

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

計畫名稱

膾基三乙酸鈉與 α -甲基苯乙烯聚合反應之研究

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：CNAC-91-14

執行期間：91年1月1日至91年12月31日

計畫主持人：林彰泰

共同主持人：

計畫參與人員：劉孟春

執行單位：醫藥化學系

中華民國 92 年 2 月 20 日

嘉南藥理學院專題研究計畫成果報告

睛 基三乙酸鈉與 α -甲基苯乙烯聚合反應之研究

計畫類別: 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號: CNAC-91-14

執行期間: 91年1月1日至91年12月31日

計畫主持人: 林彰泰

執行單位: 醫藥化學系

摘要

睛 基三乙酸鈉 (trisodium nitrilotriacetate) 可與金屬離子整合，形成穩定的錯合物，並增強金屬離子催化活性，乃成效顯著之均勻系觸媒，但易殘留於生物中而有污染品質之虞。為改善均勻觸媒之缺點，本實驗利用 NTA 與 α -甲基苯乙烯在 60°C 氮氣條件下以鈾離子為起始劑進行聚合反應，形成具螯合基之不均勻系觸媒，其可與金屬離子強力結合，避免離子流失，同時具反應催化活性，產物的分離純化簡單與觸媒易回收之優點。並藉 FTIR, NMR 儀器測定其化學結構，導續可能之聚合反應機構。

關鍵字: **睛** 基三乙酸鈉, α -甲基苯乙烯, 鈾離子, 微結構,

一.前言

睛基三乙酸鈉(trisodium nitrilotriacetate) $\text{Na}_3\text{-N}(\text{CH}_2\text{COO})_3$,亦稱氨三酸鈉。從氨及氯乙酸或氰化鉀和甲醛作用所得的白色晶體粉末，於 247°C 分解。主要用途如下(1)硬水軟化劑-可生成鹼土金屬或過渡金屬水溶性的穩定螯合(2)作為界面活性劑的添加劑(3)水溶性二鈉鹽(Na_2NTA)當做螯合滴定之試劑使用(4)作輻射能污染去除劑[1]。

NTA 可與金屬離子螯合[2,3]生成效果顯著之觸媒；觸媒可分均勻系及非均勻系兩種[4,5]，所謂均勻系觸媒是指觸媒和反應物同相，且沒有相界面存在，但有以下缺點(1)不易與反應物分離，造成殘留而影響品質(2)觸媒的再回收利用困難(3)空氣、水分或其它化合物也可能造成觸媒的毒化(4)對反應器亦會造成腐蝕。而非均勻系是指相界面存在以使觸媒和反應物分隔，有時會協助生成均相反應所需的自由基，進行一連串均相鏈鎖反應。NTA 屬均勻系之觸媒，雖具有和金屬離子螯合形成穩定錯合物之優點，不過易殘留於生成物中而有污染品質之虞。[6-28]

為改善此缺點，本實驗用

基三乙酸鈉(NTA)固定於聚 α -甲基苯乙烯高分子化合物上，形成具螯合基之不均勻系觸媒，同時具反應催化活性，產物的分離純化簡單且觸媒有易回收之優點。藉 FTIR、NMR 儀器測定其結構，推導

可能之反應機構。

本實驗室曾研究過 EDTA 與甲基丙烯酸甲酯[29]，NTA 與甲基丙烯酸甲酯[30]及 EDTA 與 α -甲基苯乙烯聚合反應，在此將做一比較。

二.實驗部分

1.試藥

(1) α -甲基苯乙烯

(α -Methylstyrene)

以亞硫酸鈉飽和水溶液、去離子水、5%氫氧化鈉水溶液之順序連續清洗三次再加入氯化鈣，放置隔夜吸收其水分，最後在精製氮氣下，溫度 45°C ，壓力 80 毫米汞柱，進行減壓蒸餾。

(2) **睛**基三乙酸鈉(trisodium nitrilotriacetate，簡稱 NTA) $\text{Na}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COO})_3$

(3)丙酮(Acetone)($\text{CH}_3)_2\text{CO}$

(4)四甲基矽烷

(Tetramethylsilane，簡稱 TMS) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$

(5)氫氧化鈉(Sodium hydroxide) NaOH

(6)硫酸鈾(Ceric sulfate) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

(7)去離子水：經二次離子交換之逆滲透水

二. 實驗步驟

(1)裝置

合成高分子擔體裝置，包括一個 1000mL 的四頸樹脂反應器與磁式控溫攪拌槽，反應器中間頸插入蛇型冷凝管，溫度計與插梢。

(2)高分子化合物的合成

將 1000mL 的四頸樹脂反應器置於磁式控溫攪拌槽內,聚合反應溫度為 60°C

A. 將 5 克 NTA 溶於 500mL 的去離子水,並倒入反應器內,攪拌速度 300rpm

B.把精製過的氮氣通入反應器內約 30 分鐘,以驅除水溶液中及反應器內的氧氣。

C.取 0.1 莫耳的 α -甲基苯乙烯單體,並倒入反應器內充分混合均勻。

D. 稱取 1 克硫酸鈾起始劑加入反應器,進行聚合反應。

(3)高分子化合物之純化

過濾反應生成的聚合物,置於濾紙筒內,並裝於 soxhlet 萃取裝置中,以大量去離子水萃取 48 小時,充分去除未反應的單體,起始劑及 NTA。再將萃餘物,繼以丙酮溶解,過濾除去不溶的 NTA。將濾液濃縮後置於真空烘箱內乾燥,以去除殘留於顆粒內的單體及水分。

(4)分析與鑑定

A. 紫外-可見光光譜 (UV-Vis)分析(HITACHI V-3200 spectrophotometer) 取濾液測試其 UV 光譜,檢測是否去除未反應的 NTA 及 Ce^{4+} 離子單體。

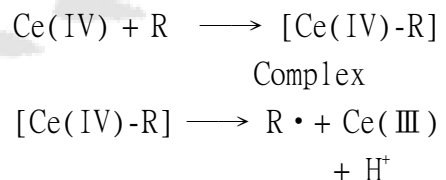
B.紅外線光譜(IR)分析 (PERKIN ELMER System 2000)將聚合物與 KBr 打錠,測其 IR 光譜。

三. 結果與討論

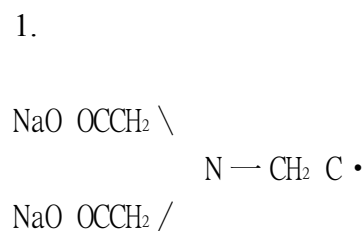
本研究所合成的螯合型高分子擔體 α -甲基苯乙烯接枝

精基三乙酸鈉聚合物,其中 NTA 提供高分子擔體之螯合基,爲了判斷 NTA 是否接枝於高分子擔體,本實驗以少量 α -甲基苯乙烯和精基三乙酸鈉反應,以獲得 NTA 比例較多的高分子擔體,期能突顯 NTA 在紅外線光譜(IR)分析上的特性吸收峰,並探討可能的反應機構。

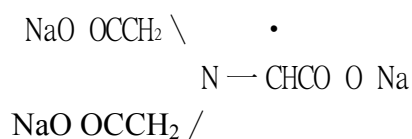
此氧化還原聚合反應的反應機構預測如下⁶⁻¹⁰:



R 和 $R \cdot$ 爲起始劑與起始劑自由基,此自由基再與 α -甲基苯乙烯聚合,可能的自由基型態如下



2.



紅外線光譜分析

NTA-g-聚 α -甲基苯乙烯之紅外線光譜與NTA之紅外線光譜比較發現NTA-g-聚 α -甲基苯乙烯之紅外線光譜中有新吸收峰出現。再與聚 α -甲基苯乙烯之紅外線光譜比較,發現新吸收1650, 1570 cm^{-1} 和1000-650 cm^{-1} 為聚 α -甲基苯乙烯之苯環吸收峰,720和670 cm^{-1} 為聚 α -甲基苯乙烯之單取代苯環吸收峰,由此可證明 α -甲基苯乙烯接枝於NTA生成接枝型的高分子聚合物。

四.結論

由NMR與紅外線光譜分析結果,吾人知利用還原型銻離子起始劑可聚合生成接枝型NTA-g- α -甲基苯乙烯聚合物。

五.誌謝

本研究承蒙校長王昭雄教授與技術合作處(計劃CNAC-91-14)鼓勵支持,本實驗得以順利完成,在此特表謝意。

六.文獻

- 1.林敬二等,化學大辭典,高立圖書,台北,pp. 1983.
2. R. H. Nuttall and D. M. Stalker, Talanta, 24, 355, (1977).
3. J. N. Gillis and R. E. Sievers, Anal. Chem., 57, 1572 (1985).
4. D. Satterfield, 非均勻系催化原理與應用,復漢書局,台南,pp.7,1988.
5. Hsu.W.P., "Influence of Tacticity of Poly(methyl methacrylate) on the Compatibility with Poly(vinyl phenol)", J. Appl. Polym. Sci., vol.66, pp.1773-1780, 1997.
6. T. E. Furia, Food Technology, 18, 50 (1964).
7. D. G. Parkes, M. G. Caruso and J. E. Spradling III, Anal. Chem., 53, 2154 (1981).
8. L. R. Morris, R. A. Mock, C. A. Marshall and J. H. Howe, J. Am. Chem. Soc., 81, 377 (1959).
9. P. L. Nayak and S. Lenka, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C19(1), 83 (1980).
10. M. D. Fernandez, M. J. Fernandez and G. M. Guzman, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 27, 3439 (1989).
11. M. D. Fernandez, M. J. Fernandez and G. M. Guzman, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 27, 3161 (1989).
12. M. D. Fernandez and G. M. Guzman, J. Polym. Sci., Polym. Chem.

- Ed., 27, 3703 (1989).
13. M. D. Fernandez and G. M. Guzman, Eur. Polym. J., 26, 301 (1990).
 14. A. S. Sarac, C. Erbil and A. B. Soydan, J. Appl. Polym. Sci., 441, 877 (1992).
 15. W. C. Hsu, J. F. Kuo and C. Y. Chen., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 30, 2459 (1992).
 16. W. C. Hsu, J. F. Kuo and C. Y. Chen., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 31, 267 (1993).
 17. N. P. Padhi, J. Macromol. Sci. Chem. A17(9), 1507 (1982).
 18. S. Mohanty, B. Pradhan and M. C. Mahanta, Eur. Polym. J. 16, 451 (1980).
 19. S. S. Tripathy, S. Jena, M. P. Patnaik and B. C. Sinch, J. Macromol. Sci. Chem., A19(6), 827 (1983).
 20. S. S. Tripathy, S. Jena, M. P. Patnaik and B. C. Sinch, J. Macromol. Sci. Chem., A20(9), 895 (1983).
 21. T. Konishi, Y. Tamasi, M. Fujii, Y. Einaga and H. Yamakawa, Polym. J. 21, 329 (1989).
 22. A. R. Katritzky and D. E. Weiss, J. Chem. Soc. Perkin Trans., II, 27 (1975).
 23. A. D. H. Clague, J. A. M. Van Broekhoven and L. P. Blaauw, Macromolecules, 7, 348 (1974)
 24. J. C. Randall, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 13, 1975 (1975).
 25. D. T. Pegg, D. M. Doddrell and M. R. Bendall, J. Chem. Phys., 77, 2745 (1982).
 26. Z. Mitov and R. Velichkova, Eur. Polym. J. 29, 597 (1993).
 27. P. F. Barron, D. J. Hill, J. H. O'Donnell and P. W. O'Sullivan, Macromolecules 17, 1967 (1984).
 28. S. Aime, R. Gobetto, R. Nano and E. Santucci, Inorganica Chimica Acta 129, L23 (1987).
 29. Lin C.T., Liu M.C., "Study on Polymerization of Ethylenediaminetetraacetic Acid and Methyl Methacrylate", J. Appl. Polym. Sci., vol. 66, pp. 2311-2317, 1999
 30. 嘉南藥理科技大學報告 CNAC87-02