丙烯酸產率 (%)	44.81	45.72	52.72	50.42
2,6-xylyl methacrylate 產率 (%)	43.67	41.22	51.56	49.3

## 4.4 2,6-二甲基苯酚醯化反應之反應動力學探討

本節主要探討 2,6-二甲基苯酚 (2,6-Dimethylphenol, 2,6-DMP) 及甲基丙烯酸酐 (Methacrylic Anhydride, MAA) 間之醯化反應以製備甲基丙烯酸-2,6-二甲基苯酯 (2,6-Xylyl methacrylate) 的動力學，以實驗數據結合理論公式，以得到反應之級數、反應速率常數以及活化能，作為更加深入之研究的根據。

### 4.4.1 2,6-二甲基苯酚醯化反應級數之探討

以均相 4-DMAP 之動力學探討係在反應溫度為 50°C 至 80°C 之間、2,6-DMP 及甲基丙烯酸酐莫耳比為 1、4-DMAP 觸媒量為 0.05g、反應時間 0 至 4 小時來進行，以計算反應級數。

異相觸媒 MNP-DMAP(1/16) 及  $P_2O_5/Al_2O_3$  之反應動力學探討係在反應溫度 70°C 至 100°C 之間、2,6-DMP 及甲基丙烯酸酐莫耳比為 1、MNP@DMAP(1/16) 觸媒量皆為 0.05g，反應時間 0 至 12 小時， $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒量為 0.1g，反應時間 0 至 12 小時來進行，以計算係反應級數。

Rate law 為  $-r_{DMP} = kC_{DMP}^a C_{MAA}^b$ ，分別假設 2,6-DMP 及甲基丙烯酸酐製備甲基丙烯酸-2,6-二甲基苯酯之反應為 0 級、1 級、2 級，且為不可逆反應，再使用積分法作圖以判斷其反應級數，假設二級反應之數據如表 4-12 所示，而從圖 4-13 ( $1/C_A$  對  $t$  作圖) 中可以得到二級反應之速率常數。我們探討了 4-DMAP (均相觸媒) 及兩種異相觸媒 (MNP-DMAP、 $P_2O_5/Al_2O_3$ ) 之動力學。

批式反應器之設計方程式如下：

$$-r_{\text{DMP}} = \frac{-dC_{\text{DMP}}}{dt} = C_{\text{DMP},0} \frac{dX}{dt}$$

反應速率式可表示為： $-r_{\text{DMP}} = k_{\text{DMP}} C_{\text{DMP}}^a C_{\text{MAA}}^b$

在實驗當中，由於 2,6-DMP 及 甲基丙烯酸酐 為等莫耳比， $C_{\text{MAA}}^b =$

$C_{\text{DMP},0}^b (\theta_{\text{MAA}} - X)^b$ ，其中的  $\theta_{\text{MAA}} = \frac{C_{\text{MAA}}}{C_{\text{DMP}}} = 1$ ，故  $C_{\text{MAA}}^b = C_{\text{DMP},0}^b (1 - X)^b$ ，

及體積視為常數，合併設計方程式及反應速率式： $-r_{\text{DMP}} = C_{\text{DMP},0} \frac{dX}{dt} =$

$C_{\text{DMP}}^{a+b} (1 - X)^{a+b}$

#### (A) 均相 4-DMAP 之動力學探討

假設為 2 級反應，圖 4-13 可看出  $1/C_{\text{DMP}}$  對  $t$  做作圖為一直線，且其相關係數  $R^2 = 0.992$ ，故可推論出使用 4-DMAP 觸媒催化 2,6-DMP 與 甲基丙烯酸酐 醯化反應的級數為二級，在  $50^\circ\text{C}$  時，其反應速率常數為圖 4-13 中直線之斜率：

$$k_{2,6\text{-DMP}} = 0.9985 \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right)$$

表 4-12 使用 4-DMAP 觸媒其 2,6-DMP 反應為二級之數據表

觸媒	4-DMAP
反應時間(hr)	$1/C_{\text{DMP}}(\text{L/mole})$
0	8.6726
1	9.6319
2	10.9464
3	11.7773
4	12.5925

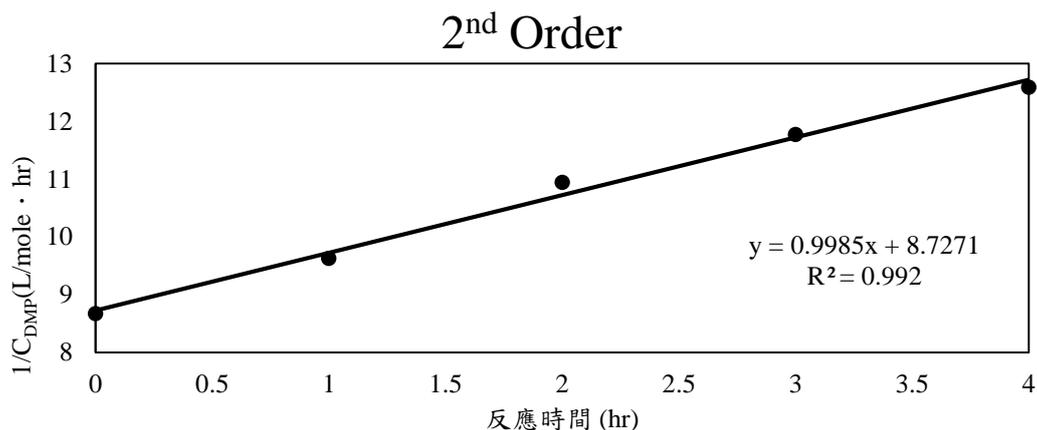


圖 4-13 4-DMAP 觸媒之二級反應作圖

由得到之反應動力學式，可進一步求得活化能，根據 Arrhenius equation：

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A + \left( \frac{-E_a}{RT} \right)$$

其中，k：反應速率常數

A：頻率因子

E<sub>a</sub>：活化能

R：氣體常數 = 8.314 J/mole

T：溫度(K)

不同溫度下的反應速率常數 k 如表 4-13 所示。

表 4-13 4-DMAP 不同溫度下的 k 值

溫度(°C)	k(L/mole.hr)	1/T(1/K)	lnk
50	0.9985	0.003096	0.001501
60	1.5209	0.003003	0.419302
70	2.0905	0.002915	0.737403
80	2.9267	0.002833	1.073875

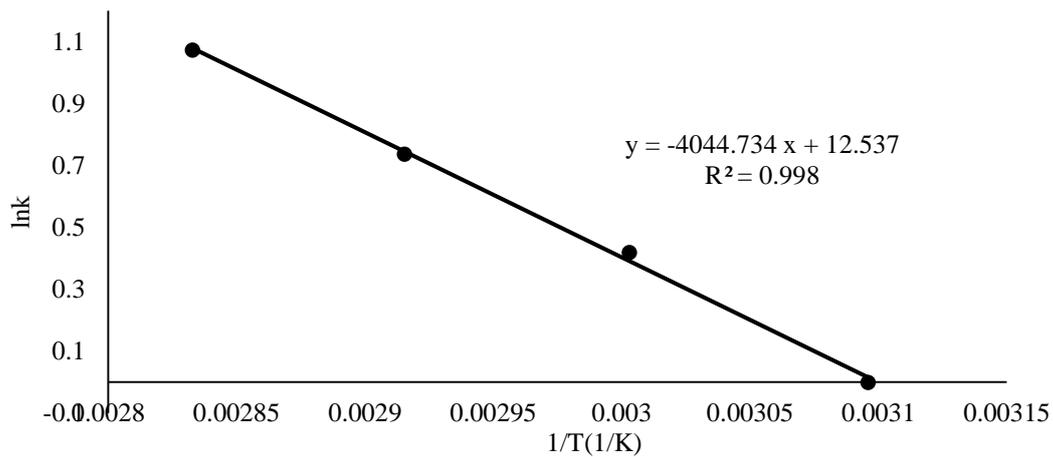


圖 4-14 不同溫度下，4-DMAP 觸媒，lnk.v.s. 1/T 作圖求活化能

由圖 4-14 中的斜率可知 4-DMAP 催化 2,6-DMP 及 甲基丙烯酸酐醯化製備 2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯之反應活化能為：

$$E_a = 4044.73 \times 8.314 = 33627.9 \left( \frac{\text{J}}{\text{mole}} \right) = 33.6 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right)$$

$$A = 2.8 \times 10^5 \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right)$$

因此，均相觸媒 4-DMAP 催化 2,6-二甲基苯酚及 甲基丙烯酸酐醯化製備 甲基丙烯酸-2,6-二甲基苯酯之反應的 Arrhenius equation 為：

$$k \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right) = 2.8 \times 10^5 \times e^{\frac{-4045}{T}}$$

### (B) 異相觸媒 MNP-DMAP(1/16)之動力學探討

假設為 2 級反應，由圖 4-15 中可看出  $1/C_{DMP}$  對  $t$  做作圖為一直線，且其相關係數  $R^2 = 0.990$ ，較其他兩者假設之相關係數(零級  $R^2 = 0.7662$ 、一級  $R^2 = 0.9138$ )來得高，故可推論出使用 MNP-DMAP 觸媒催化 2,6-DMP 及甲基丙烯酸酐醯化之反應的級數為二級，在  $80^\circ\text{C}$  時，其反應速率常數：

$$k_{2,6-DMP} = 0.455 \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right)$$

表 4-14 使用 MNP-DMAP(1/16)觸媒其 2,6-DMP 消耗為二級數據表

觸媒	MNP-DMAP(1/16)
反應時間(hr)	$1/C_{DMP}(\text{L/mole})$
0	3.70
1	4.07
2	4.61

2<sup>nd</sup> order

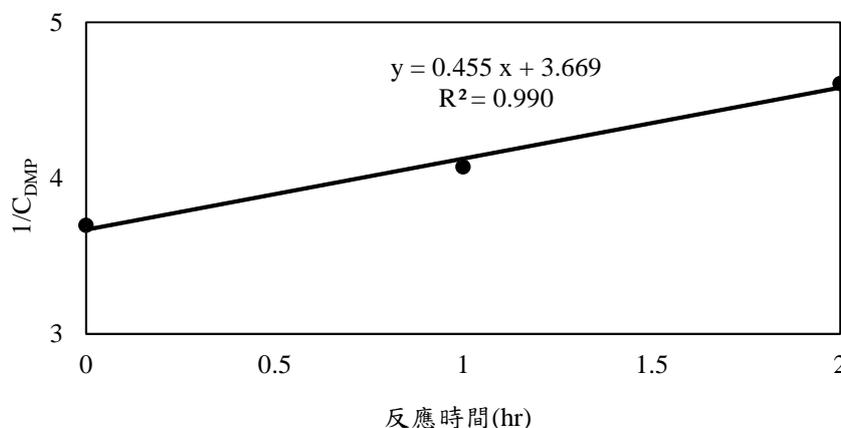


圖 4-15 MNP-DMAP(1/16) 觸媒之二級反應作圖

不同溫度下的反應速率常數  $k$  如表 4-15 所示。

表 4-15 MNP-DMAP(1/16) 不同溫度下的  $k$  值

溫度( $^\circ\text{C}$ )	$k(\text{L/mole.hr})$	$1/T(1/\text{K})$	$\ln k$
70	0.339	0.00292	-1.083
80	0.456	0.00283	-0.786
90	0.650	0.00276	-0.432
100	0.991	0.00268	-0.009

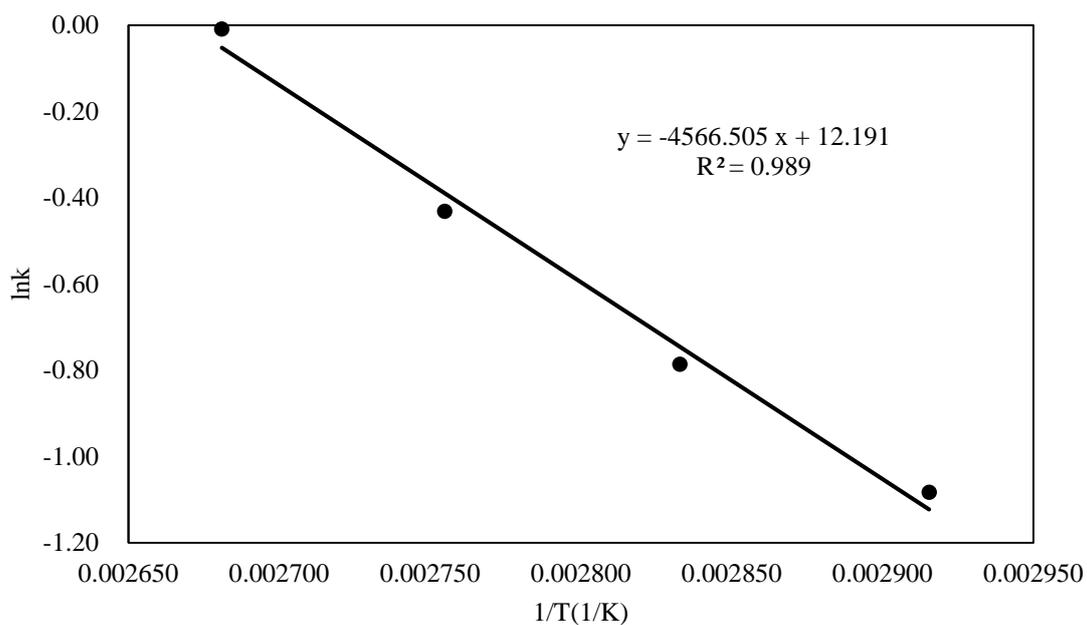


圖 4-16 不同溫度下，MNP-DMAP(1/16)觸媒，lnk.v.s. 1/T 作圖求活化能

由圖 4-16 中的斜率可知 MNP-DMAP(1/16)催化 2,6-DMP 及甲基丙烯酸酐  
醯化製備 2,6-甲基丙烯酸二甲基苯酯的活化能：

$$E_a = 4566.5 \times 8.314 = 37965.9 \left( \frac{\text{J}}{\text{mole}} \right) = 38.0 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right)$$

$$A = 2.0 \times 10^5 \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right)$$

因此，MNP-DMAP(1/16)催化 2,6-二甲基苯酚及甲基丙烯酸酐醯化反應的  
Arrhenius equation 為：

$$k \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right) = 2.0 \times 10^5 \times e^{\frac{-4567}{T}}$$

(C)異相觸媒 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之動力學探討

假設為 2 級反應，由圖 4-17 中可看出 1/C<sub>DMP</sub> 對 t 做作圖為一直線，且其相關係數 R<sup>2</sup>= 0.9892，較其他兩者假設之相關係數(零級 R<sup>2</sup>= 0.8973、一級 R<sup>2</sup>= 0.964)故可推論出使用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒催化 2,6-DMP 與甲基丙烯酸酐醯化反應之級數為二級，在 80°C 下，反應速率常數為：

$$k_{2,6-DMP} = 0.5193 \left( \frac{L}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right)$$

表 4- 16 使用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒其 2,6-DMP 反應為二級之數據表

觸媒	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
反應時間(hr)	1/C <sub>DMP</sub> (L/mole)
0	2.48
4	4.56
8	6.15
12	8.87

2<sup>nd</sup> Order

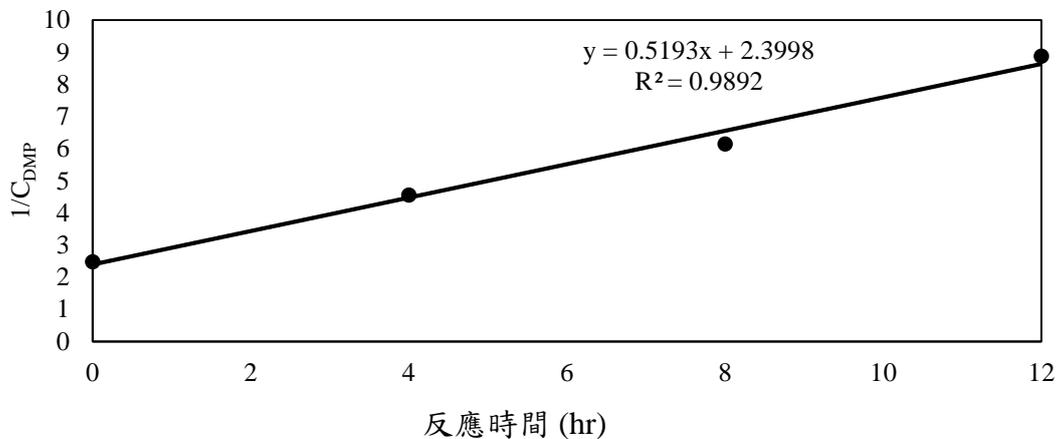


圖 4- 17 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒之二級反應作圖

不同溫度下的反應速率常數 k 如表 4-17 所示。

表 4-17 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同溫度下的 k 值

溫度(°C)	K(L/mole.hr)	1/T(1/K)	lnk
70	0.313	0.002915	-1.1628
80	0.519	0.002833	-0.6553
90	0.725	0.002755	-0.3219
100	0.978	0.002681	-0.0222

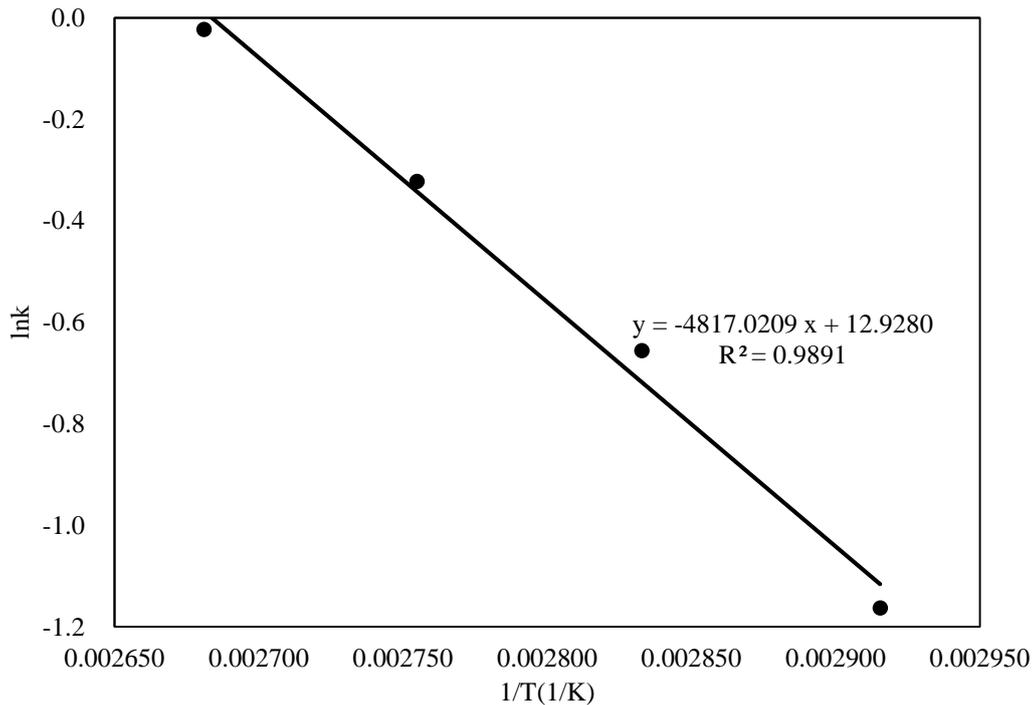


圖 4-18 不同溫度下，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒，lnk.v.s. 1/T 作圖求活化能

由圖 4-18 中的斜率可知 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 2,6-DMP 及 甲基丙烯酸酐醯化反應的活化能：

$$E_a = 4817.02 \times 8.314 = 40048.71 \left( \frac{\text{J}}{\text{mole}} \right) = 40.1 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right)$$

$$A = 4.1 \times 10^5 \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right)$$

因此，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 2,6-二甲基苯酚與 甲基丙烯酸酐醯化反應的 Arrhenius equation 為：

$$k \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right) = 4.1 \times 10^5 \times e^{\frac{-4817}{T}}$$

表 4-18 比較上述三種觸媒在不同溫度下得到的 k 值，表 4-19 比較三種觸媒之頻率因子及活化能。

表 4-18 不同觸媒在不同溫度下的 k 值

觸媒種類	溫度(°C)	k(L/(mole·hr))
4-DMAP (均相觸媒)	50	1.000
	60	1.521
	70	2.091
	80	2.927
MNP-DMAP(1/16) (異相觸媒)	70	0.339
	80	0.456
	90	0.650
	100	0.991
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (異相觸媒)	70	0.313
	80	0.519
	90	0.725
	100	0.978

表 4-19 不同觸媒的活化能及頻率因子

觸媒種類	活化能(kJ/mole)	頻率因子(L/(mole·hr))
4-DMAP (均相觸媒)	33.6	2.8×10 <sup>5</sup>
MNP-DMAP(1/16) (異相觸媒)	38.0	2.0×10 <sup>5</sup>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (異相觸媒)	40.1	4.1×10 <sup>5</sup>

## 4.5 合成含烯丙基聚苯醚之反應

本節探討使用觸媒催化低分子量的改性聚苯醚末端 OH 基之醯化反應以合成含烯丙基之聚苯醚，此反應之方程式如圖 4-19 所示使用 MNP-DMAP 及 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 兩種異相觸媒探討反應溫時間及溫度對含烯丙基聚苯醚之產率的影響。

轉化率、產率定義如下：

$$\text{MX-90 轉化率(\%)} = \frac{(\text{末端 OH})_{\text{Consumed}}}{(\text{末端 OH})_{\text{in}}} \times 100\%$$

$$= \frac{(\text{末端 OH})_{\text{in}} - (\text{末端 OH})_{\text{out}}}{(\text{末端 OH})_{\text{in}}} \times 100\%$$

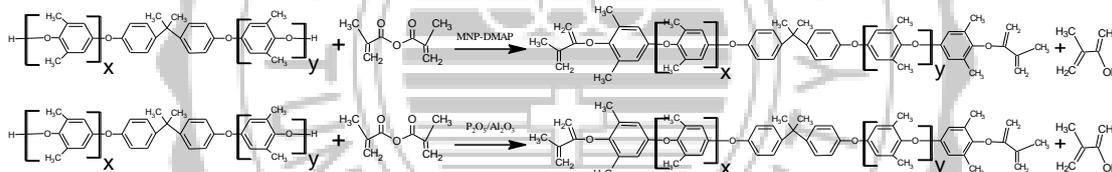


圖 4-19 合成含烯丙基聚苯醚之反應式

#### 4.5.1 傅立葉轉換紅外線光譜儀分析鑑定

透過 FTIR 可判斷 MX-90 高分子末端兩個 OH 基是否被烯丙基取代，在紅外線圖譜分析中，判斷波長為  $3400\text{cm}^{-1}$  至  $3600\text{cm}^{-1}$  的 OH 基峰強度降低甚至不出現寬且明顯的特徵峰可做定性分析。

由圖 4-20 可看出隨著反應時間增加，OH 基特徵峰的強度逐漸減少甚至趨近消失，反應溫度為  $80^\circ\text{C}$  時，反應時間 8hr 後，使用  $0.1\text{g P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  觸媒，透過 FTIR 可以發現 OH 的訊號峰與基線平行，甚至不再出現像未反應前寬且高的峰帶，即可證明出 MX-90 高分子末端完全接上烯丙基。

由圖 4-21，可看出隨著反應時間的增加，在 OH 基特徵峰的位置逐漸減少甚至趨近消失，並在反應溫度為  $100^\circ\text{C}$  時，反應時間 24hr 後，使用  $0.05\text{g MNP-DMAP}$  觸媒，透過 FTIR 可以發現 OH 的訊號峰與基線平行，即可推測 MX-90 高分子末端完全接上烯丙基。

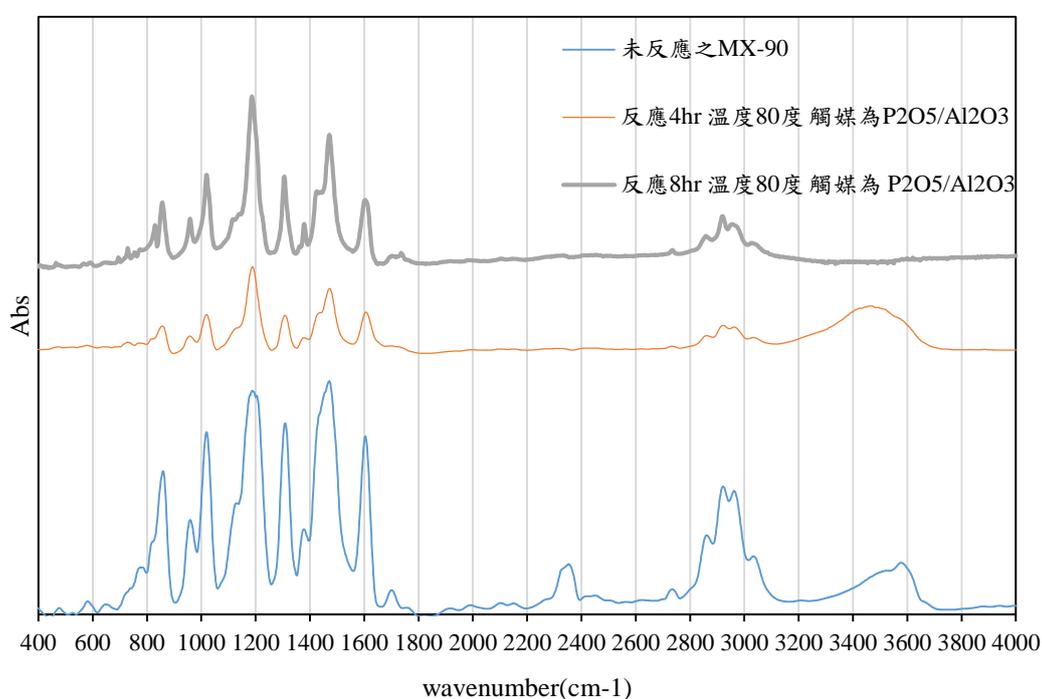


圖 4-20 使用  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  觸媒反應前後 MX-90 之 FTIR 圖譜

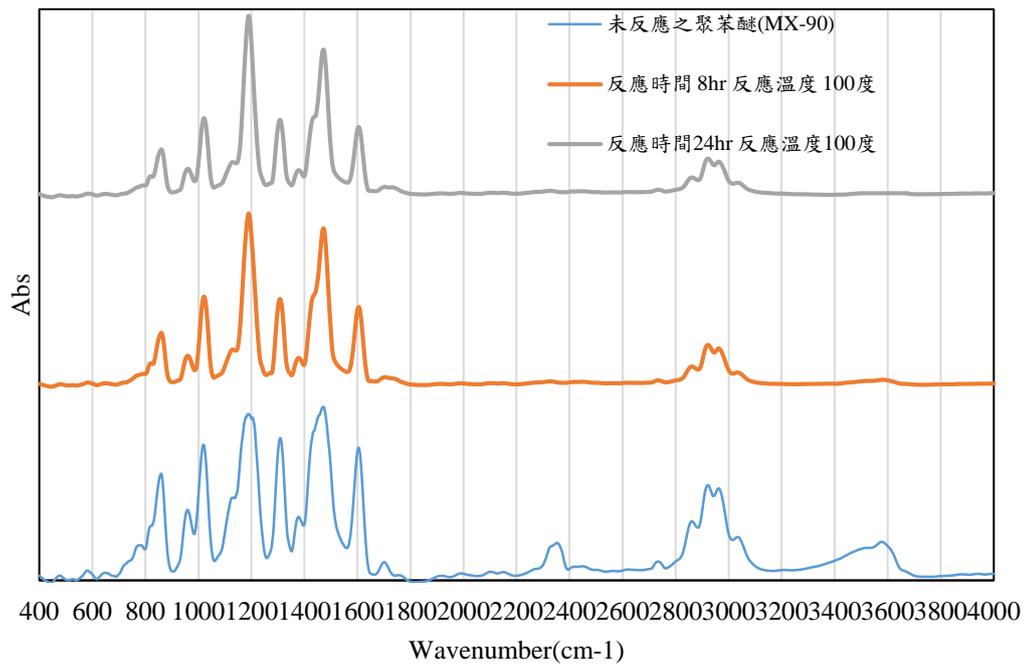


圖 4-21 使用 MNP-DMAP 觸媒反應前後 MX-90 之 FTIR 圖譜



#### 4.5.2 凝膠滲透層析儀分析鑑定

圖 4-22 比較未經甲醇處理之 MX-90 及經甲醇沉澱後之未反應的 MX-90，顯示出甲醇處理過的 MX-90 滯留時間的向前偏移，根據 GPC 的分析原理，分子量較大的物質滯留時間較短，可說明經過甲醇沉澱後的高分子之分子量大於未經過甲醇沉澱之分子量，有些較小分子溶於甲醇當中。

圖 4-23 顯示使用 MNP-DMAP 觸媒，於 80°C，反應 4，8，24 小時的 GPC 圖譜所示，此醯化反應係透過原本的高分子在末端 OH 基上接上烯丙基，因為烯丙基的分子量並不會對聚苯醚高分子的總體分子量造成太大影響，故 GPC 的圖譜證明了經由甲醇沉澱後的聚苯醚會造成滯留時間的縮短，即產物後的高分子會有較未反應的高分子更高的分子量，若要更精確的量化，需透過 NMR 來進行定性(結構)及定量(轉化率)的分析。

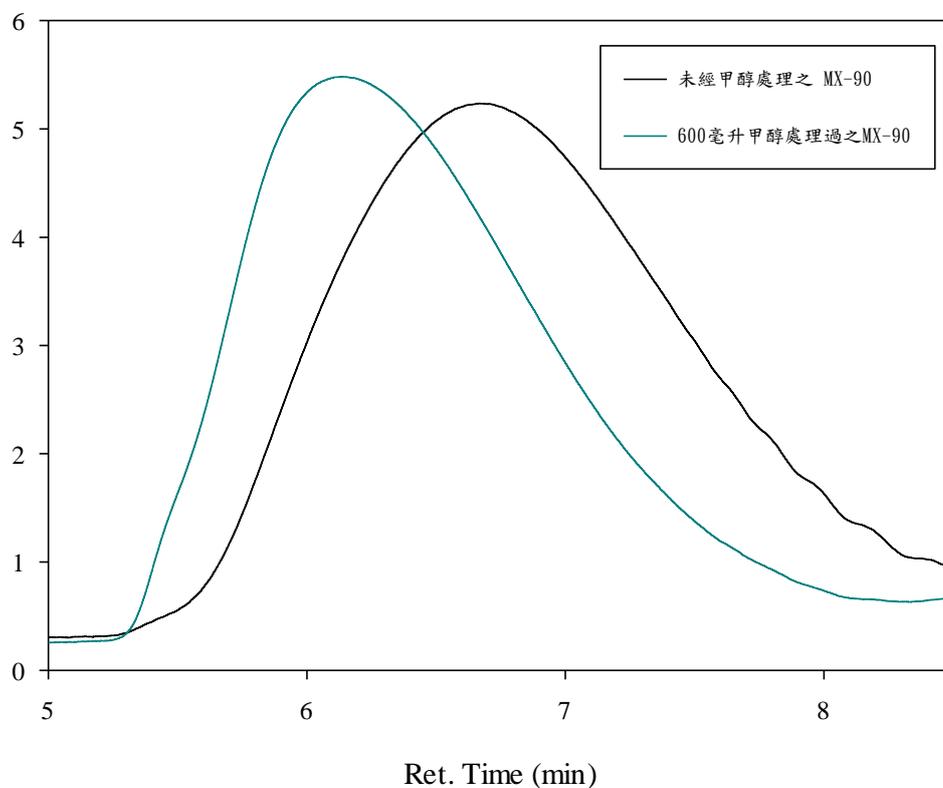


圖 4-22 經甲醇沉澱後未反應前之 MX-90 GPC 圖

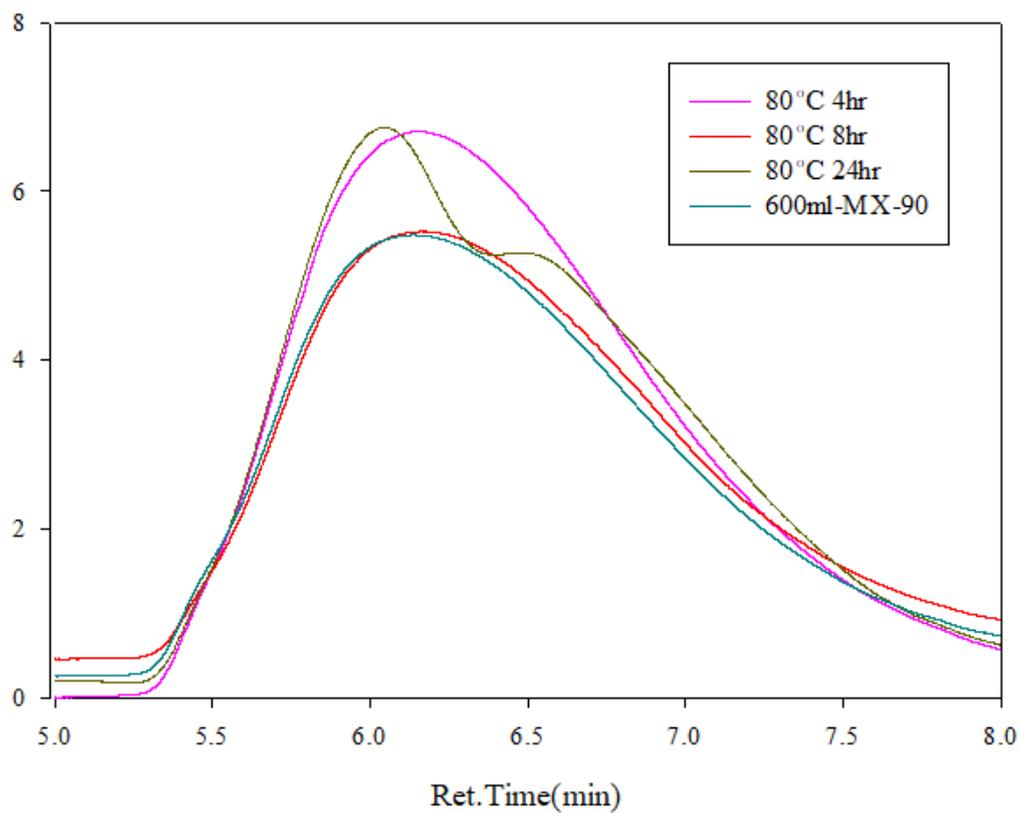


圖 4-23 反應前後之聚苯醚高分子的 GPC 圖譜



### 4.5.3 核磁共振儀分析鑑定

圖 4-25 顯示未反應之聚苯醚 MX-90(結構如圖 4-24 所示)的  $^1\text{H}$ NMR 圖譜，及圖 4-26 顯示經過甲醇沉澱後之聚苯醚 MX-90(結構如圖 4-24 所示)，其中聚苯醚 MX-90 高分子的末端 OH 基的化學位移在 4.3 與 4.5 ppm 出現(號碼 6)，以及水的化學位移為 0~1.5 ppm，甲基上之 H 化學位移在 1.5 至 2.0 ppm (號碼 1、5)。

圖 4-28 及圖 4-29 為反應後的聚苯醚(結構如圖 4-27 所示)的  $^1\text{H}$ NMR 圖譜，反應的聚苯醚失去了號碼 6 的訊號，而增加 5.7ppm、5.3ppm (號碼 7、號碼 8) 的訊號峰，即為接枝烯丙基 C=H 雙鍵各別兩個 H 訊號，證實使用這兩種觸媒確實能夠合成出含烯丙基之聚苯醚。文獻<sup>[18]</sup>之含烯丙基之聚苯醚有相似的化學結構，因此可推斷圖 4-27 之化學結構與圖 4-28 及 4-29 之  $^1\text{H}$ NMR 圖譜的正確性。

烯丙基位置上的 H 訊號較圖 4-25 的 OH 基弱應是被甲醇沉澱之聚苯醚分子數較未反應前之聚苯醚大，導致苯環上甲基的 H 訊號遠大於末端烯丙基之單一 H 訊號峰，本結果亦在 GPC 的分析鑑定(如圖 4-26 所示)中得到證實。

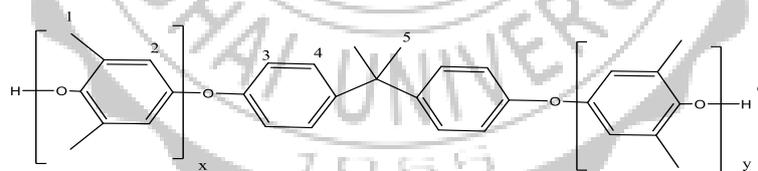


圖 4-24 未反應之聚苯醚 MX-90 結構

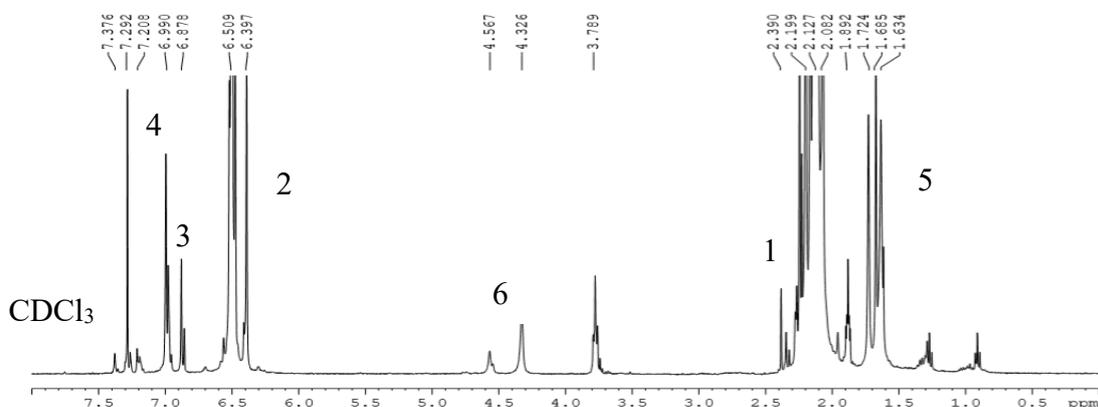


圖 4-25 未反應之 MX-90 NMR 圖譜

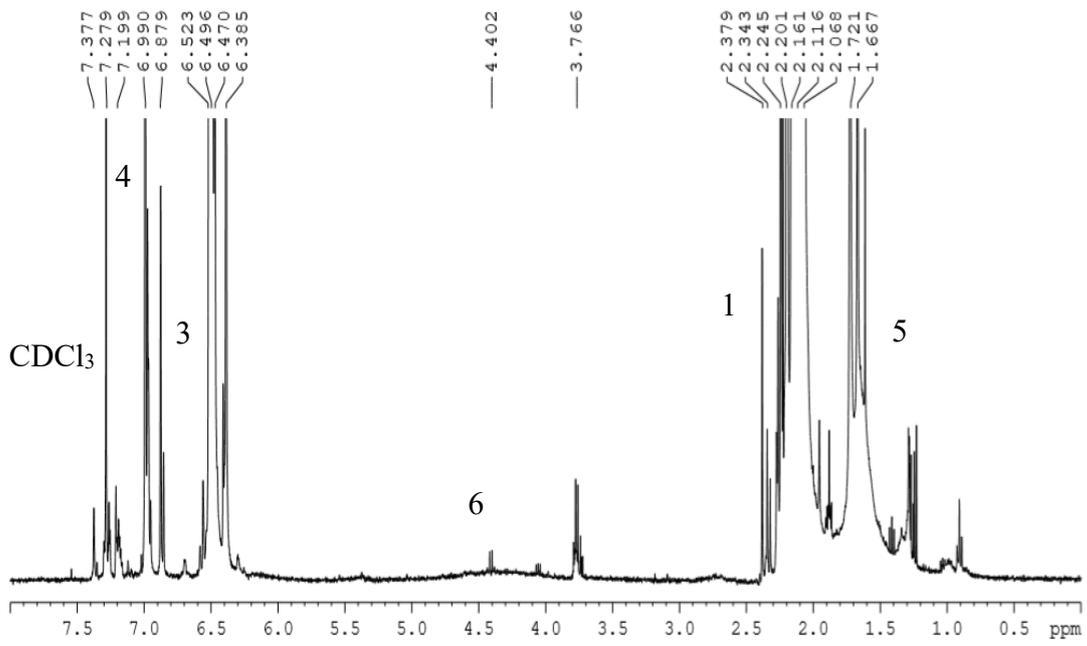


圖 4-26 經甲醇處理過的未反應之 MX-90 NMR 圖譜

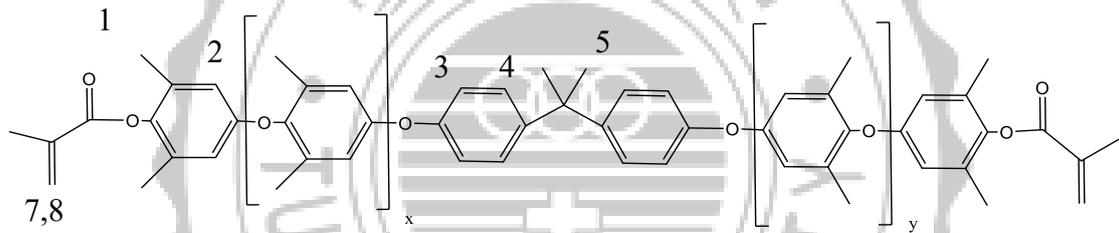


圖 4-27 含烯丙基之聚苯醚高分子結構

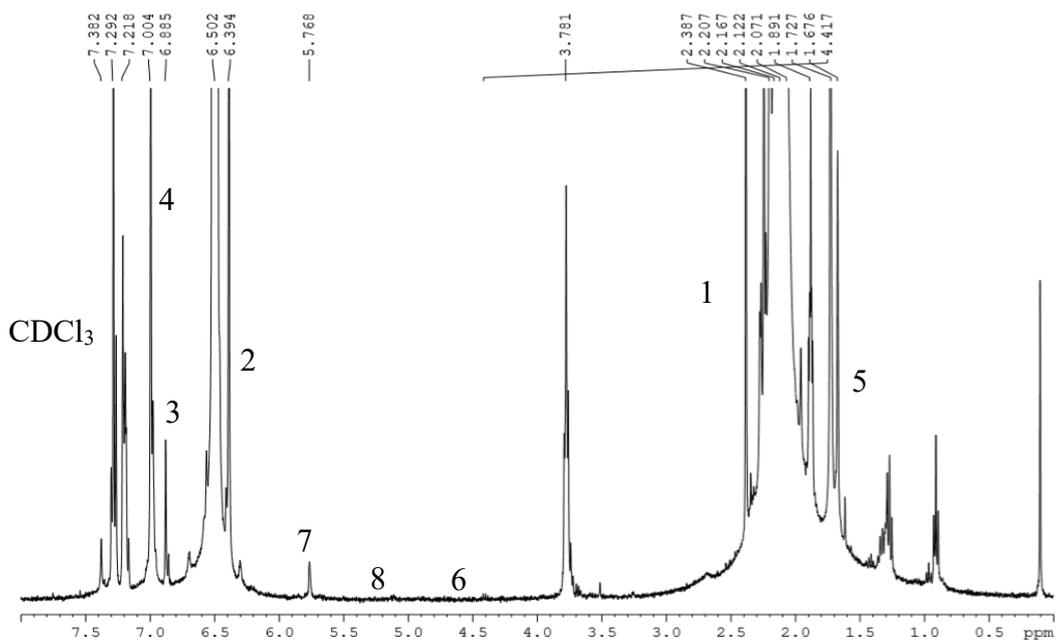


圖 4-28 反應溫度為 80°C，反應時間為 8hr，0.1gP2O5/Al2O3 所得產物之 NMR 圖譜



#### 4.5.4 反應時間及反應溫度之影響

在反應溫度為 80 度，觸媒重量為 0.05g MNP-DMAP(1/16)的反應條件下，圖 4-30 及表 4-20 顯示，隨著反應時間的增加，MX-90(PPE-2OH)的轉化率上升，且在相同的反應時間，100°C的轉化率高於 80°C的轉化率。

於此反應中，增加反應時間與提高反應溫度都有利於反應向右進行。

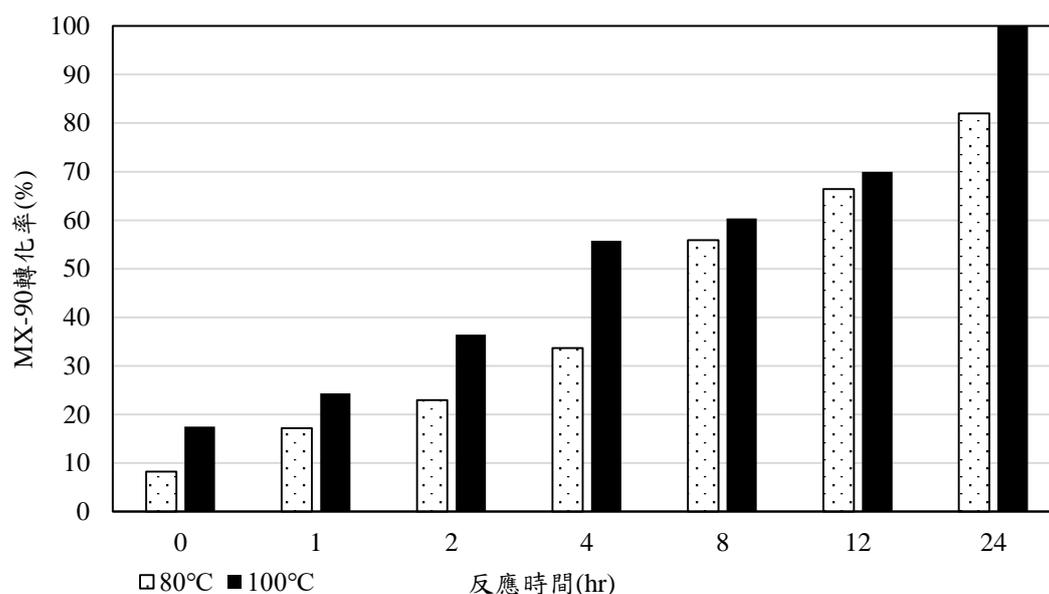


圖 4-30 MNP-DMAP(1/16)改變溫度及時間對醃化反應的影響

表 4-20 MNP-DMAP(1/16)反應溫度及反應時間對醃化反應的影響

	0hr	1hr	2hr	4hr	8hr	12hr	24hr
80°C	8.24	17.18	22.96	33.68	55.92	66.4	82
100°C	17.52	24.32	36.42	55.74	60.4	70	100

## 4.6 MX-90(PPE-2OH)醃化反應的級數與活化能

本節主要探討 MX-90(由於反應官能基為 OH 基，結構上有兩個 OH 基(以 PPE-2OH 表示)與甲基丙烯酸酐(Methacrylic Anhydride, MAA)間之醃化製備含烯丙基聚苯醚的動力學，以實驗數據結合理論公式，以得到反應之級數、反應速率常數以及活化能。

### 4.6.1 PPE-2OH 醃化反應級數之探討

以 Rate law 為  $-r_{\text{PPE-2OH}} = kC_{\text{PPE-2OH}}^a C_{\text{MAA}}^b$ ，分別假設 PPE-2OH 及甲基丙烯酸酐製備含烯丙基之聚苯醚為 0 級、1 級、2 級反應，且為不可逆反應，再使用積分法作圖以判斷其反應級數。

對一批式反應器之設計方程式如下：

$$-r_{\text{PPE-2OH}} = \frac{-dC_{\text{PPE-2OH}}}{dt} = C_{\text{PPE-2OH},0} \frac{dX}{dt}$$

反應速率式可表示為： $-r_{\text{PPE-2OH}} = k_{\text{PPE-2OH}} C_{\text{PPE-2OH}}^a C_{\text{MAA}}^b$

在實驗當中，由於 PPE-2OH 及甲基丙烯酸酐為等莫耳比， $C_{\text{MAA}}^b = C_{\text{PPE-2OH},0}^b (\theta_{\text{MAA}} - X)^b$ ，其中  $\theta_{\text{MAA}} = \frac{C_{\text{MAA}}}{C_{\text{PPE-2OH}}} = 1$ ，故  $C_{\text{MAA}}^b = C_{\text{PPE-2OH},0}^b (1 - X)^b$ ，及體積視為常數。

合併設計方程式及反應速率式：

$$-r_{\text{PPE-2OH}} = C_{\text{PPE-2OH},0} \frac{dX}{dt} = C_{\text{PPE-2OH},0}^{a+b} (1 - X)^{a+b}$$

#### (A) 異相觸媒 MNP-DMAP 之動力學探討

使用 MNP-DMAP(1/16)觸媒在反應溫度 70°C 至 100°C、PPE-2OH 及甲基丙烯酸酐莫耳比為 1:1，MNP-DMAP(1/16)觸媒量為 0.05g，反應時間 0 至 8 小時來計算反應級數，假設二級反應之數據如表 4-21，再從圖 4-31 中可以得到反應速率常數。

表 4-21 使用 MNP-DMAP(1/16)觸媒，假設 PPE-2OH 之醃化為二級之數據表

觸媒	MNP-DMAP(1/16)
反應時間(hr)	1/C <sub>PPE-2OH</sub> (L/mole)
0	24.53
1	26.43
2	29.08
4	31.42
8	33.59

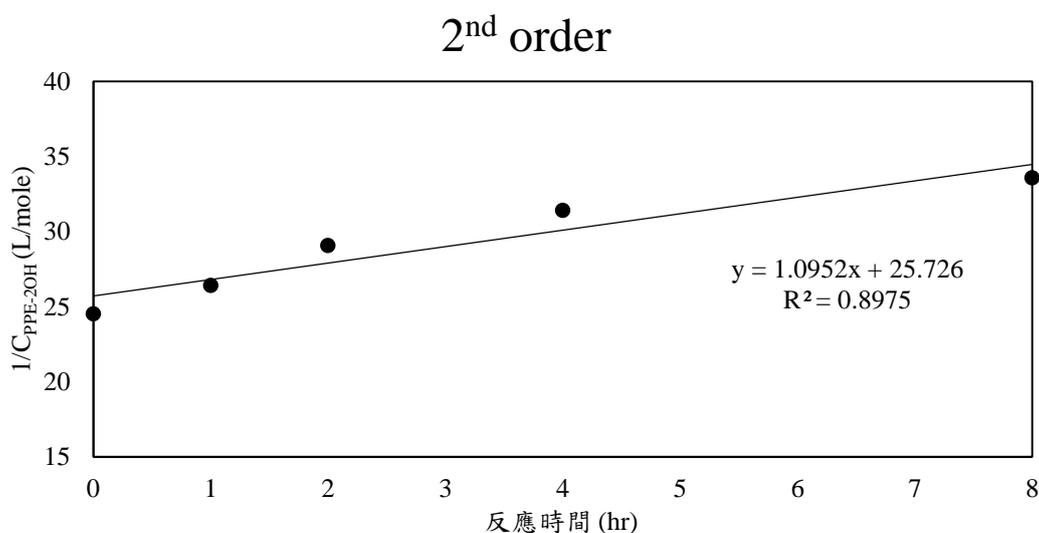


圖 4-31 MNP-DMAP(1/16)觸媒之二級反應作圖

由圖 4-31 中溫度為 70°C，可看出 1/C<sub>PPE-2OH</sub> 對 t 做作圖為一直線，其相關係數 R<sup>2</sup>= 0.8975，高於其他兩者假設(零級反應 R<sup>2</sup>= 0.8444、一級反應 R<sup>2</sup>= 0.785)，故可推論出使用 MNP-DMAP(1/16)觸媒於催化 PPE-2OH 與甲基丙烯酸酐醃化之反應級數為二級，在 70°C 時，反應速率常數為：

$$k_{\text{PPE-2OH}} = 1.0952 \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right)$$

由得到之反應動力學式，可進一步求得活化能，根據 Arrhenius equation：

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A + \left( \frac{-E_a}{RT} \right)$$

其中，k：反應速率常數

A：頻率因子

$E_a$ ：活化能

R：氣體常數 = 8.314 J/mole

T：溫度(K)

不同溫度下的反應速率常數 k 如表 4-22 所列。

表 4-22 MNP-DMAP(1/16)不同溫度下的 k 值

溫度(°C)	k(L/mole.hr)	1/T(1/K)	lnk
70	1.095	0.002915	0.090937
80	2.354	0.002833	0.856116
90	3.718	0.002755	1.312594
100	4.664	0.002681	1.539766

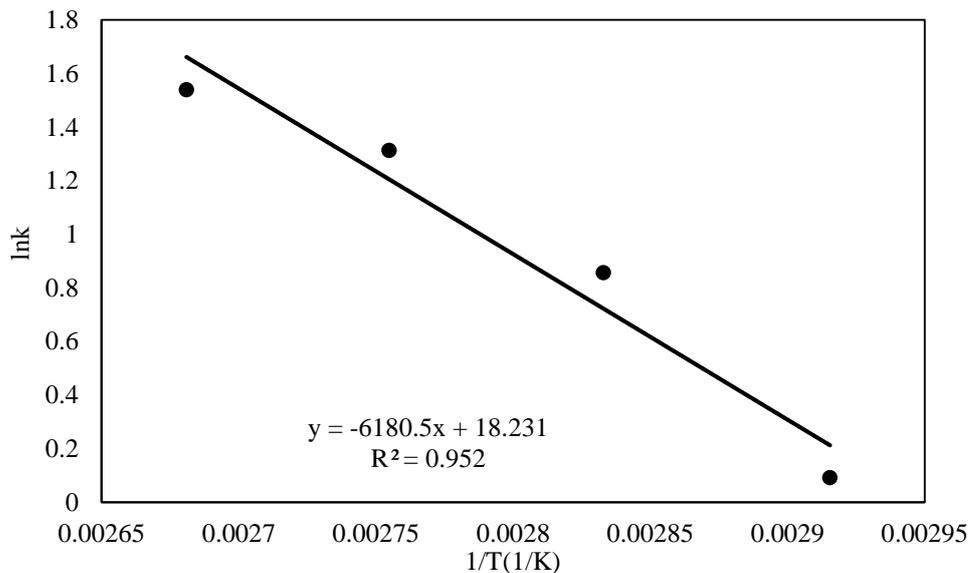


圖 4-32 不同溫度下，MNP-DMAP(1/16)觸媒，lnk v.s. 1/T 作圖求活化能

由圖 4-32 中的斜率可知 MNP-DMAP(1/16)催化 PPE-2OH 及 甲基丙烯酸酐 醯化製備含烯丙基之聚苯醚的活化能：

$$E_a = 6180.5 \times 8.314 = 51384.677 \left( \frac{\text{J}}{\text{mole}} \right) = 51.4 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right)$$

$$A = 8.3 \times 10^7 \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right)$$

因此，MNP-DMAP(1/16)觸媒催化 PPE-2OH 及甲基丙烯酸酐醯化以製備含烯丙基之聚苯醚的 Arrhenius equation 為：

$$k \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right) = 8.3 \times 10^7 \times e^{\frac{-6181}{T}}$$



### (B) 異相觸媒 $P_2O_5/Al_2O_3$ 之動力學探討

使用  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒在反應溫度  $70^\circ C$  至  $100^\circ C$ 、PPE-2OH 及 甲基丙烯酸酐 莫耳比為 1 : 1， $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒量為 0.1g，反應時間 0 至 2 小時來計算反應級數，假設二級反應之數據如表 4-23，再從圖 4-33 中可以得到反應速率常數。

表 4-23 使用  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒，假設 PPE-2OH 之醃化為二級之數據表

觸媒	$P_2O_5/Al_2O_3$
反應時間(hr)	$1/C_{PPE-2OH}(L/mole)$
0	26.13
1	33.47
2	49.81
4	74.25

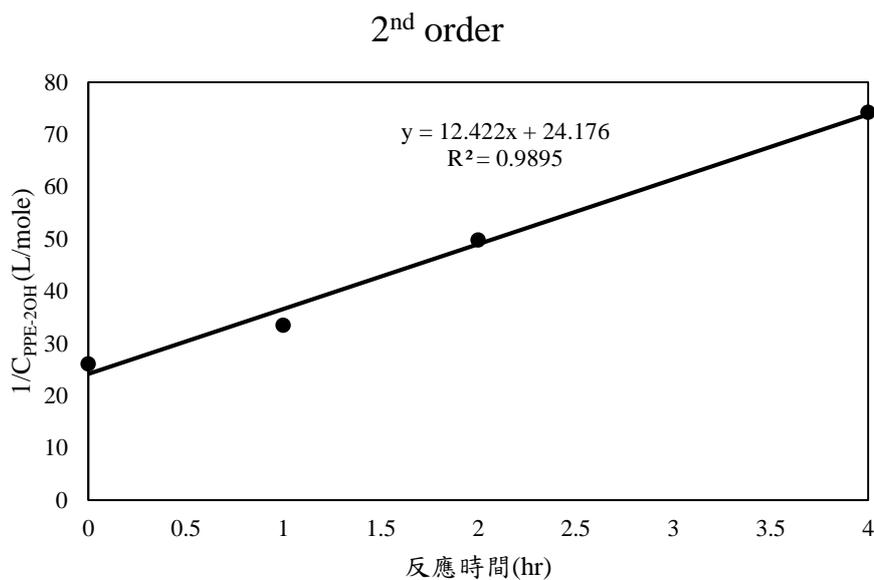


圖 4-33 使用  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒之二級反應作圖

由圖 4-33 中溫度為  $80^\circ C$ ，可看出  $1/C_{PPE-2OH}$  對  $t$  做作圖為一直線，其相關係數  $R^2=0.9895$ ，在  $70^\circ C$  時，反應速率常數為：

$$k_{PPE-2OH} = 12.422 \left( \frac{L}{mole \cdot hr} \right)$$

不同溫度下的反應速率常數 k 如表 4-24 所列。

表 4-24 使用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒不同溫度下的 k 值

溫度(°C)	k(L/mole.hr)	1/T(1/K)	lnk
70	5.90	0.00292	1.77
80	12.42	0.00283	2.52
90	13.75	0.00276	2.62
100	20.81	0.00268	3.04

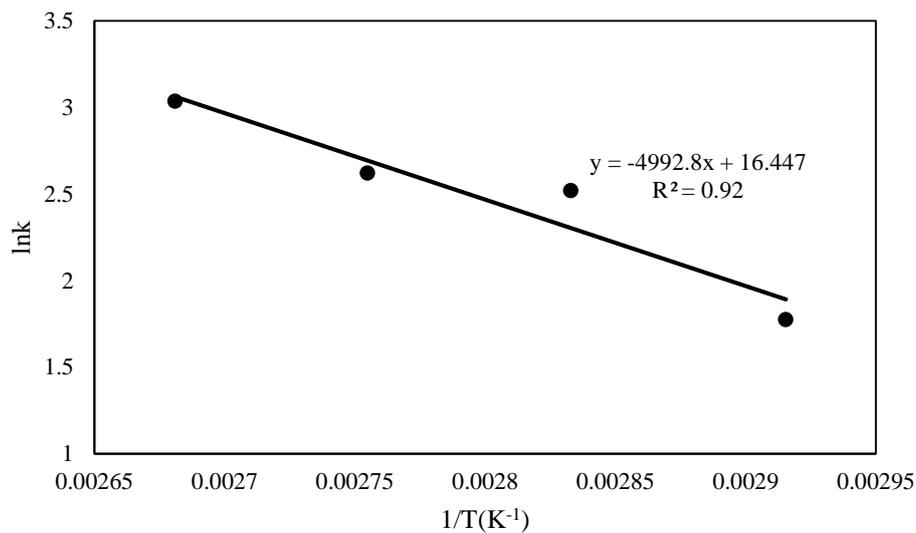


圖 4-34 不同溫度下，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒，lnk.v.s. 1/T 作圖求活化能

由圖 4-34 中的斜率可知 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 PPE-2OH 及 甲基丙烯酸酐醯化製備含烯丙基之聚苯醚的活化能：

$$E_a = 4992.8 \times 8.314 = \left( \frac{\text{J}}{\text{mole}} \right) = 41.5 \left( \frac{\text{kJ}}{\text{mole}} \right)$$

$$A = 1.39 \times 10^7 \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right)$$

因此，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒催化 PPE-2OH 及 甲基丙烯酸酐醯化以製備含烯丙基之聚苯醚的 Arrhenius equation 為：

$$k \left( \frac{\text{L}}{\text{mole} \cdot \text{hr}} \right) = 1.39 \times 10^7 \times e^{\frac{-4992.8}{T}}$$

#### 4.7 觸媒特性分析

使用下列儀器來測量 MNP-DMAP 及  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒的特性：

1. 熱場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析
2. X 能量散射光譜儀(EDS)之分析
3. 高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)之分析
4. X 光繞射儀(XRD)之分析
5. 傅立葉轉換紅外線光譜儀之分析
6. 震動樣品磁力計(VSM)之分析
7. 表面積與孔洞測定儀(BET)之分析
8. 感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-AES)之分析



#### 4.7.1 熱場發掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)之分析

本節是透過熱場發掃描式電子顯微鏡觀察觸媒表面結構。圖 4-35 及圖 4-37 為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Showa 及 ACROS)，圖 4-36 及圖 4-38 為  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  觸媒，圖 4-39 至圖 4-53 為不同 TEOS 量之 MNP-DMAP。

由於  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是兩種使用商用藥品(Showa、ACROS)，如圖 4-35 及圖 4-37 所示，可以看出  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Showa)的顆粒之粒徑為  $120\mu\text{m}$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3$ (ACROS)的顆粒粒徑為  $50\text{-}200\mu\text{m}$ ，兩者的顆粒大小差距不大。圖 4-36 及圖 4-38 可以看出  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的顆粒大小並沒有因為  $\text{P}_2\text{O}_5$  附著在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之表面及孔洞中而有所改變粒徑，較為明亮的濕潤感是因為  $\text{P}_2\text{O}_5$  有易吸水的特性。

由圖 4-39 至圖 4-41、圖 4-44、圖 4-47 至圖 4-48，及圖 4-52 至圖 4-53 分別代表了原倍數至 1/32 倍的 MNP-DMAP，可以看見觸媒的大小由  $1400\text{nm}$  縮小至  $50\text{nm}$ (如表 4-25)。圖 4-42 及圖 4-49 顯示  $\text{MNP}@SiO_2$  之 SEM 圖，觸媒  $SiO_2$  包覆層先為相當完整的球狀，隨著後續官能基的接枝，觸媒的形狀逐漸變成了不規則的形狀，較明顯變化為觸媒表面之  $\text{C}=\text{C}$  雙鍵經過  $\text{H}_2\text{O}_2$  環氧化之 MNPO(1/8)，如圖 4-43 所示，其他如 MNPO(1/16)或 MNPO(1/32)皆因顆粒過小而看不出變化。圖 4-44 顯示 MNP-DMAP(1/8)之 SEM 圖，可看出表面增加了一些不規則狀的固體，推測為活性物質 4-甲氨基吡啶。

如上所述，改變 TEOS 量之改變會讓觸媒的顆粒增減，後續進行接枝官能基的過程中，如在第 18 頁第四部分製備 MNPO 時，使用  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化表面的  $\text{C}=\text{C}$  鍵使成為一環氧鍵，並於最後以去離子水清洗觸媒表面，在此步驟時，有可能在氧化  $\text{C}=\text{C}$  鍵的過程中與水的長時間反應造成  $SiO_2$  殼層不均勻溶解，以致於造成觸媒表面及顆粒的不均勻。

表 4-25 TEOS 量之改變對 MNP-DMAP 顆粒尺寸的影響(由 FE-SEM 測量)

TEOS 使用倍數	原	1/2	1/4	1/8	1/16	1/32
觸媒顆粒大小(nm)	1406	1200	800	400	100	50

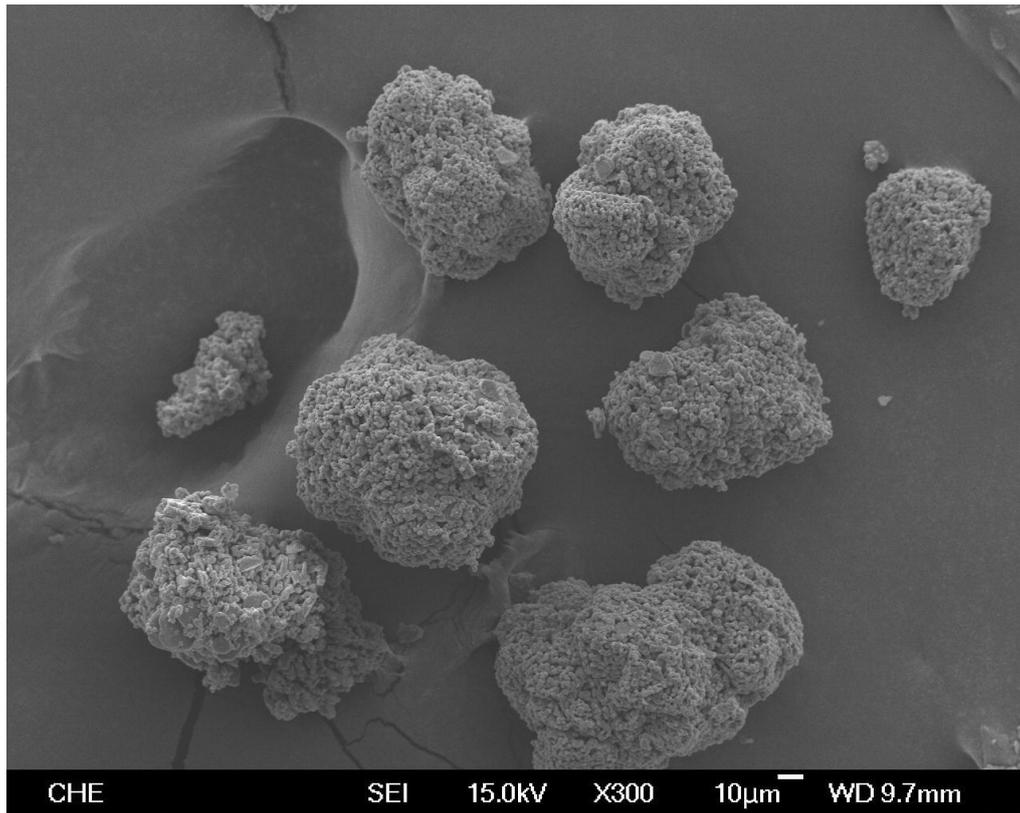


圖 4- 35 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Showa)之 SEM 圖(倍率 X300)

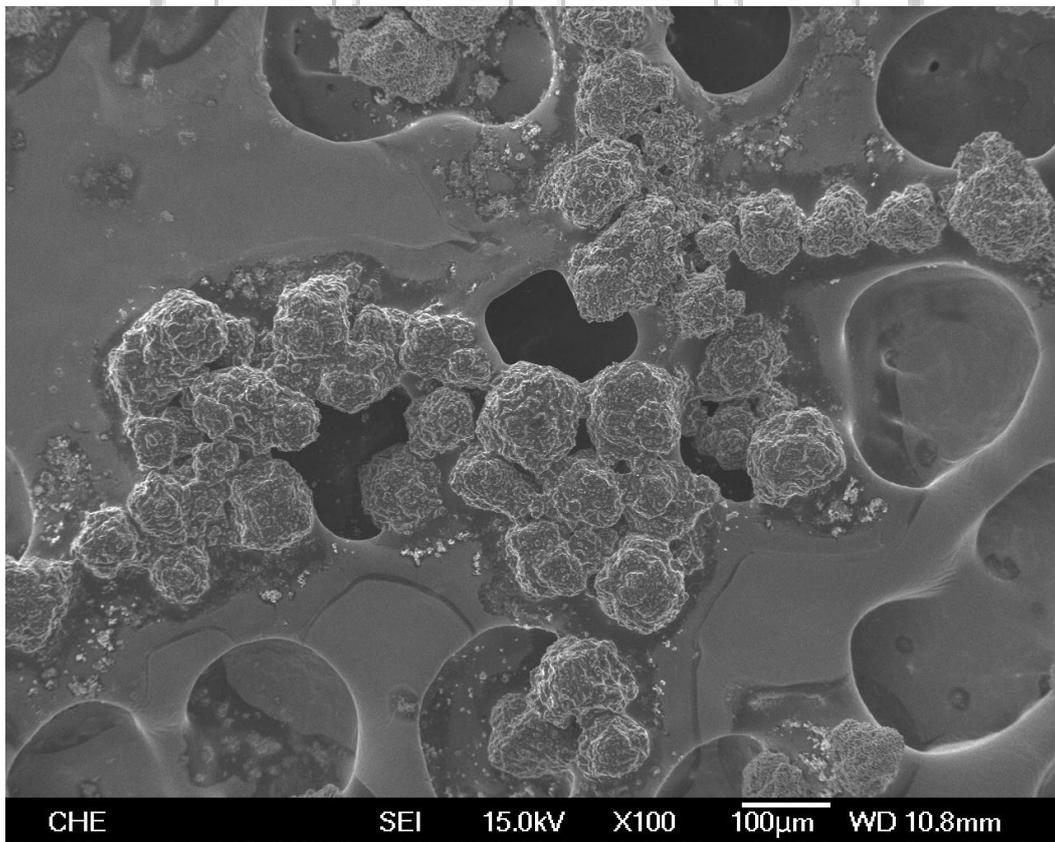


圖 4- 36 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Showa)之 SEM 圖(倍率 X100)

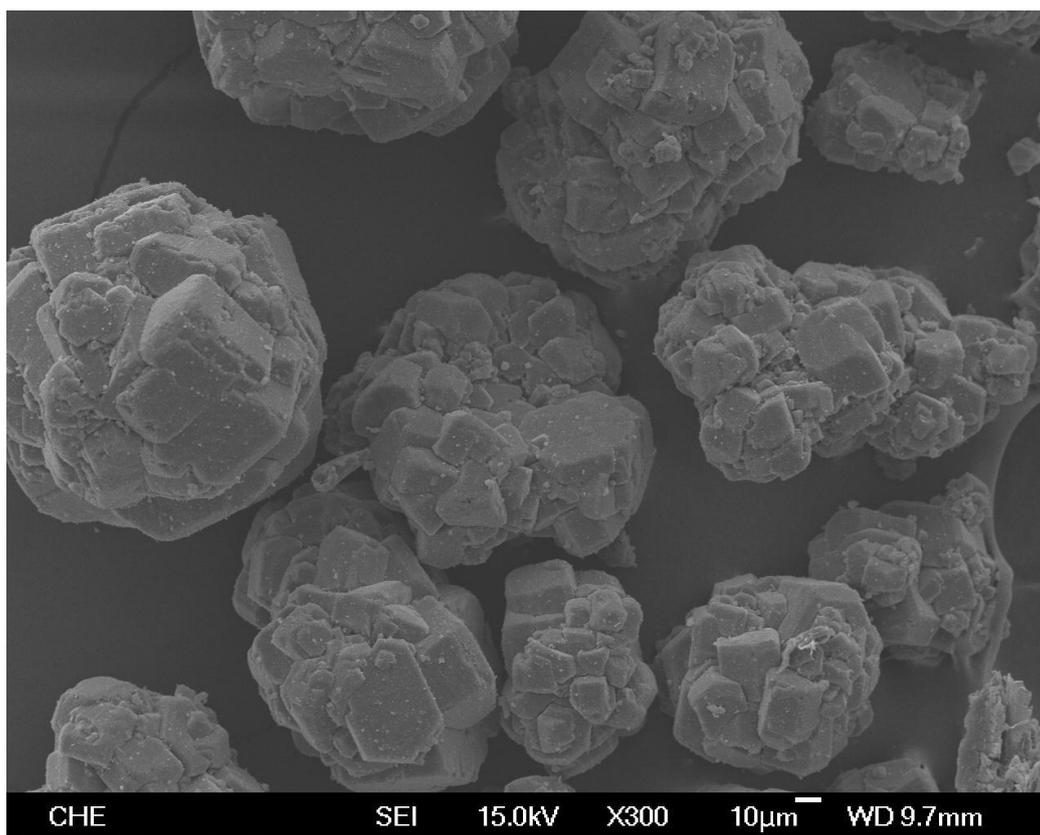


圖 4- 37 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Acros)之 SEM 圖(倍率 X100)

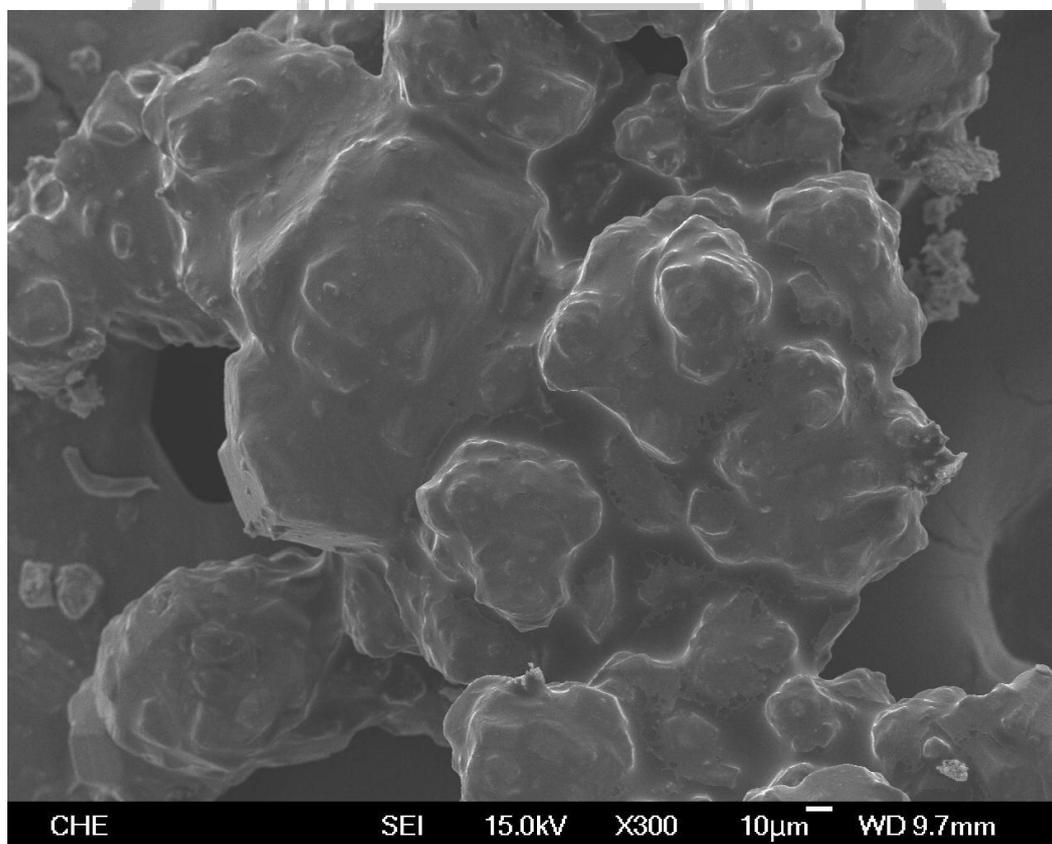


圖 4- 38 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Acros)之 SEM 圖(倍率 X300)

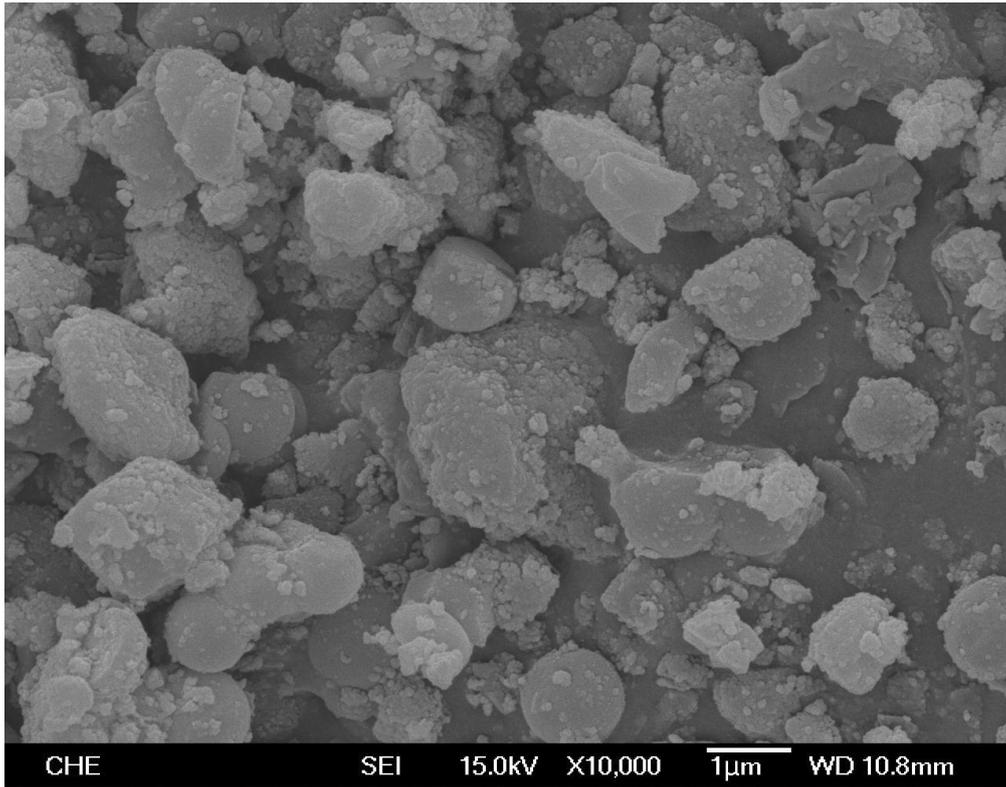


圖 4- 39 MNP-DMAP(原倍數)之 SEM 圖(倍率 X10000)

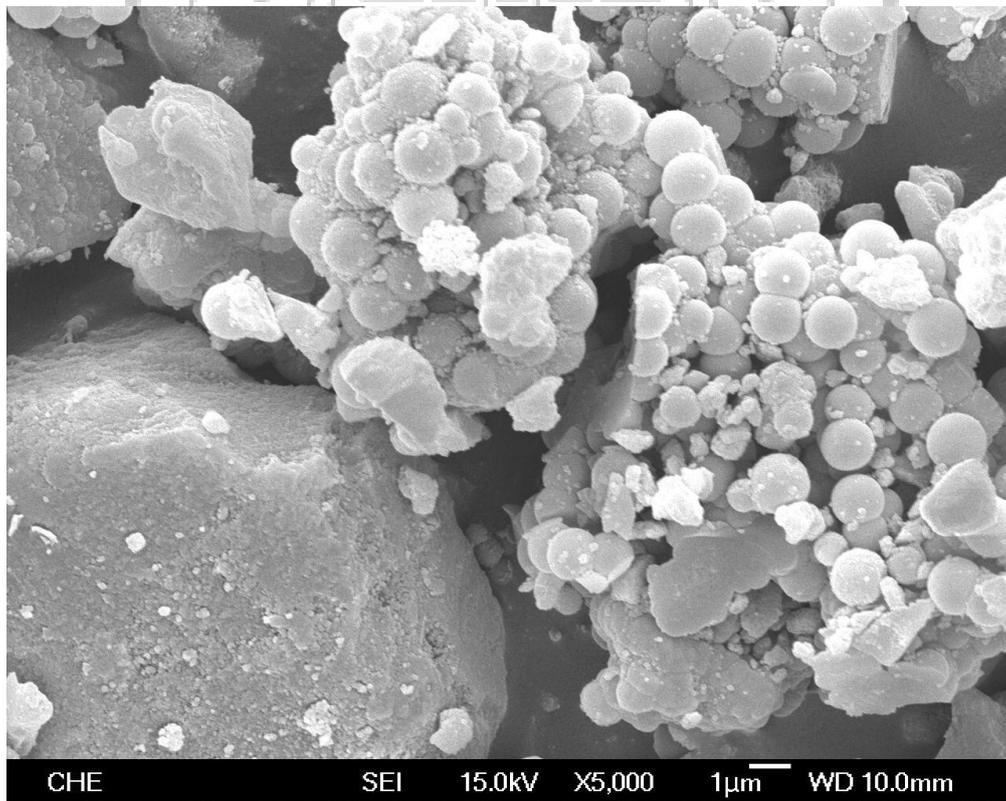


圖 4- 40 MNP-DMAP(1/2)之 SEM 圖(倍率 X5000)



圖 4- 41 MNP-DMAP(1/4)之 SEM 圖(倍率 X10000)

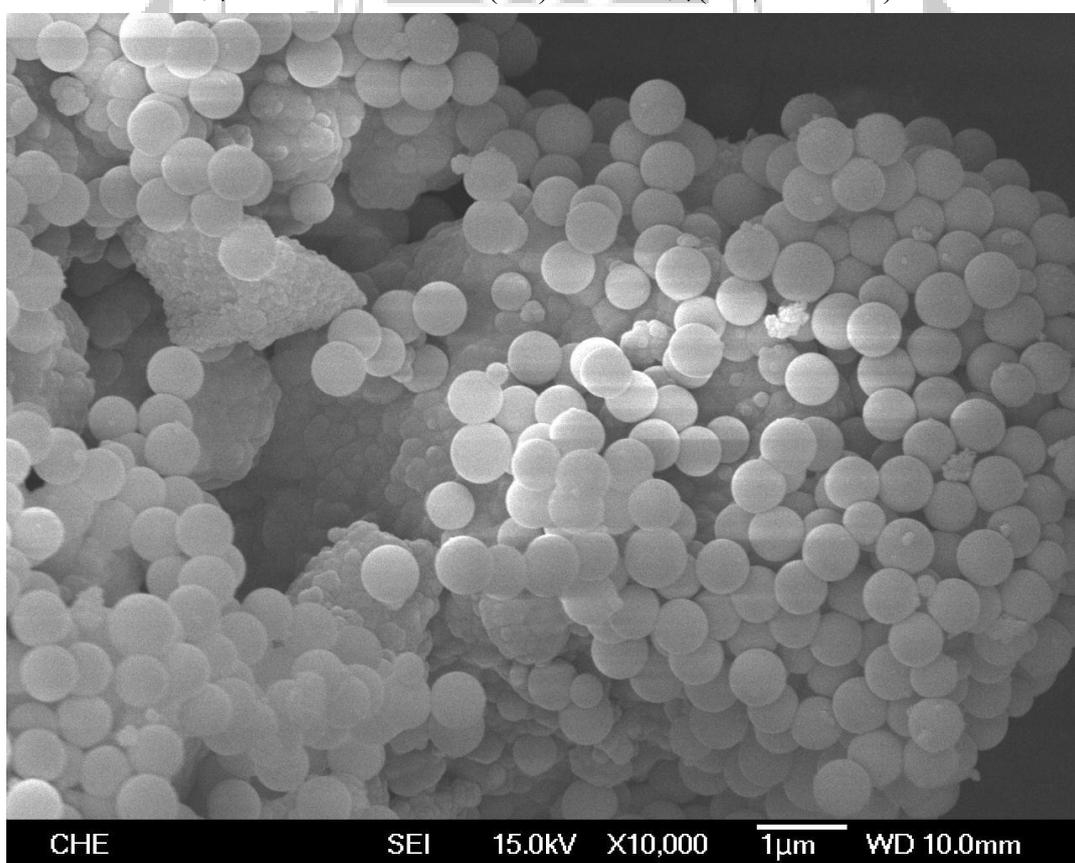


圖 4- 42 MNP@SiO<sub>2</sub> (1/8)之 SEM 圖(倍率 X10000)

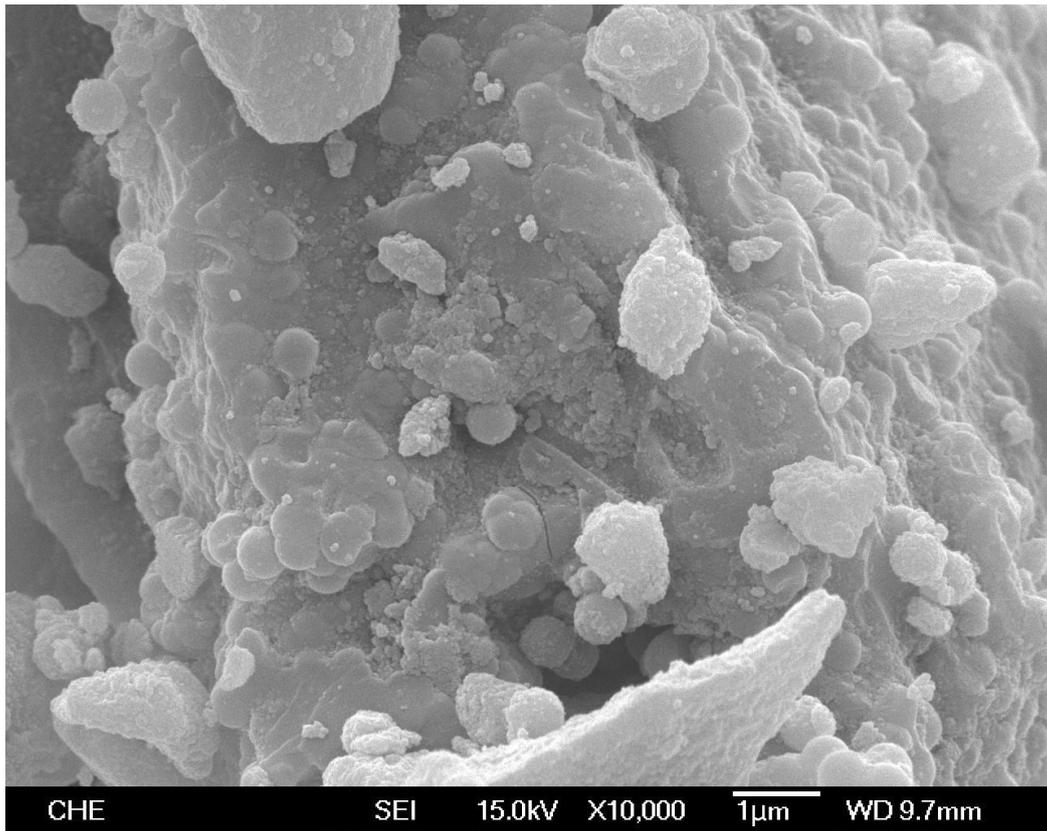


圖 4- 43 MNPO (1/8)之 SEM 圖(倍率 X10000)

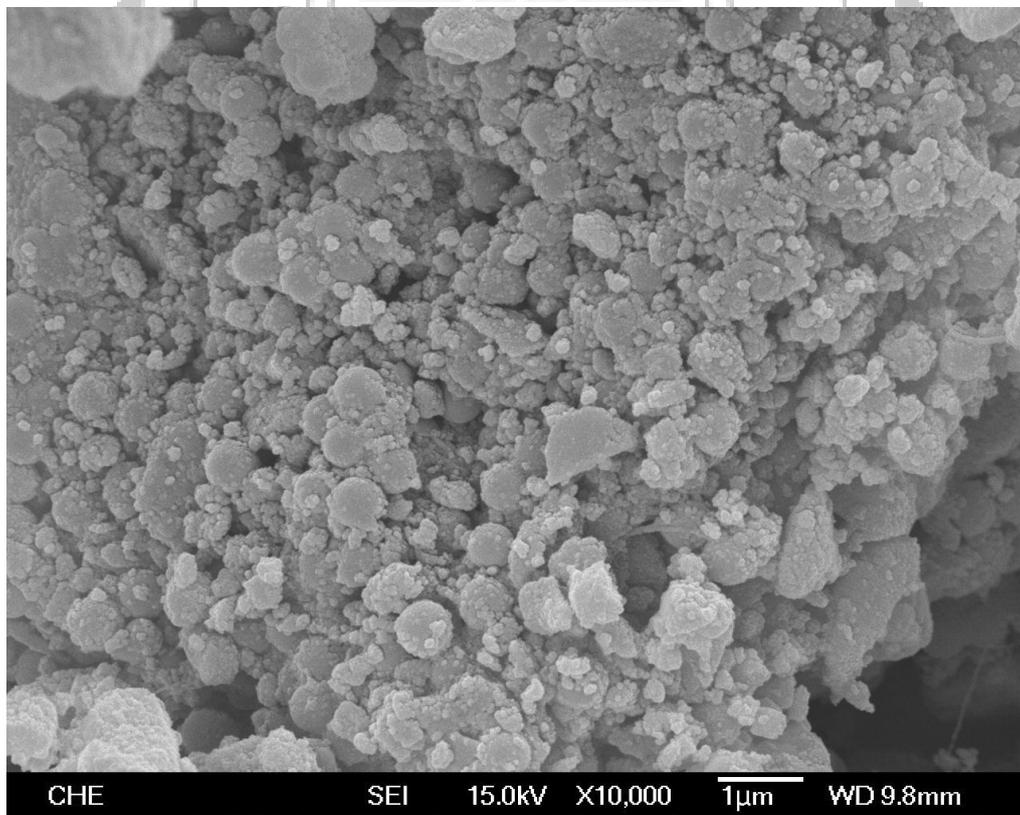


圖 4- 44 MNP-DMAP(1/8)之 SEM 圖(倍率 X10000)

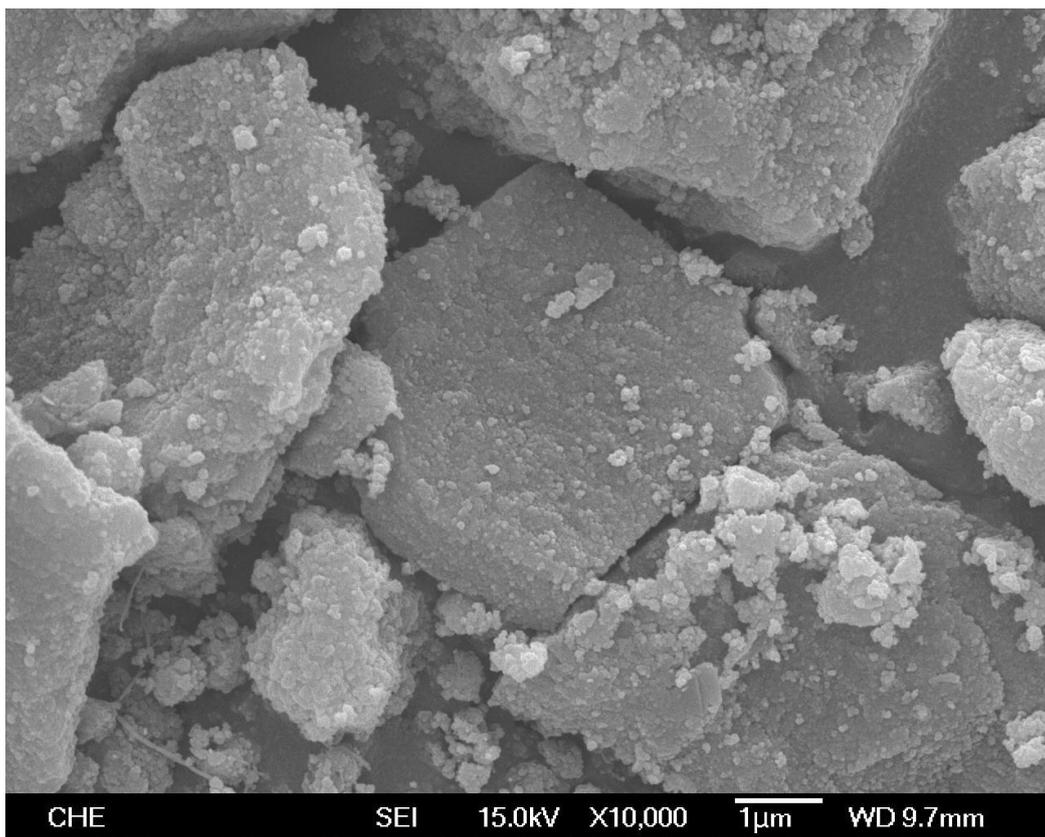


圖 4- 45 MNPO(1/16)之 SEM 圖(倍率 X10000)

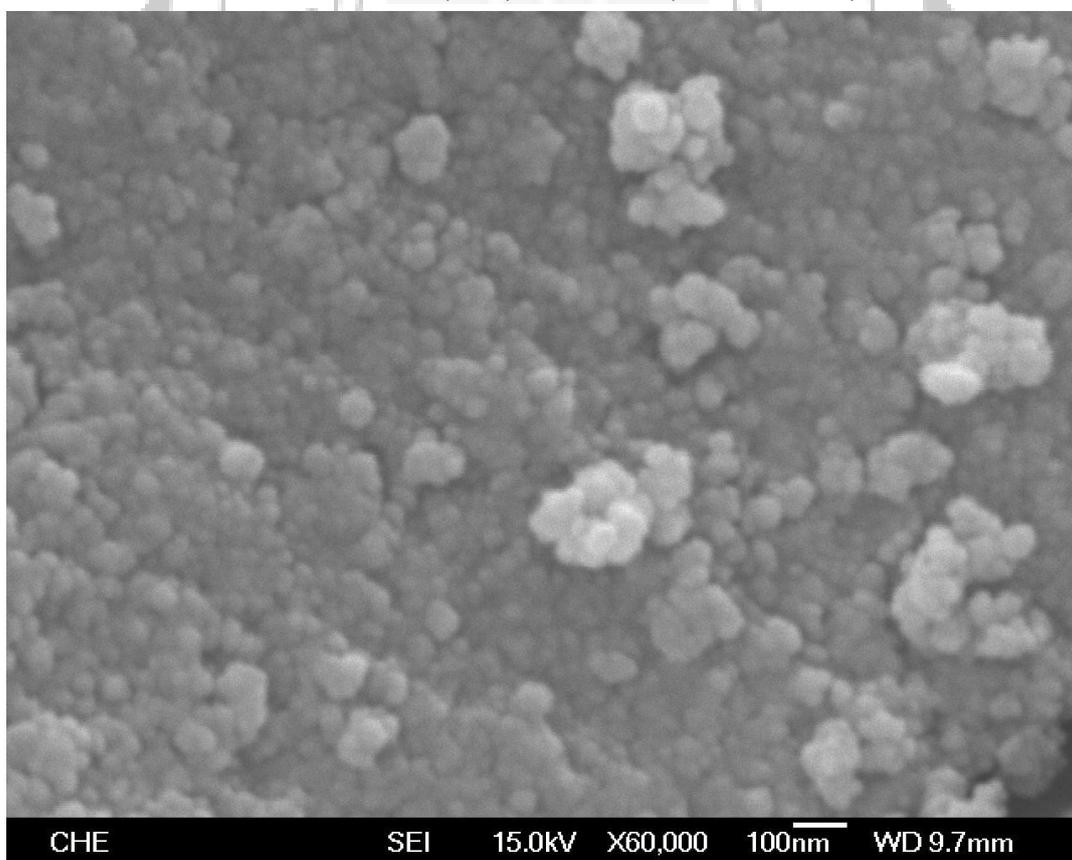


圖 4- 46 MNPO(1/16)之 SEM 圖(倍率 X60000)

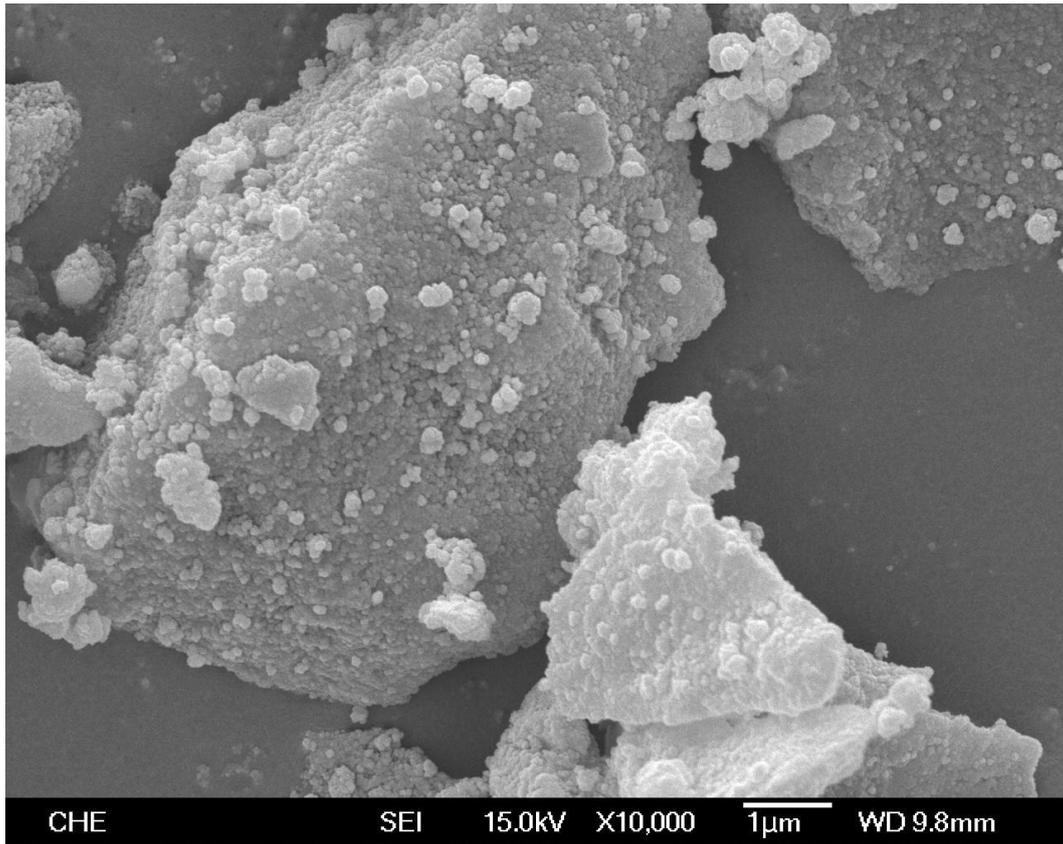


圖 4- 47 MNP-DMAP(1/16)之 SEM 圖(倍率 X10000)

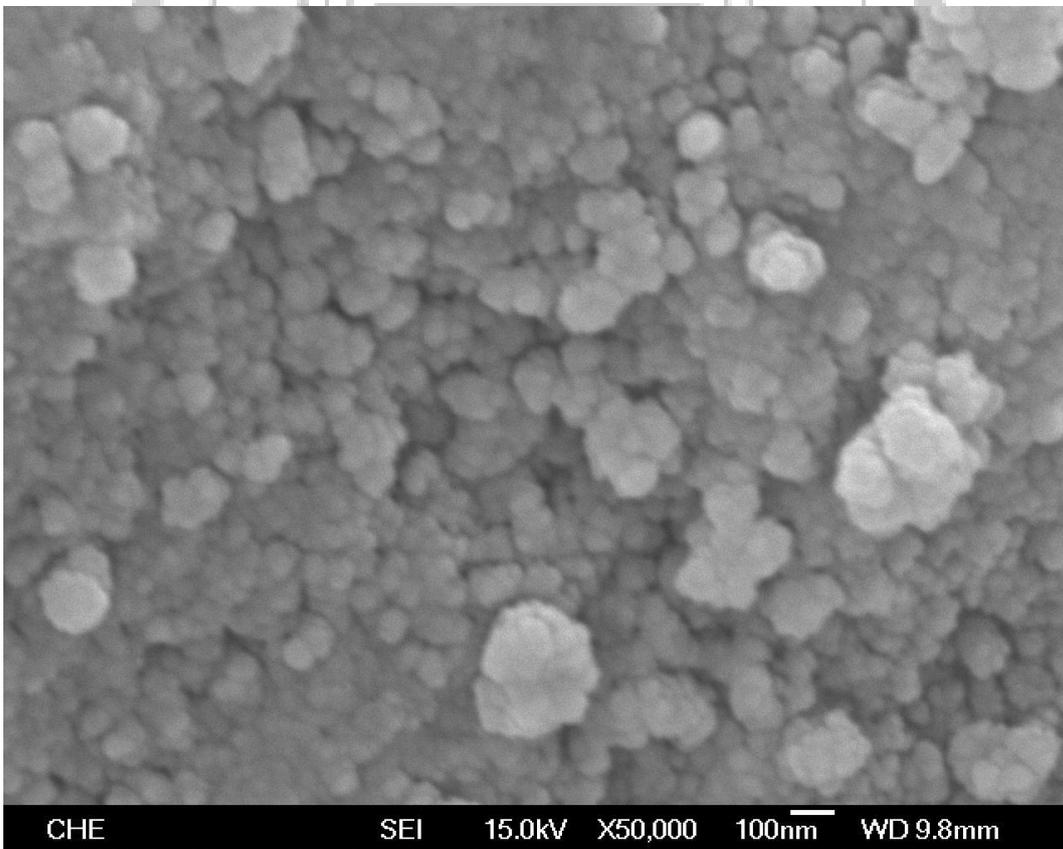


圖 4- 48 MNP-DMAP(1/16)之 SEM 圖(倍率 X50000)

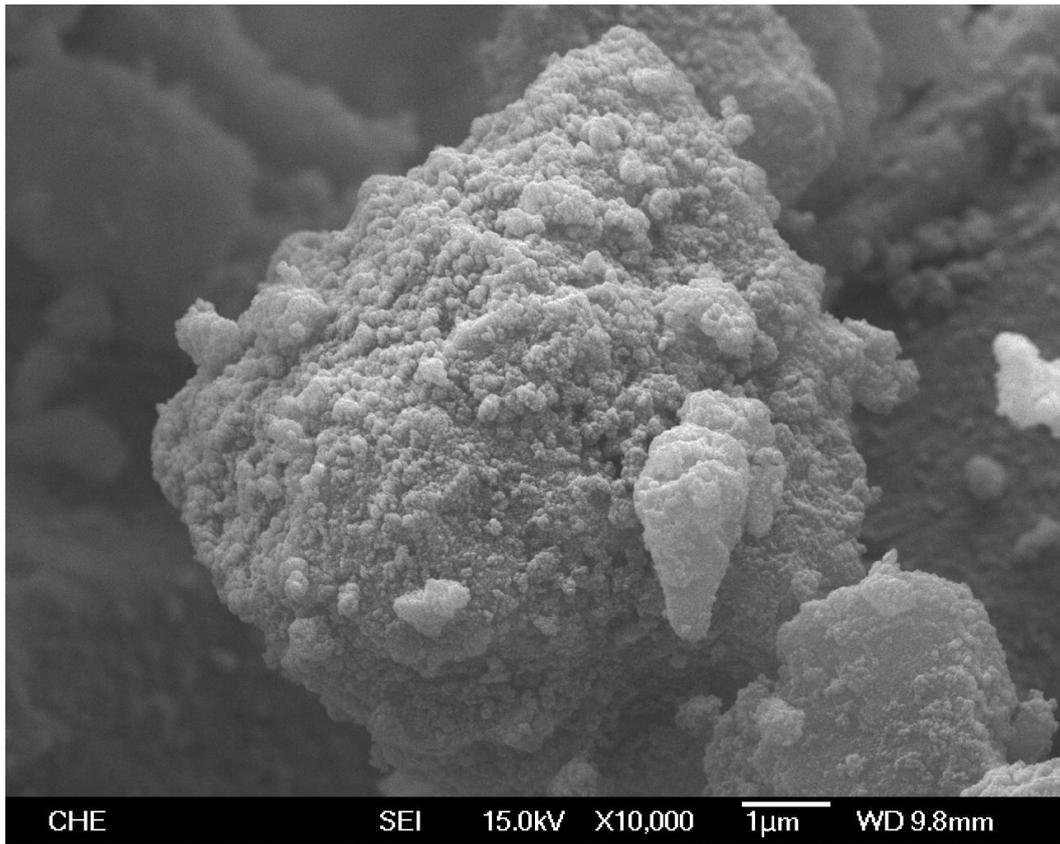


圖 4- 49 MNP@SiO<sub>2</sub> (1/32)之 SEM 圖(倍率 X10000)

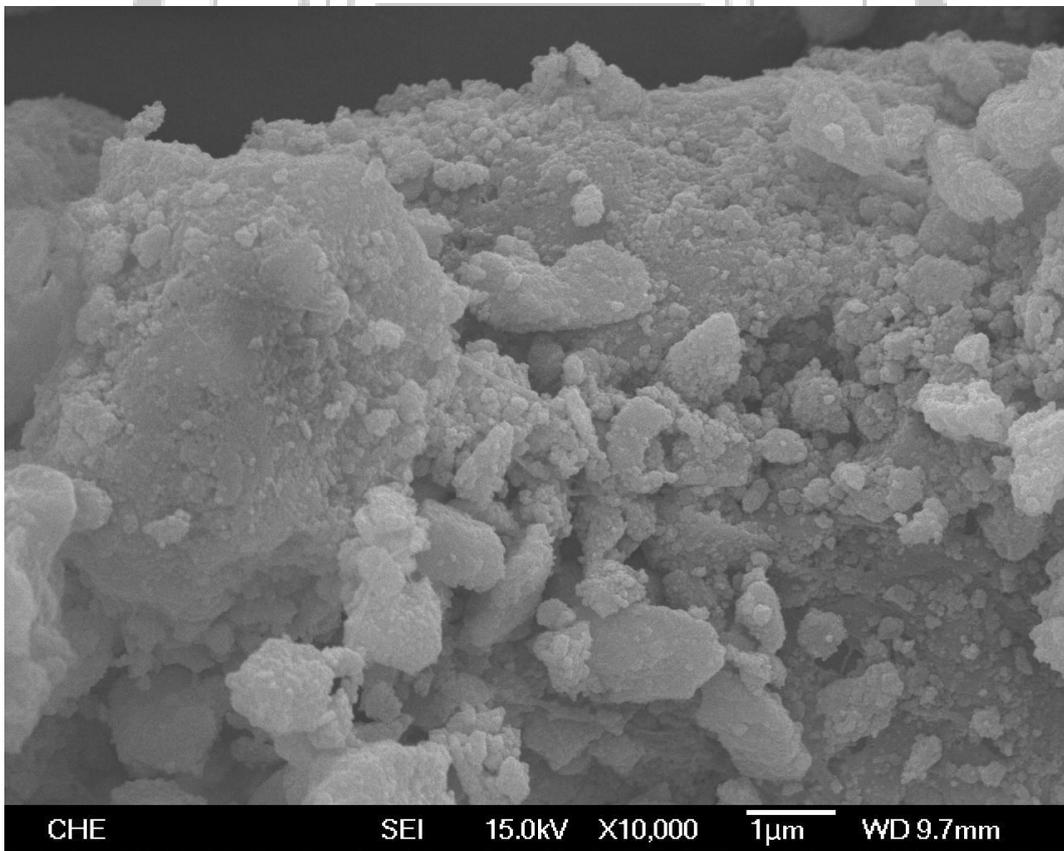


圖 4- 50 MNPO(1/32)之 SEM 圖(倍率 X10000)

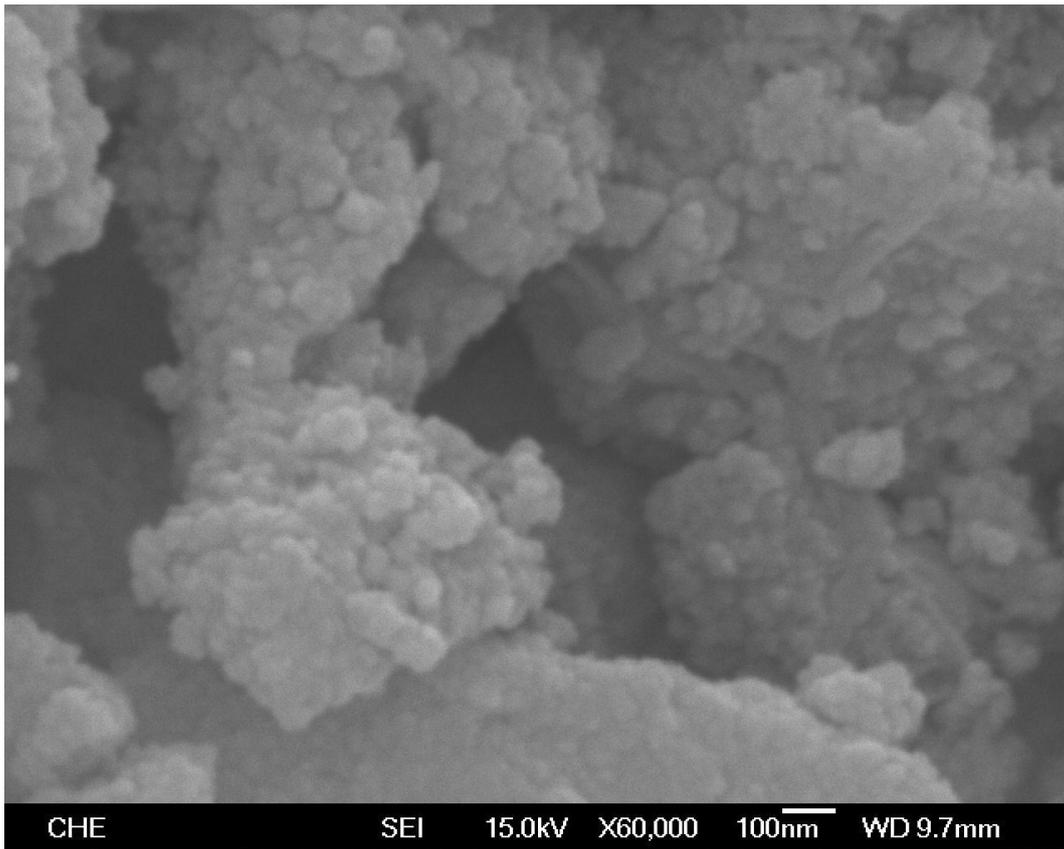


圖 4- 51 MNPO(1/32)之 SEM 圖(倍率 X60000)

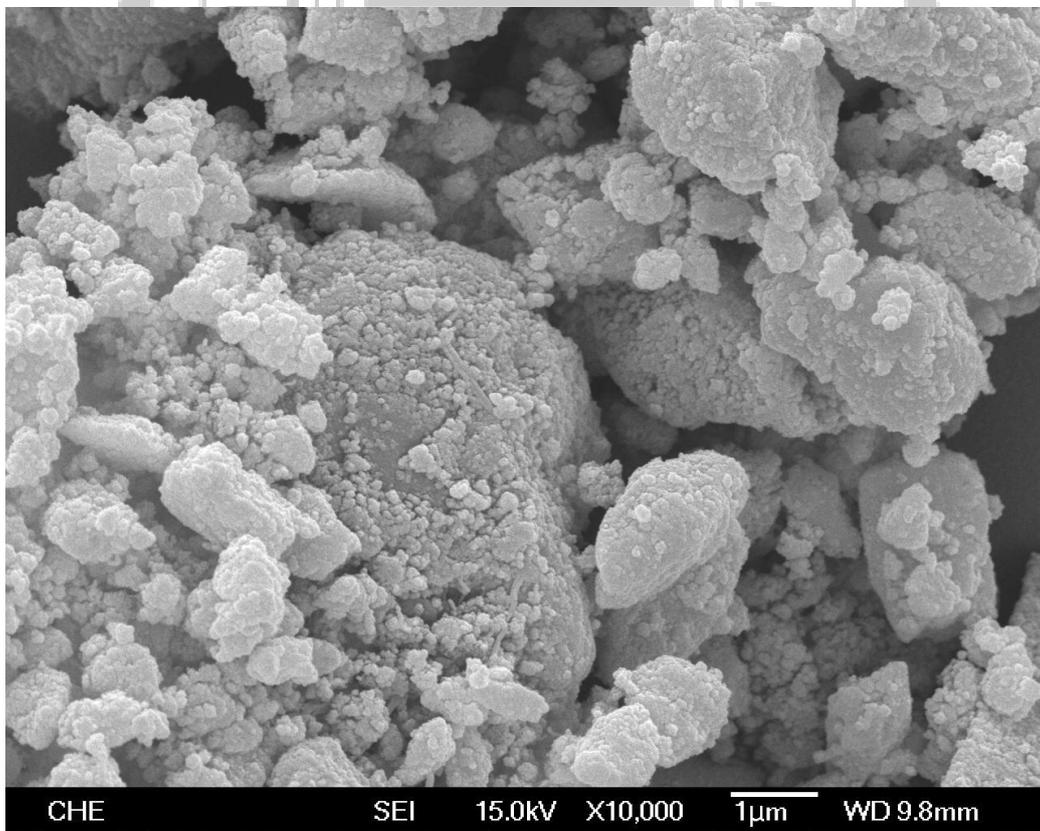


圖 4- 52 MNP-DMAP(1/32)之 SEM 圖(倍率 X10000)

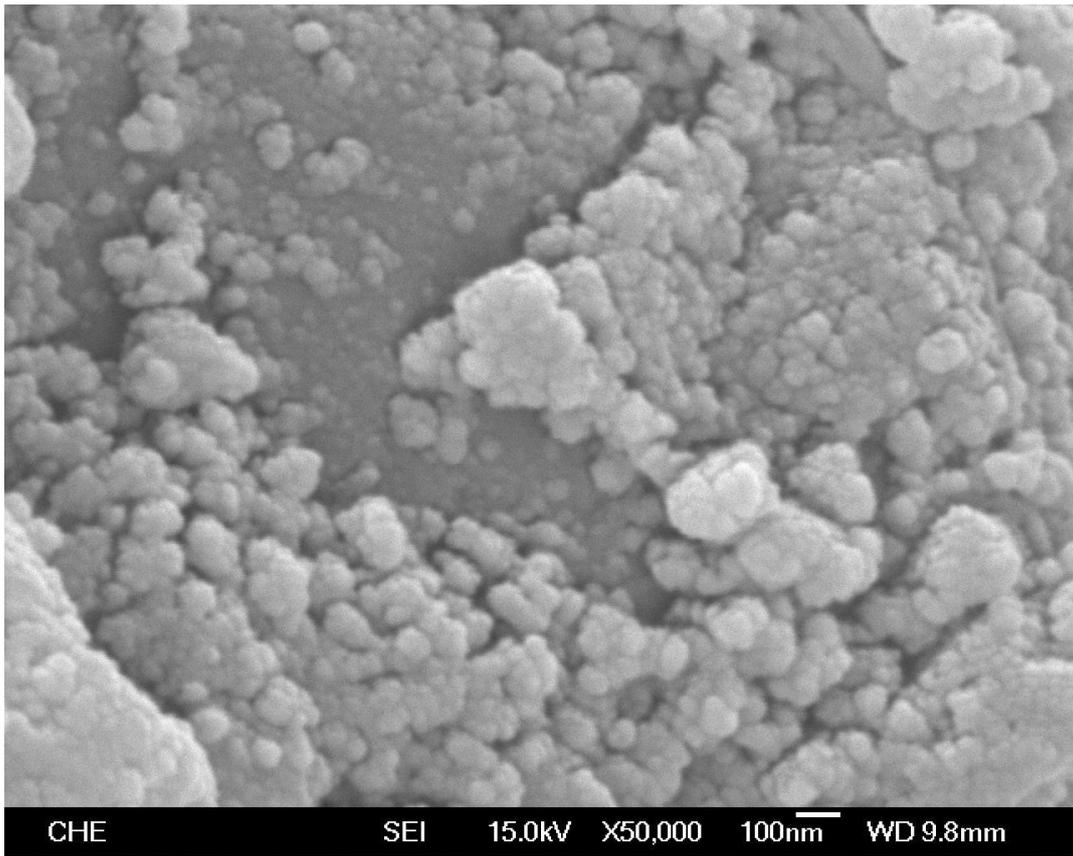


圖 4- 53 MNP-DMAP(1/32)之 SEM 圖(倍率 X50000)



#### 4.7.2 X 能量散射光譜儀(EDS)之分析

EDS 是利用電子撞擊樣品表面所釋放出來的 X 射線，配合元素之分布圖譜，做樣品表面所含元素之定性定量分析。本數據是利用東海大學化材系貴重儀器中心之 JEOL JSM-7000F 所掛載的 EDS 分析而得。

表 4-26 與圖 4-54 為 MNP-DMAP(1/16)觸媒表面元素圖譜與組成表，表 4-27 與圖 4-55 為 MNP-DMAP(1/32)觸媒分析結果，分析結果說明當觸媒的顆粒越小，在相同的活性物質添加量，顆粒越小的觸媒表面氮的附載量下降，異相觸媒最主要的活化位是透過異相觸媒表面官能基接枝的 4-二甲氨基吡啶(4-DMAP)，其結構上具有可供電子的二甲胺基與吡啶環的共振，能激活環上的氮原子進行親核取代，若是單位觸媒表面的氮元素越少，分散性越好。

表 4-28 及圖 4-56 為  $P_2O_5/Al_2O_3$ (Showa)觸媒表面元素圖譜與組成表，表 4-29 及圖 4-57 為  $P_2O_5/Al_2O_3$ (ACROS)觸媒表面元素圖譜與組成表，由 SEM 圖中可發現 Showa 及 ACROS 之  $Al_2O_3$  載體顆粒大小差距不大，且分析結果說明 ACROS 之載體能夠支撐較多的  $P_2O_5$ ，故說明了在反應溫度  $80^\circ C$ 、反應時間 4 小時和  $0.1g P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒的反應條件下， $P_2O_5/Al_2O_3$ (ACROS)有更好的反應效果。

表 4- 26 MNP-DMAP(1/16)觸媒表面之元素分析

元素	重量比%	元素莫耳比%
N	2.24	6.29
O	8.76	21.48
Si	13.93	19.47
Fe	75.07	52.76

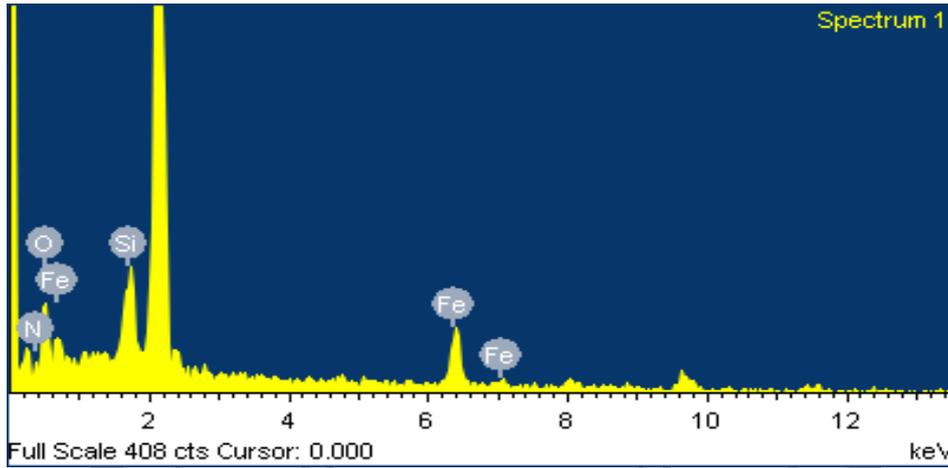


圖 4- 54 MNP-DMAP(1/16)觸媒之表面元素分析圖

表 4- 27 MNP-DMAP(1/32)觸媒表面之元素分析

元素	重量比%	元素莫耳比%
N	2.36	5.65
O	21.84	45.80
Si	5.10	6.09
Fe	70.70	42.46

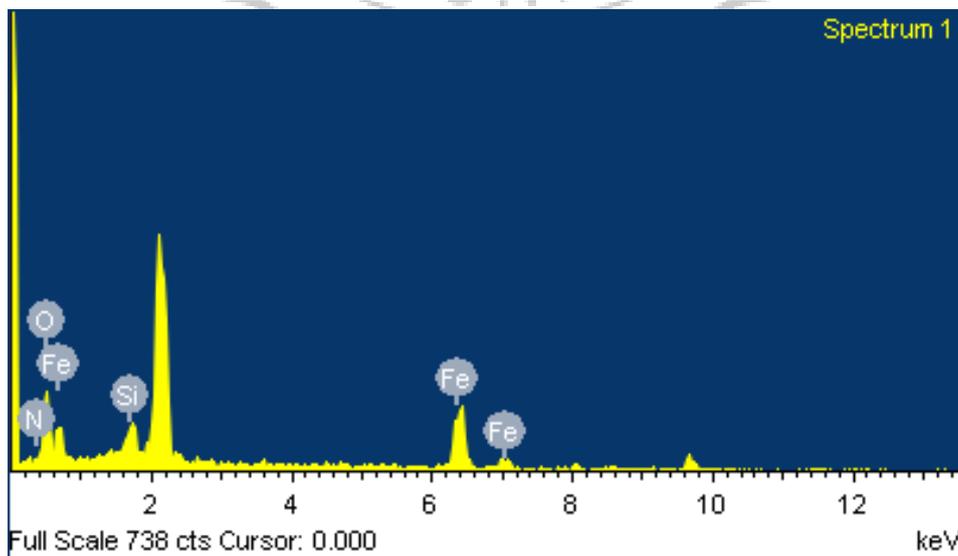


圖 4- 55 MNP-DMAP(1/32)觸媒之表面元素分析圖

表 4- 28  $P_2O_5/Al_2O_3$ (Showa)觸媒之表面元素分析圖

元素	重量比%	元素莫耳比%
O	59.03	71.97
Al	23.99	17.35
P	16.97	10.69

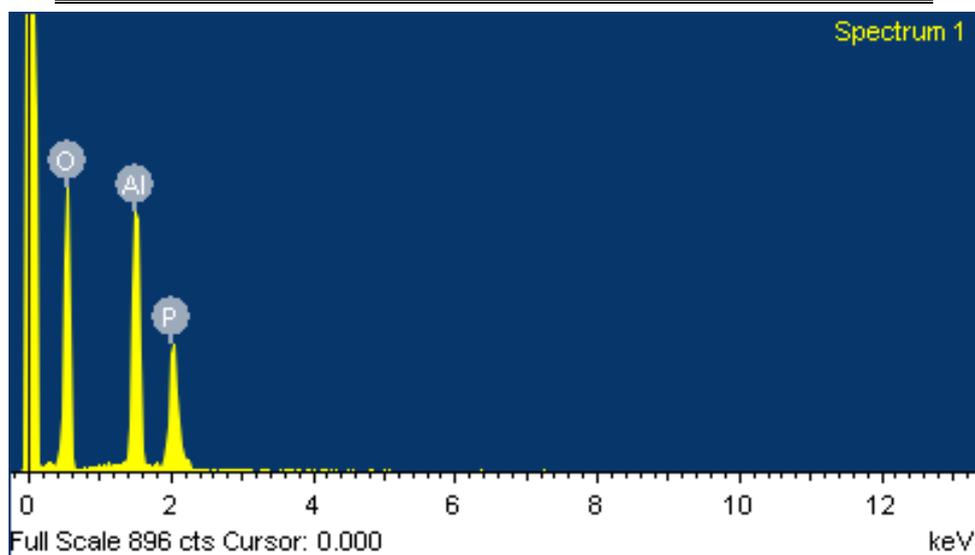


圖 4- 56  $P_2O_5/Al_2O_3$ (Showa)觸媒之表面元素分析圖

表 4- 29  $P_2O_5/Al_2O_3$ (ACROS)觸媒之表面元素分析圖

元素	重量比%	元素莫耳比%
O	47.95	63.09
Al	15.14	11.82
P	36.91	25.09

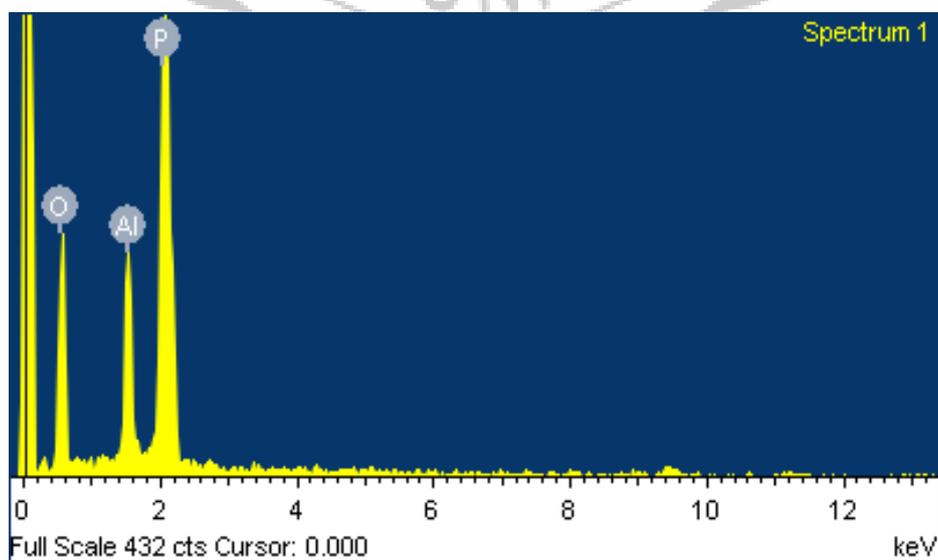


圖 4- 57  $P_2O_5/Al_2O_3$ (ACROS)觸媒之表面元素分析圖

### 4.7.3 高解析度穿透式電子顯微鏡(HR-TEM)之分析

透過穿透式電子顯微鏡可觀察觸媒內的構造，圖 4-58 為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  奈米金屬粒子，未包覆  $\text{SiO}_2$  前的粒徑大約為 5-10 nm，多為小立方體形和球形結構，產物為大小均勻、分散、發育完好、晶粒飽滿的小顆粒。圖 4-59 可以觀察到奈米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  金屬顆粒確實有被  $\text{SiO}_2$  包覆成核殼式結構，粒徑大小約為 20 nm。

圖 4-60 至圖 4-62 為不同 TEOS 量所製備之 MNP-DMAP 的 HR-TEM 圖，其比例依序為 1/8，1/16，1/32，由 TEM 圖譜可看出中心較為深色的顆粒為  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  奈米金屬粒子，而在外部包裹的則是  $\text{SiO}_2$  矽殼，其中矽殼中裏頭為多顆  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  奈米金屬粒子包覆於矽殼之中組合成一核殼式結構。

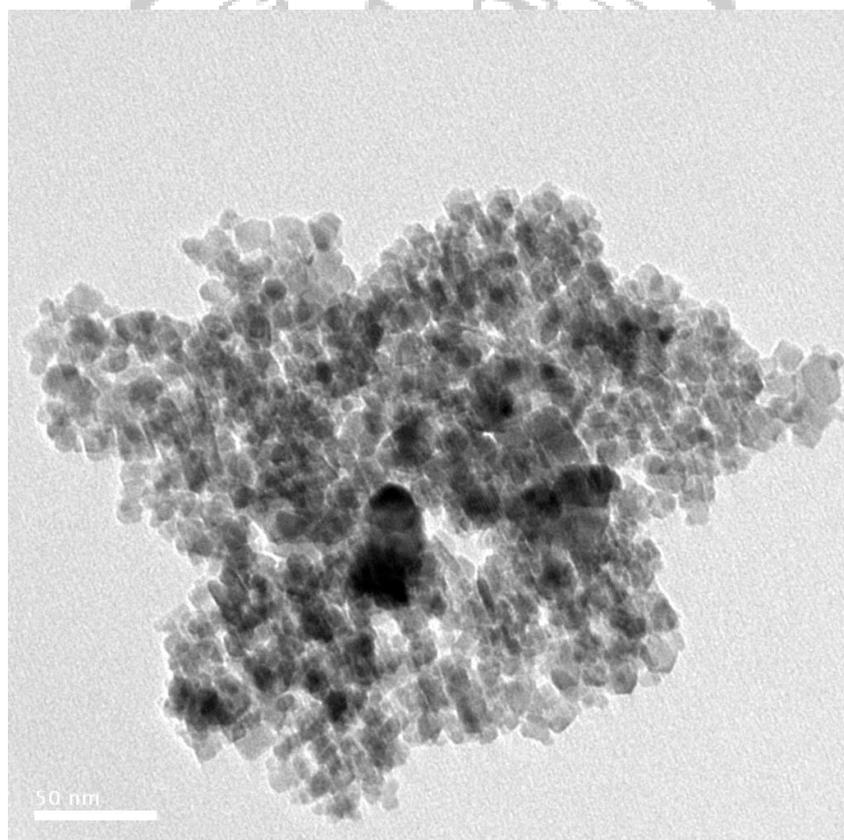


圖 4- 58  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  奈米金屬粒子

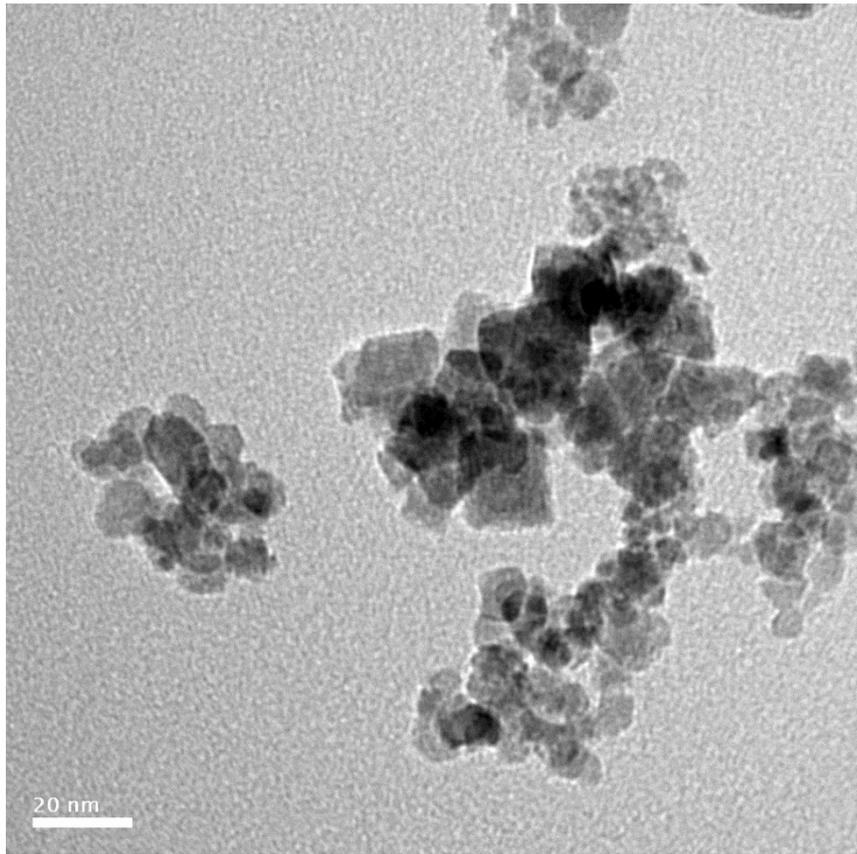


圖 4- 59 MNP@SiO<sub>2</sub>(1/32 倍)

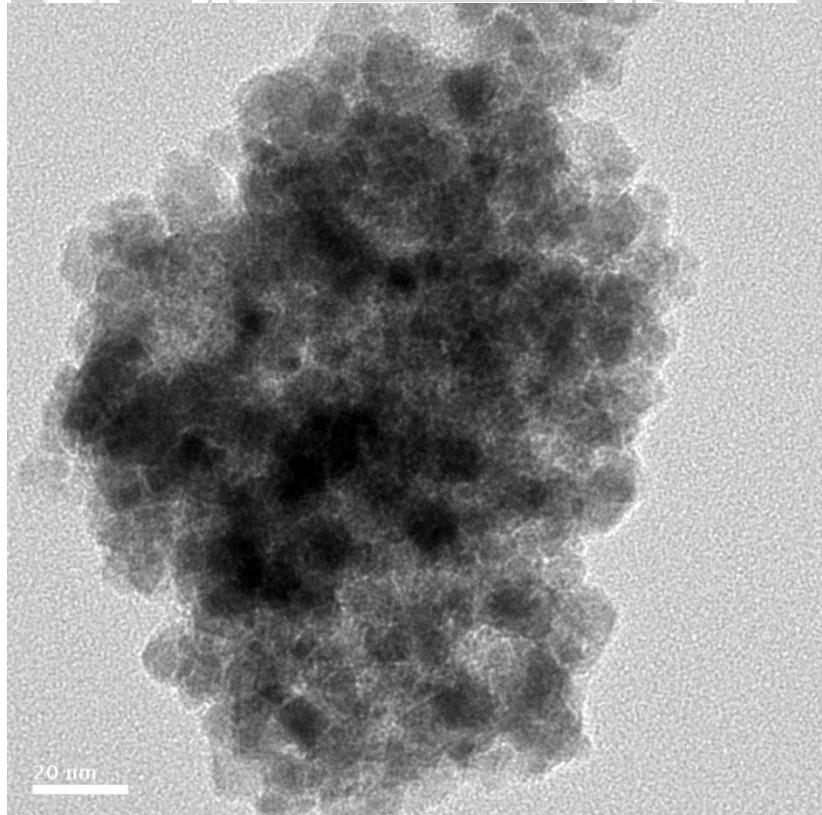


圖 4- 60 MNP-DMAP(1/8 倍)

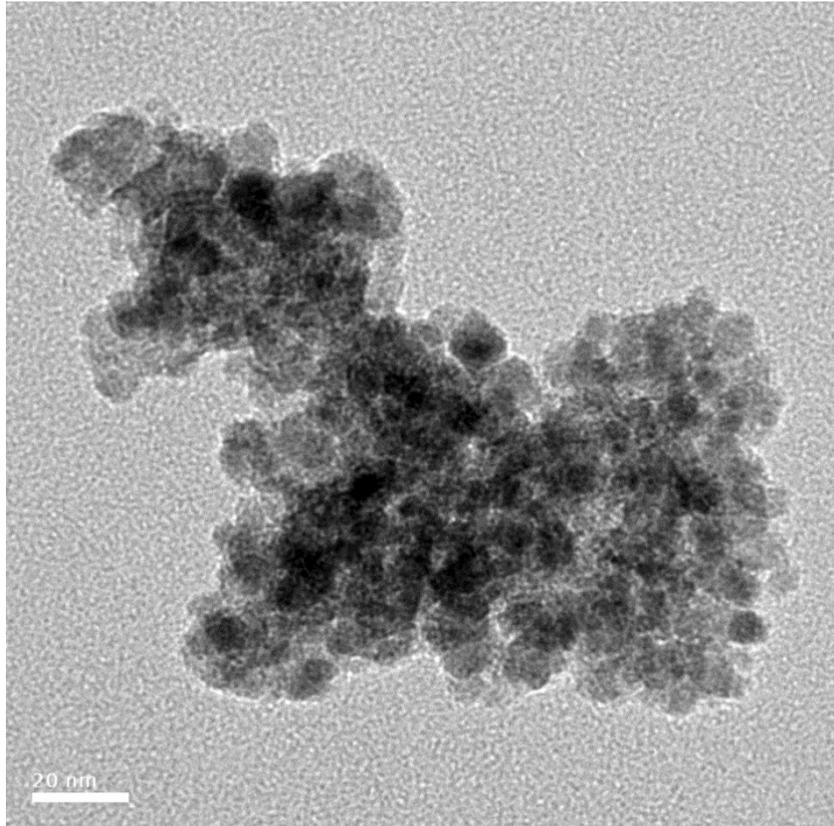


圖 4- 61 MNP-DMAP(1/16 倍)

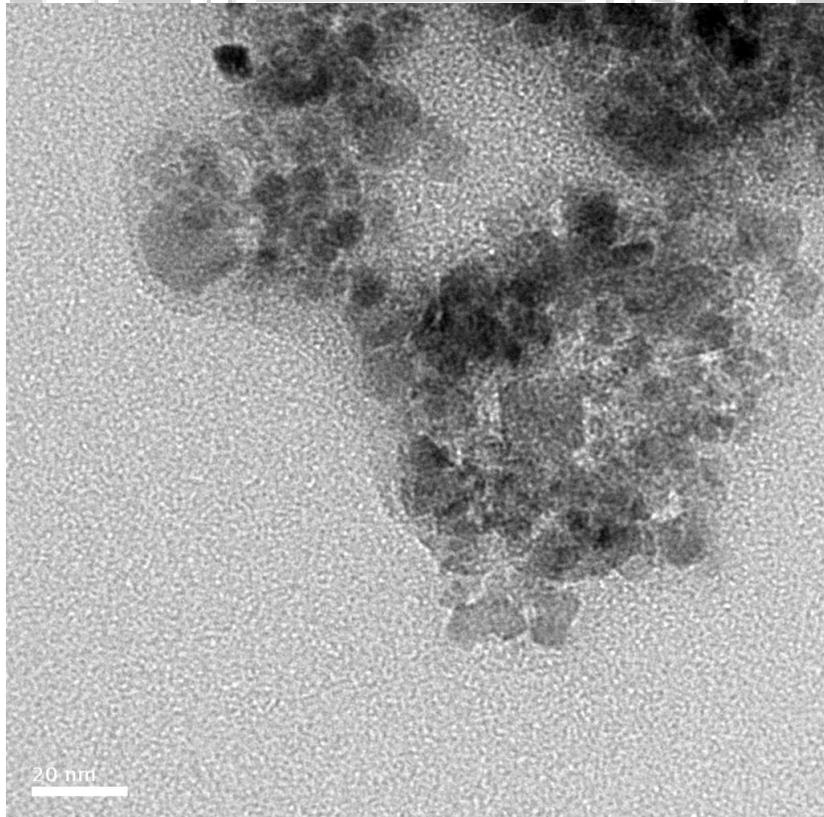


圖 4- 62 MNP-DMAP(1/32 倍)

#### 4.7.4 X 光繞射儀(XRD)之分析

本實驗所使用之 X 光射線光源為銅靶的  $K\alpha$  射線，測量所使用電壓為 40KV，電流為 30 mA，角度掃描範圍  $10^\circ \sim 80^\circ$ ，參數設定：scan rate= $2^\circ/\text{min}$ ，sampling interval= $0.02^\circ$  進行分析。

圖 4-63 為 MNP-DMAP(1/16) XRD 圖譜，在文獻<sup>[12][24]</sup>中  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  其主要衍射峰分佈在  $2\theta=30.16^\circ$ 、 $35.7^\circ$ 、 $43.33^\circ$ 、 $53.6^\circ$ 、 $57.1^\circ$ 、 $62.8^\circ$ ，分別對應立方相  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的(220)、(311)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面位置，特徵峰都與  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  標準峰對應，有  $\text{SiO}_2$  繞射峰出現但不明顯，特徵峰的出現與文獻<sup>[21]</sup>相符，粒子中  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  為反尖晶石型立方晶系結構。

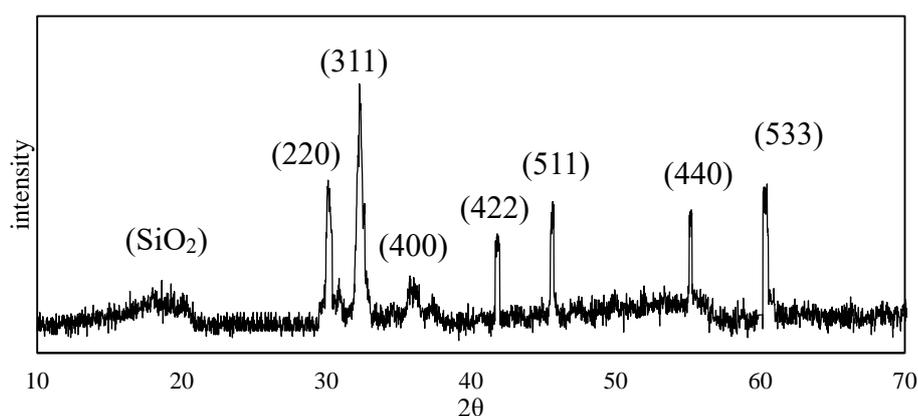


圖 4-63 MNP-DMAP(1/16) XRD 圖

#### 4.7.5 傅立葉轉換紅外線光譜

本節將觸媒與乾燥過的 KBr 混合後，進行壓錠，藉由紅外線光譜儀可以分析觸媒表面上接枝的官能基，其  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  奈米金屬之結果如圖 4-64 所示，MNP-DMAP(1/16)之結果如圖 4-65 所示。

文獻<sup>[13][25][26][27][28]</sup>中指出， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  奈米金屬粒子之 Fe-O 的特徵峰出現在  $450\text{cm}^{-1}$  至  $600\text{cm}^{-1}$  之間，故圖 4-64 中出現在  $565\text{cm}^{-1}$  之特徵峰推測為 Fe-O，且金屬外部將包裹一薄水層，其 OH 鍵的訊號會出現  $3200\text{cm}^{-1}$  至  $3600\text{cm}^{-1}$  之間，故圖 4-64 中  $3439\text{cm}^{-1}$  之特徵峰可推測為水層的 OH 基訊號峰。

如圖 4-65 中所示，且 MNP-DMAP(1/16)中存有奈米金屬， $563\text{cm}^{-1}$  為 Fe-O 的訊號，外層是包覆了矽殼及水層，故 Si-O-Si 出現  $1092\text{cm}^{-1}$ ，以及水層之 OH 基特徵峰則是出現在  $3400\text{cm}^{-1}$ ，C-C 鍵，C-O 鍵  $1000\text{cm}^{-1}$  至  $1400\text{cm}^{-1}$  可被觀察到，C-H 鍵的特徵峰則在  $2928\text{cm}^{-1}$  出現。

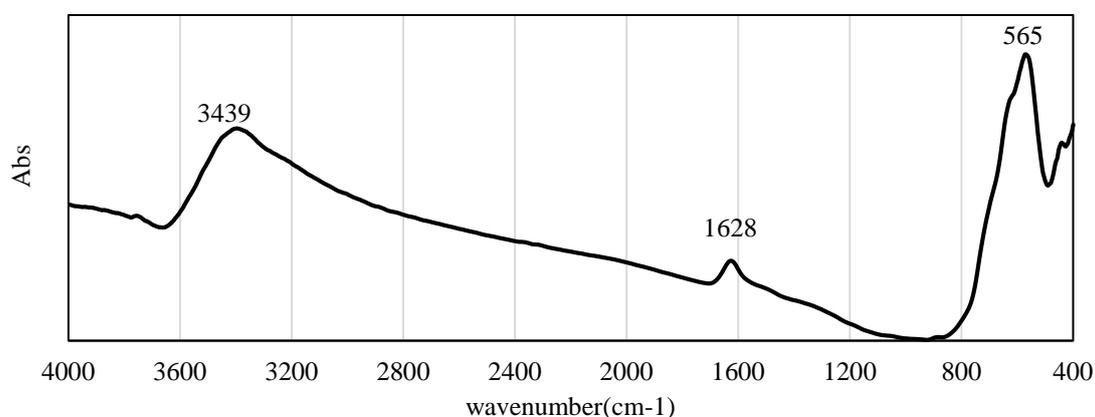


圖 4-64  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  奈米金屬外線光譜圖

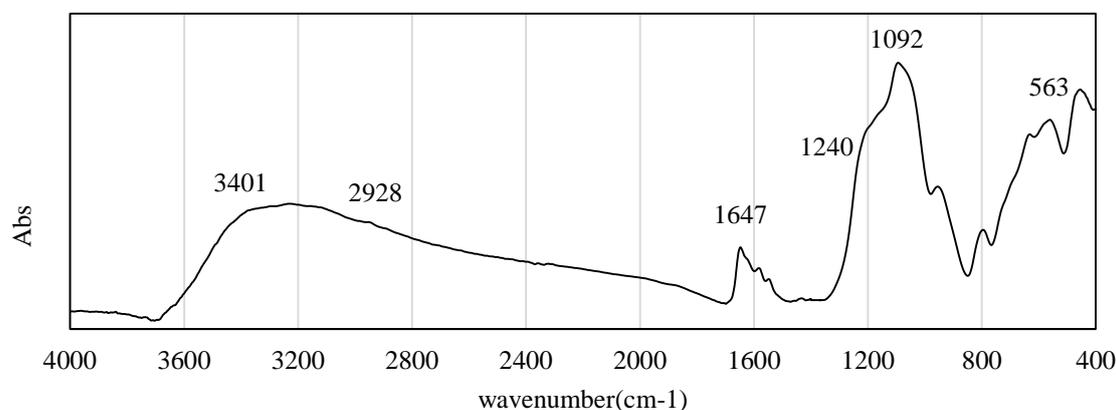


圖 4-65 MNP-DMAP(1/16)紅外線光譜圖

#### 4.7.6 震動樣品磁力計(VSM)之分析

包覆  $\text{SiO}_2$  之中的鐵氧性奈米粒子粒徑非常小，一般分佈在  $5\sim 100\text{nm}$ ，由於小尺寸效應和表面效應而使得它具有常規晶粒所不具備的磁特性，本實驗在探討未有磁性的狀況下給予外加磁場，但外加磁場去除後，鐵磁性物質的磁性不會馬上消除，仍保有磁性的磁滯現象。

由圖 4-66 可看出，各不同 TEOS 量所製備的 MNP-DMAP 觸媒都表現出良好的超順磁性，其中最高之曲線為未包覆  $\text{SiO}_2$  的純  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  奈米粒子，隨著 TEOS 量增加造成磁滯曲線下降，可推測為隨著  $\text{SiO}_2$  的添加量增加，讓外層矽殼厚度增厚，亦可能是單位觸媒克重的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  奈米金屬包覆量減少，而有所影響磁力及磁滯曲線的高度。

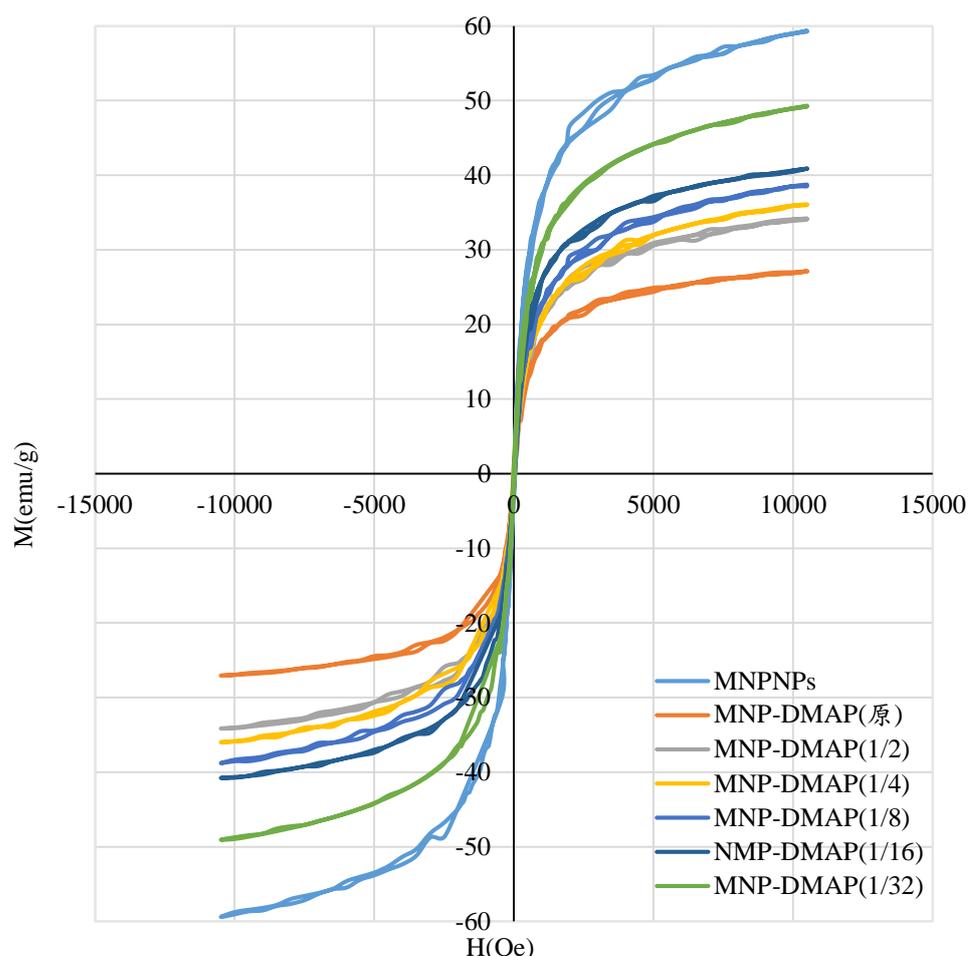


圖 4-66 不同 TEOS 倍數 MNP-DMAP 之磁滯曲線

#### 4.7.7 表面積與孔洞測定儀(BET)之分析

本節使用比表面積及孔徑分析儀(BET)來對觸媒進行分析可得到觸媒之表面積及孔洞大小，其結果如表 4-28、圖 4-67 至圖 4-70 所示：

表 4-30 為 BET 由公式計算出的粒徑大小，與表 4-25 SEM 測量之粒徑比較後可發現，在 TEOS 倍數為 1/4 及 TEOS 倍數為 1/16 時，由 BET 計算公式得出之粒徑均小於 SEM 所觀察到的粒徑大小，推測應是 BET 計算公式時，透過粒子之比表面積以換算出具有相同表面積之表面光滑顆粒均一的粒子粒徑。

圖 4-67 及圖 4-69 中可看出吸附曲線對應在先前的 3.14.1 節中提及的圖 3-13，可發現其吸附曲線符合 Type III 等溫吸附曲線，且透過 3.14.1 節中的圖 3-14，可看出其吸附曲線沒有產生趨於平緩之水平直線，推測應是粒子之間的相互堆積，而在粒子間形成狹縫形的孔洞所造成的遲滯曲線，因為其觸媒製備的過程中並無任一步驟中會使觸媒表面出現孔洞，其結果亦可從圖 4-68 及圖 4-70 中看出其孔洞大小是粒子之間的堆積造成狹縫而出現的孔徑分布。

表 4-30 BET 分析結果

觸媒種類	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Nanoparticle Size (Å)
MNP-DMAP(1/4)	80.8934	0.163263	725.877
MNP-DMAP(1/16)	142.4048	0.286781	465.581

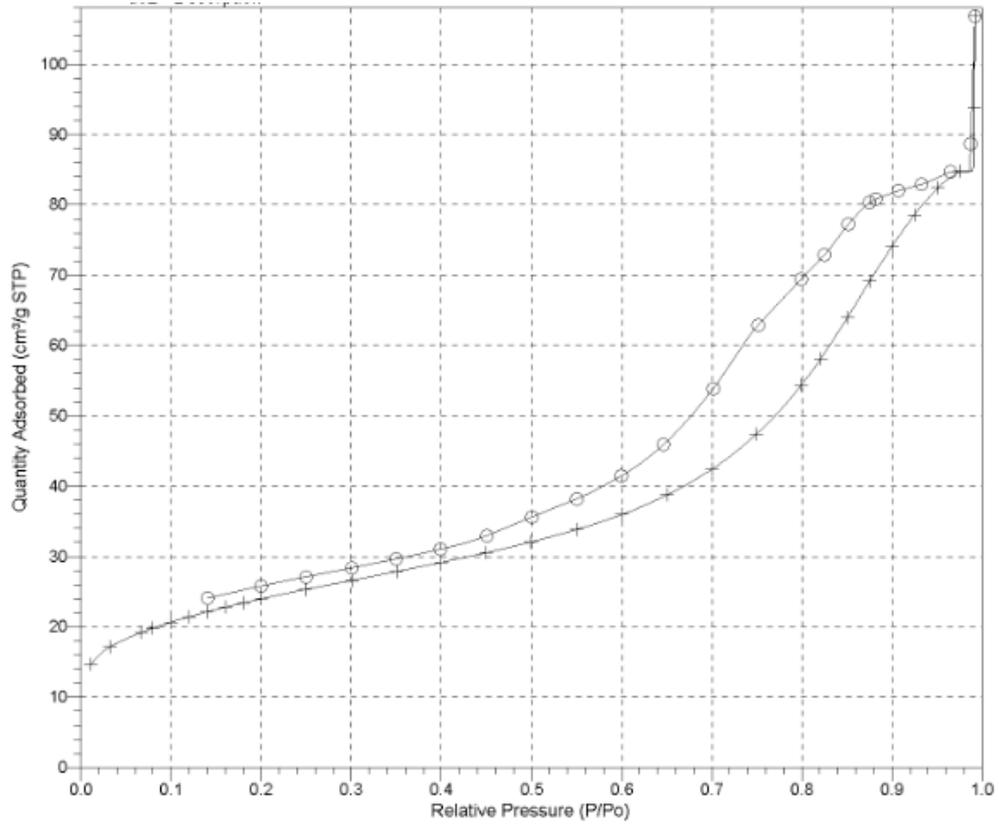


圖 4- 67 MNP-DMAP(1/4)吸脫附平衡曲線圖

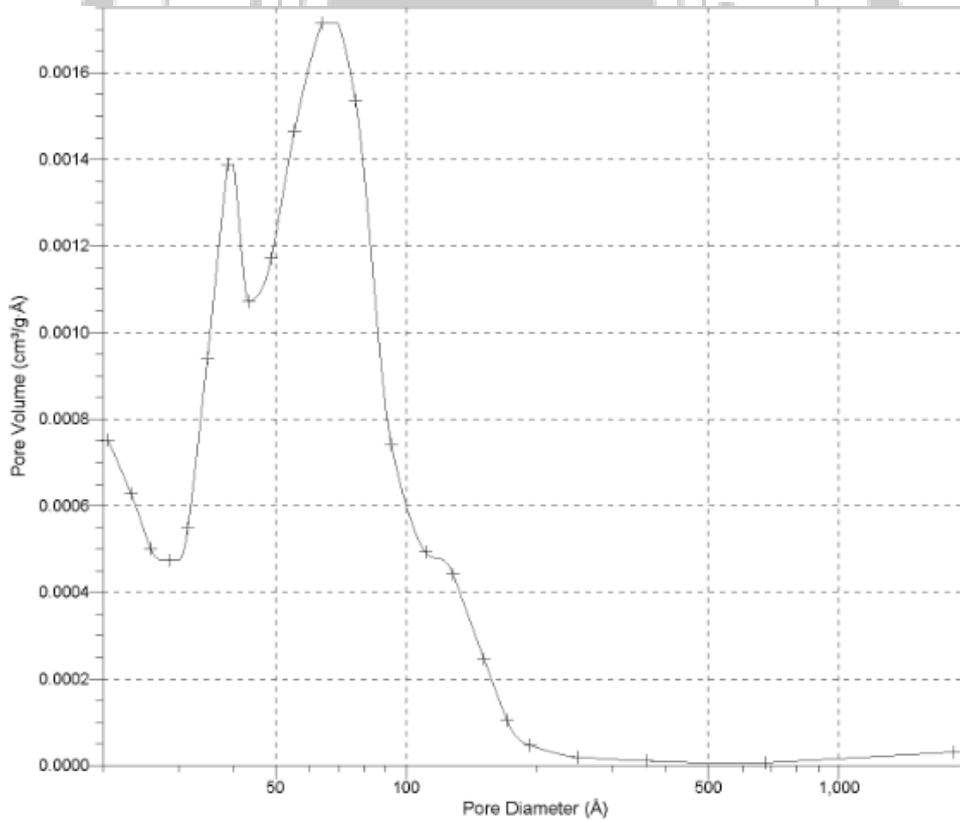


圖 4- 68 MNP-DMAP(1/4)孔洞分布圖

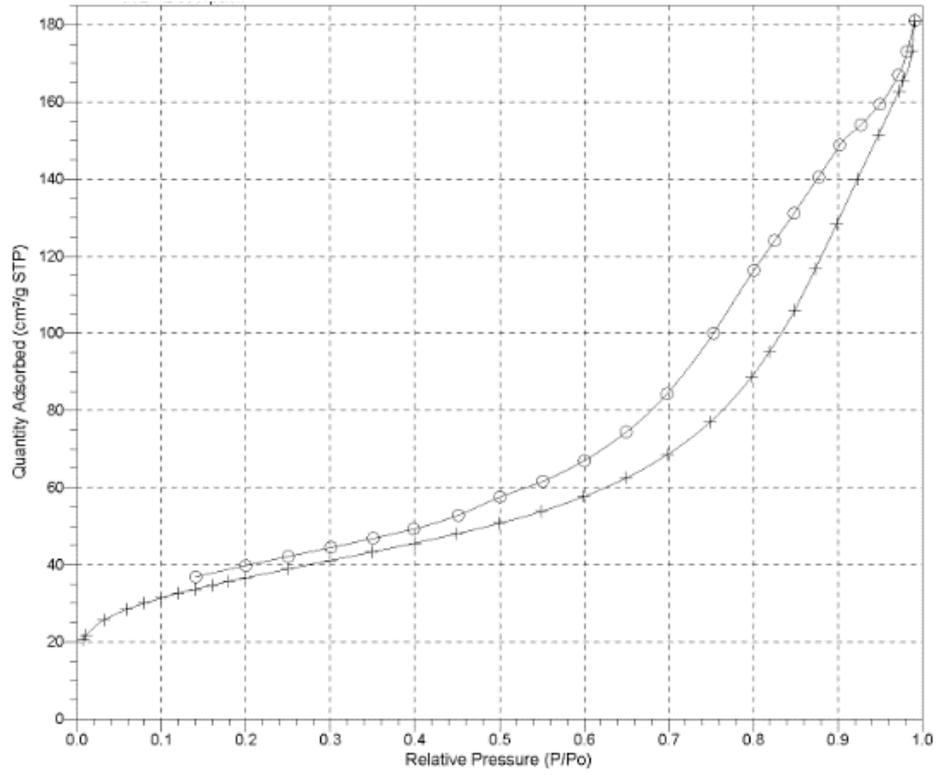


圖 4-69 MNP-DMAP(1/16)吸脫附平衡曲線圖

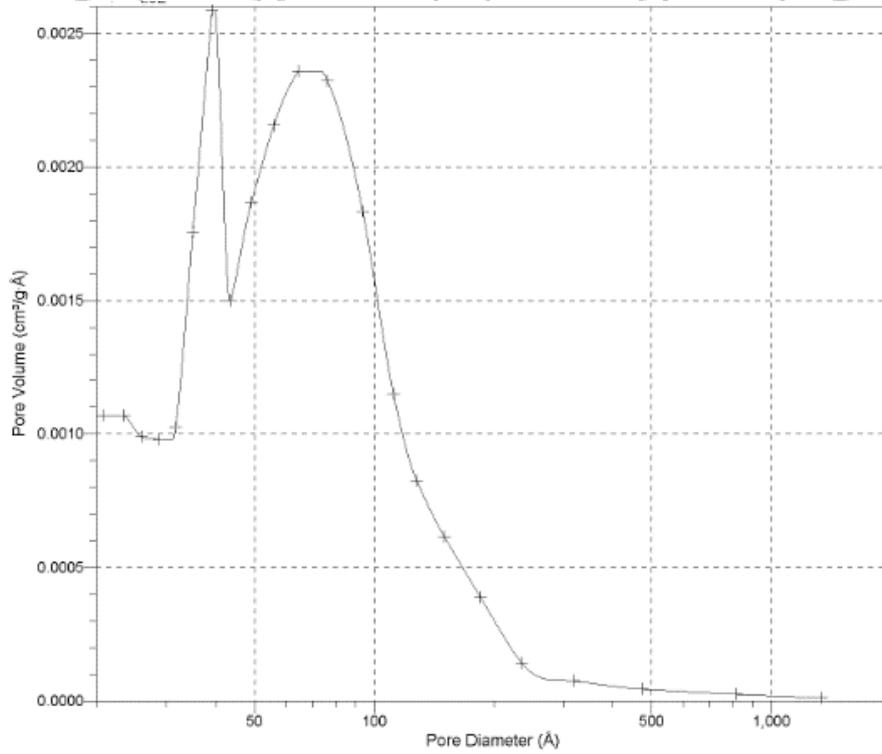


圖 4-70 MNP-DMAP(1/16)孔洞分布圖

#### 4.7.8 感應耦合電漿原子發射光譜分析儀 (ICP-AES)

$P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒透過感應耦合電漿原子發射光譜儀分析來測得觸媒中的 Al 及 P 的重量百分比，如表 4-31 所示。

觸媒中的 Al/P 的莫耳數比值等於 1.49，與製作觸媒時  $Al_2O_3 : P_2O_5$  使用莫耳數比的條件(Al/P 比值=1.39)大致相符，些許誤差應是混合時不均勻的分散造成，由於 ICP-AES 無法測定 C、N、O 之元素，故並無法以此方式測得 MNP-DMAP 的 N 含量與其他金屬之重量百分比。

表 4-31  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒金屬重量百分比

觸媒	Al(wt%)	P(wt%)	Al/P 莫耳數比值
$P_2O_5/Al_2O_3$ (Showa)	21.04	16.16	1.49

## 第五章結果與建議

### 結論

本論文是利用兩種觸媒，MNP-DMAP 及  $P_2O_5/Al_2O_3$  催化 2,6-DMP 及聚苯醚之醃化反應，兩種觸媒皆為簡單、無須特殊的保存條件、且為綠色環保的異相觸媒，其中醃化反應包含了 2,6-DMP 與甲基丙烯酸酐及 MX-90(PPE-2OH)與甲基丙烯酸酐這兩種相似的反應，雖然均相觸媒 4-DMAP 可以用於溫度較低、更溫和的反應條件，但 MNP-DMAP(1/16)已成功地將 4-DMAP 官能基接上 MNP@SiO<sub>2</sub> 的表面上，改善了均相觸媒難以回收再使用的缺點。

### 第一部分 2,6-DMP 之醃化反應

1. 使用 MNP-DMAP(1/16)觸媒，當添加量為 0.2g，反應時間為 4 小時，反應溫度 80°C 時，2,6-DMP 轉化率為 95.1%，2,6-xylyl methacrylate 產率為 93%。當觸媒量為 0.0582g，反應時間為 16 小時，反應溫度 80°C 時，2,6-DMP 轉化率為 90.24%，2,6-xylyl methacrylate 產率為 89.33%。前者之條件較後者有更高的 2,6-DMP 轉化率及 2,6-xylyl methacrylate 產率，顯見觸媒之增加可大幅減少反應所需的時間。
2. 於觸媒回收再反應性實驗中，反應溫度 80°C，反應時間為 4 小時，使用 MNP-DMAP(1/4) 新鮮觸媒，2,6-DMP 轉化率為 59.1%(回收：54.6%)，2,6-xylyl methacrylate 產率為 58.7%(回收：52.7%)；使用  $P_2O_5/Al_2O_3$  新鮮觸媒，2,6-DMP 轉化率為 46.6%(回收：42.8%)，2,6-xylyl methacrylate 產率為 51.56%(回收：41.22%)。
3. 減少 TEOS 的使用量可減少 SiO<sub>2</sub> 殼層厚度，增加表面積使觸媒表面可接上官能基的量增加，但 TEOS 的倍數為 1/8，1/16 及 1/32 時的轉化率分別為 62%、63.8%及 66.3%，轉化率並無太大差異，推測應是觸媒表面積雖然縮小，但接枝上去的活性物質並無增加(EDS 氮元素比(1/16)=6.29%及氮元素比

(1/32)=5.65%可知)，因此轉化率並無大程度的提升。

4. 使用  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒，當觸媒添加量為 0.1083g，反應時間為 12 小時，反應溫度  $80^\circ C$  時，2,6-DMP 轉化率為 66.4%，2,6-xylyl methacrylate 產率為 66.94%。當使用 0.2014g 觸媒，可將反應時間縮減為 4 小時，亦可達到近似的 2,6-DMP 轉化率(68.1%)及 2,6-xylyl methacrylate 產率(62.4%)。
5. 反應中使用了兩種不同廠商的  $Al_2O_3$  載體，Showa 的  $Al_2O_3$  載體並無特殊的酸鹼性，而 Acros 的  $Al_2O_3$  載體則為帶有弱酸性，有酸性之支撐的觸媒有較佳的催化性能。
6. 相同觸媒添加量(0.1g)、反應時間為 4 小時，反應溫度為  $80^\circ C$ ，MNP-DMAP 觸媒的反應效果優於  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒，MNP-DMAP 觸媒的 2,6-DMP 轉化率為 84.74%，2,6-xylyl methacrylate 產率為 81.91%， $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒的 2,6-DMP 轉化率為 66.4%，2,6-xylyl methacrylate 產率為 66.94%。
7. 三種觸媒催化之醃化反應皆為二級反應，MNP-DMAP(1/16)催化反應的活化能為 38(kJ/mole)， $P_2O_5/Al_2O_3$  催化之反應的活化能為 40 (kJ/mole)，均相觸媒 4-DMAP 催化之反應的活化能 34(kJ/mole)。
8. 透過 2,6-二甲基苯酚的醃化反應結果，我們進行測試各觸媒在醃化反應的反應效果並對其結果做出合理的解釋。

## 第二部分 MX-90(PPE-2OH)醃化反應

1. 使用 MNP-DMAP(1/16)觸媒，觸媒添加量為 0.05g，反應時間為 24 小時，反應溫度  $100^\circ C$  時，MX-90 轉化率為 100%。使用  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒，觸媒添加量為 0.1g，反應時間為 8 小時，反應溫度  $80^\circ C$  時，MX-90 轉化率為 100%。
2. 兩種異相觸媒催化之醃化反應皆為二級反應，MNP-DMAP(1/16)催化反應之活化能為 51.4(kJ/mole)， $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒催化反應的活化能為 41.5 (kJ/mole)。
3. 相較於  $P_2O_5/Al_2O_3$  觸媒在反應溫度  $80^\circ C$  及反應時間 8 小時，即可將末端的 OH

基完全反應的優異表現，MNP-DMAP 需要更高的反應溫度及更長的反應時間，推測原因應是在 MNP-DMAP 觸媒中需使用到三乙胺作為抓住副產物甲基丙烯酸之縛酸劑及促使反應溶液偏鹼的濃度較低所致。

4. 在聚苯醯醯化反應中，聚苯醯之 OH 基與甲基丙烯酸酐之配置莫耳比為 1:1，而三乙胺的添加量又與甲基丙烯酸酐的莫耳數相關，相較於以聚苯醯之單體 2,6-DMP(分子量=122.16 g/mole)作為反應物之醯化反應，聚苯醯的分子量 ( $M_n=2300$ g/mole)遠大於 2,6-DMP(122.16 g/mole)，相同的反應物克重及觸媒克重下，2,6-DMP 的溶液所添加的三乙胺莫耳數多於聚苯醯的溶液，此結果造成聚苯醯之溶液鹼性遠小於 2,6-DMP，故在聚苯醯之醯化反應過程中添加過少的三乙胺導致溶液的鹼性強度不夠，較難推動反應向右進行。
5. 由於均相觸媒 4-DMAP 在有機化學中被視為鹼性或鹼性催化劑，其鹼性來源為 4-DMAP 中的二甲氨基有給電子效應，強烈的增加了吡啶環上的電子密度，使吡啶環氮原子的鹼性和親核性增強，透過均相至異相的固定化 (Immobilized)過程中，可將 MNP-DMAP 觸媒視為鹼性觸媒。
6. 相同觸媒克數下，MNP-DMAP 無法與 4-DMAP 表現出相同的鹼性強度，故使用 MNP-DMAP 的反應過程中需透過添加三乙胺來調節溶液的酸鹼性，且由圖 2-5 之 MNP-DMAP 觸媒的反應機構中可看出，優先被活性點捕捉的酸酐會被 OH 基攻擊，藉此產生副產物酸，利用三乙胺作為縛酸劑避免酸性的甲基丙烯酸接上鹼性的活性點，導致酸鹼中和而造成 MNP-DMAP 觸媒失活。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 觸媒則無需增添加三乙胺即可進行反應。
7. 在 FTIR 光譜中，由於 C-H 鍵、C-O 鍵的訊號為聚苯醯本身即有的特徵峰，又 C=C 鍵本身又與 C-H 鍵及 C-O 鍵的訊號峰相近而不易觀察，故以波長為 3400cm<sup>-1</sup> 至 3600cm<sup>-1</sup> 的 OH 基的特徵峰作為判斷反應效果的依據，原先寬且高的寬峰逐漸減小甚至與基線平行，用以判斷反應是否完全。
8. 精確的轉化率判斷係透過 NMR 的分析，透過 NMR 即可判斷出定性的結構，以及定量的轉化率，較 IR 的定性分析能夠更精確量化高分子的轉化率。

## 建議

1. 由於反應器的體積限制，本反應使用了 20 ml 的甲苯作為反應溶劑，若將加入反應器的溶劑體積減少，使各反應物的濃度提升，反應結果會有顯著的提升。
2. 製備觸媒時是以改變 TEOS 的量作為變因，並無探討增加活性物質對觸媒製作的影響，故可於第五步驟製備時，嘗試添加更多的活性物質以確保觸媒表面可接上的環氧基被活性物質接滿，且氮含量的多寡會影響反應效果，將有機會將產率、轉化率提升。
3. 由於含鐵磁性之二甲氨基吡啶(MNP-DMAP)觸媒製備時，作為被磁鐵吸引對象之磁性來源是一種便利的分離方式，但其實  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  並未參與反應，主要方式為  $\text{SiO}_2$  的表面 OH 基進行化學接枝，亦可嘗試使用以  $\text{SiO}_2$  做為載體，進行活性物質的表面接枝處理。
4. 由於 MNP-DMAP 觸媒本身為鹼性，故溶劑中需添加三乙胺作為縛酸劑，以便抓住副產物的甲基丙烯酸，控制溶液的 pH 值，避免觸媒的鹼性活性點上接之過多的酸，導致反應效果下降甚至是停滯，三乙胺的添加量須和甲基丙烯酸酐等莫耳當量或者是多於甲基丙烯酸酐莫耳數，但增添三乙胺的此因素對於  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  觸媒來說是無意義甚至是無效果，即反應溶液中不須添加三乙胺也不會影響反應向右進行。
5.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  載體的酸鹼性對反應效果的測試中，發現了呈現弱酸性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  觸媒載體有較高的 2,6-DMP 的轉化率(52.28%)及 2,6-xyllyl methacrylate 產物產率(51.56%)，故得出了含有弱酸性之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  載體有助於反應的提升，可嘗試使用酸性處理過之  $\text{Al}_2\text{O}_3$  載體與  $\text{P}_2\text{O}_5$  水溶液混合製作的含浸法  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  觸媒。
6. 利用甲醇進行沉澱出高分子的過程中，使用的助沉澱液是純甲醇，由於聚苯醚本身有難溶於水甚至不溶於水的特性，進行實驗修正時，可將純甲醇助沉澱液修正為甲醇與水的特定比例水溶液，好減少純甲醇的使用量及浪費。

7. 本研究已合成出官能基化的含烯丙基之聚苯醚，其產物將可透過後續交聯固化劑，將聚苯醚末端的 C=C 鍵打開與其他可交聯的高分子或是與本身官能基化的聚苯醚進行交聯，從熱塑性塑膠轉變為具有性能更好的熱固性塑膠，進而提升高分子的耐熱性、硬度，並保有聚苯醚本身的高玻璃轉移溫度，及優異的電氣特性。



## 第六章 參考文獻

- [1] Christophe Boldron, Guillem Aromí, Ger Challa, Patrick Gameza and Jan Reedijk, Selective oxidative para C-C dimerization of 2,6-dimethylphenol, *Chem. Commun.*, 2005, (46): p.5808-5810
- [2] Yibo Huang and Wei Zhang, Magnetic nanoparticle-supported organocatalysis, *Green Process Synth.*, 2013, (2): p. 603-609.
- [3] Vivek Polshettiwar, Rafael Luque, Aziz Fihri, Haibo Zhu, Mohamed Bouhrara, and Jean-Marie Basset, Magnetically Recoverable Nanocatalysts, *Chem. Rev.* 2011, (111): p.3036–3075.
- [4] 陳燕華, 神奇的奈米磁鐵礦. *科學發展*, 2013. 482 期: p. 18.
- [5] 曾昱智, "磁性氧化鐵奈米顆粒固定化纖維水解酵素及纖維水解應用研究", 東海大學環境科學與工程研究所碩士論文, (2013).
- [6] 游哲偉, "核殼式 PtSn 觸媒催化正丁烷脫氫反應之研究", 東海大學化學工程與材料工程研究所碩士論文, (2018).
- [7] 楊正妮, "載體對於支撐型金屬茂觸媒催化丙烯聚合之研究", 東海大學化學工程學系研究所碩士論文, (2008).
- [8] Kiran Y Paranjpe, Alpha, Beta and Gamma Alumina as a catalyst -A Review. *The Pharma Innovation*, 2017.6(11): p.236-238.
- [9] Charles Friedel, and James Mason Crafts. A New General Synthetical Method of Producing Hydrocarbons, *J. Chem. Soc.* 1877, 32: p.725-791.
- [10] Bernhard Neises, and Wolfgang Steglich, Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1978, 17(7): p.522–524.
- [11] Ciarán Ó Dálaigh, Serena A. Corr, Yurii Gun'ko, and Stephen J. Connon, A magnetic-nanoparticle-supported 4-N, N-dialkylaminopyridine catalyst: excellent

reactivity combined with facile catalyst recovery and recyclability. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2007. 46(23): p. 4329-32.

- [12] Ali Khalafi-Nezhad, Maryam Nourisefata and Farhad Panahi, l-Proline-modified magnetic nanoparticles (LPMNP): a novel magnetically separable organocatalyst. *RSC Advances*, 2014. 4(43):p. 22497-22500.
- [13] Farhad Panahi, Soheila Khajeh Dangolani, and Ali Khalafi-Nezhad, Synthesis of a Novel Magnetic Reusable Organocatalyst Based on 4-Dialkylaminopyridines for Acyl Transformations. *Chemistry Select*, 2016. 1(13): p. 3541-3547.
- [14] Soheila Khajeh Dangolani, Farhad Panahi, Maryam Nourisefata and Ali Khalafi-Nezhad, 4-Dialkylaminopyridine modified magnetic nanoparticles: as an efficient nano-organocatalyst for one-pot synthesis of 2-amino-4H-chromene-3-carbonitrile derivatives in water. *RSC Advances*, 2016. 6(95): p. 92316-92324.
- [15] Amin Zarei, Abdol R. Hajipour, and Leila Khazdooz, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Acetylation of Alcohols, Phenols, Thiols, and Amines Under Solvent-Free Conditions. *Synthetic Communications*, 2011. 41(12): p. 1772-1785.
- [16] A.S. Hay, Poly(phenylene oxide)s and poly(arylene ether)s derived from 2,6-diarylphenols, *Prog. Polym. Sci.*, 1999(24): p.45-80.
- [17] Hann-Jang Hwang, Su-Wen Hsu, and Chun-Shan Wang, Low dielectric and flame-retardant properties of thermosetting redistributed poly(phenylene oxide). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2009. 15(1): p. 54-59.
- [18] Yaoxian Wang, Shujun Cheng, Wei Li, Cui Huang, Fan Li, and Jianjun Shi, Synthesis and Properties of Thermosetting Modified Polyphenylene Ether. *Polymer Bulletin*, 2007. 59(3): p. 391-402.
- [19] Toshiaki Fukuhara, Yuji Shibasaki, Shinji Ando, and Mitsuru Ueda, Synthesis of thermosetting poly(phenylene ether) containing allyl groups. *Polymer*, 2004.

45(3): p. 843-847.

- [20] Ying Wang, Eric J. Goethals, and Filip E. Du Prez, Association Behavior between End-Functionalized Block Copolymers PEO-PPO-PEO and Poly(acrylic acid), 2004. *Macromol. Chem. Phys.*, 205: p. 1774-1791.
- [21] Yijian Wu, Lei Gui, Huan Wang, Baoqing Shentu, and Zhixue Weng, Synthesis and Characterization of  $\alpha,\omega$ -bis(2,6-dimethylphenol)-poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Oligomers in Water and the End-Group Modification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013. 52(49): p. 17351-17359.
- [22] Edward N. Peters, Poly(phenylene ether) Based Amphiphilic Block Copolymers. *Polymers (Basel)*, 2017, 9(9):433.
- [23] Hann-Jang Hwang, Su-Wen Hsu and Chun-Shan Wang, Low Dielectric Thermoset from Redistributed Poly(phenylene oxide), *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2008. 45: p.1047–1054.
- [24] H. El Ghandoor, H. M. Zidan, Mostafa M.H. Khalil, and M. I. M. Ismail, Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Nanoparticles. *International Journal of electrochemical science*, 2012. 7: p.5734-5745.
- [25] Song Yang, Tian Zeng, Yaling Li, Jun Liu, Qian Chen, Ji Zhou, Yong Ye, and Bin Tang, Preparation of Graphene Oxide Decorated  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  Nanocomposites with Superior Adsorption Capacity and SERS Detection for Organic Dyes. *Journal of Nanomaterials*, 2015: p. 1-8.
- [26] Adriana Bava, Francesca Cappellini, Elisa Pedretti, Federica Rossi, Enrico Caruso, Elena Vismara, Maurizio Chiriva-Internati, Giovanni Bernardini, and Rosalba Gornati, Heparin and carboxymethylchitosan metal nanoparticles: an evaluation of their cytotoxicity. *Biomed Res Int*, 2013. Article ID 314091: p. 1-10.
- [27] Ali Hossein Rezayana, Majid Mousavia, Somayyeh Kheirjoub, Ghasem

Amoabedinc, Mehdi Shafiee Ardestanid, and JavadMohammadnejada,  
Monodisperse magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles modified with water soluble  
polymers for the diagnosis of breast cancer by MRI method. Journal of  
Magnetism and Magnetic Materials, 2016. 420: p. 210-217.

- [28] M.S. Raghua, K. Yogesh Kumar, M.K. Prashanthc, B.P. Prasanna, Raj Vinuthd,  
and C.B. Pradeep Kumar, Adsorption and antimicrobial studies of chemically  
bonded magnetic graphene oxide- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocomposite for water purification.  
Journal of Water Process Engineering, 2017. 17: p. 22-31.

