

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

子計畫三：即時定量複式 PCR 檢測樣本高分子載具開發

計畫類別：整合型計畫

計畫編號：NSC92-2218-E-002-047-

執行期間：92年11月01日至93年07月31日

執行單位：國立臺灣大學高分子科學與工程學研究所

計畫主持人：謝國煌

計畫參與人員：辜政脩 曾士恭

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 8 月 2 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

即時定量複式 PCR 系統開發(先期研究)-子計畫三:

即時定量複式 PCR 檢測樣本高分子載具開發

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 92-2218-E-002-047-

執行期間：2003 年 11 月 01 日至 2004 年 07 月 31 日

計畫主持人：謝國煌

共同主持人：

計畫參與人員：辜政脩

曾士恭

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立臺灣大學高分子科學與工程學研究所

中 華 民 國 93 年 07 月 31 日

即時定量複式 PCR 系統開發(先期研究)-子計畫三:

即時定量複式 PCR 檢測樣本高分子載具開發

Development of specimen polymer vehicle for a Real-Time PCR multiplexing machine

辜政脩^a、曾士恭^b、謝國煌^{a,*}

^a 國立台灣大學高分子科學與工程學研究所

^b 國立台灣大學化學工程學系暨研究所

Abstract

UV-curable polyurethane(PU)-acrylate are typically composed of reactive urethane-acrylate oligomers, reactive diluents, and photoinitiators. The reactive urethane-acrylate oligomers are prepared by reacting polyols with excess diisocyanates and end-capping with hydroxyalkyl acrylate or methacrylate.

The reactive diluents are acrylate monomers which are added to modify the properties and to reduce the viscosity of the UV-curable resin. The urethane acrylate ideally combine the high abrasion resistance, toughness, tear strength, and good low temperature properties of PU with the superior optical properties of polyacrylates.

UV-curable reactive urethane-acrylate oligomers for Multiplex Real Time PCR machine's specimen vehicle will be synthesized in this study. The compositions of the oligomer/diluent on the properties of the UV-curable urethane-acrylate will be investigated. Further analyses of film properties after exposure and the capabilities as a sample vehicle utilized on Multiplex Real Time PCR Machine will be investigated.

Keywords: UV-curable resin、oligomer、reactive diluents.

一、中文摘要

紫外光可硬化聚胺脂-壓克力主要典型的組成為以胺基甲酸脂(urethane)與壓克力系單體所合成出的寡聚物，反應稀釋單體及光起始劑。反應性的胺脂-壓克力寡聚物是由聚醇及過量的二異氰酸鹽的反應物再經由具有丙烯酸基(acrylate)或甲基丙烯酸酯基(methacrylate)的羥

烷(hydroxyalkyl)反應接在末端基。

反應稀釋單體為具有丙烯酸基的單體，是改變紫外線硬化樹脂的性質，及降低其黏度之目的。胺脂-壓克力寡聚物是理想地結合了聚胺酯的高抗磨耗，韌度，撕裂強度，在低溫的性質，及聚丙烯酸的優越光學性。

本計劃所針對於即時定量複式 PCR 檢測樣本載具之應用，合成的寡聚物是以胺基甲酸酯(urethane)與壓克力系(acrylate)單體所合成出，並探討紫外線硬化樹脂中寡聚物/稀釋用之單體的組成性質，更進一步分析其曝光硬化後基本性質，討論其應用於即時定量複式 PCR 檢測樣本載具上之可行性。

關鍵詞：紫外線硬化樹脂、寡聚物、反應性單體。

二、前言

在日常生活當中，到處都可以見到高分子的蹤影，無論是以塑膠、薄膜、塗料、纖維及油墨等等不同的方式存在於食衣住行的相關產品之中。近年來，由於高分子的科技大大的提升和改革，在許多的先進國家中，高分子的材料已經不是侷限在我們的日常用品當中，而是擴展到光、電、熱的科技應用及醫學、航空、軍事、宇宙的科技開發，所以對於尖端科技的產品，多少都會與高分子科技有直接或間接的關係。

通常人們對於高分子的印象在於重量輕、絕緣、不易腐蝕、易加工，因此常常被應用在被覆材料、絕緣材料、成型材料等方面的工業中。但是最近幾年，經由光、電、熱、壓力等外力對高分子材料所產生之應答被發現後，這種新功能性的高分子一躍而成為備受注目的尖

端材料。這些經由系統化設計所創造出具有特殊功能的高分子材料，小量的生產，但卻具有相當高的附加價值。

另一方面，由於工業及科技的蓬勃發展與進步，帶給我們無比的便利，但是也造成了環境與生態的破壞及過度的開發資源，所以在科技的發展與環境和生態這個環節上，是我們必須去思考與衡量的一個問題，也是大家要去共同努力的目標。

紫外光硬化(UV curable)樹脂具有無溶劑的製造過程，製造過程中不會產生對環境危害及空氣污染，反應的進行是在常溫、常壓下，且產物不具有毒性對環境影響很小，且製造過程十分的快速，能夠節省製造成本，和提高生產效率，由於有這些優點，使得紫外光硬化的技術在近年來備受矚目，也被廣泛的應用。

即時定量複式 PCR 檢測樣本高分子載具開發，利用具有光學特性壓克力係(acrylate)的高分子材料取代傳統的玻璃管載具，其製程方式採用紫外光可硬化(UV curable)的技術來使紫外光可硬化樹脂進行光聚合反應來形成高分子載具，改進了傳統技術耗時、及傳統的玻璃管載具的昂貴，降低即時定量複式 PCR 檢測樣本載具的成本。

三、文獻探討

紫外光硬化樹脂與一般高分子聚合反應的不同，是在於紫外光硬化樹脂是以紫外光代替熱源來進行反應。也就是利用紫外光的光源來產生聚合反應，使最初是液態之樹脂變為固態的高分子。因此紫外光硬化樹脂就是經由吸收紫外光來與樹脂進行光聚合反應產生硬化之原理。藉由紫外光來進行 UV 硬化樹脂的硬化過程中，如果不能夠在短時間內硬化完成，這樣在工業上的應用可能就會失去其意義了。所以最重要的是要如何來改善光源或紫外光可硬化樹脂的組成，使其能在最短的時間內完成硬化反應。而經過這些改善若能使其在短時間內硬化的話，UV 硬化樹脂才能在工業上被使用。

紫外光硬化樹脂的組成包含：具有不飽和雙鍵之光可聚合性(photopolymerizable)預聚物，光聚合性單體(photopolymerizable monomer)，光起

始劑(Photoinitiator)，光增感劑(Photosensitizer)，顏料或添加劑等，其主要成份為前三項，下列將分別介紹這三項的特性。

1. 光起始劑(Photoinitiator)

短時間內能達成硬化的第一因素在於能引發聚合反應之光起始劑。光起始劑活性化乃是經由吸收紫外光而來，進一步使 UV 硬化樹脂中的不飽和基成分也活性化，並使聚合反應得以進行。

而光起始劑必須在特定的波長吸收紫外光，才會有效的起始光起始劑產生自由基，所以選擇光起始劑時必須考慮到光起始劑的吸收波長。光起始劑由於分子結構上的差異，其活性自由基的產生方式有兩種，一種為光起始劑的分子直接分裂，行成兩個活性自由基，另一種為光起始劑將奪取含氫受體的氫予以脫除，而形成兩個活性自由基的奪取氫型[1]。

2. 光可聚合性(photopolymerizable)預聚物

短時間內硬化之第二因素即是將欲硬化原料先預先聚合到某一程度，才可使硬化的時間縮短。這類預聚合物稱之為光可聚合性(photopolymerizable)預聚物，且其聚合度遠小於最終硬化物之聚合度，所以也稱之為光可聚合性寡聚物(oligomer)[2]，寡聚物通常是由 2~20(聚合度)結構單位的重複而結合而成，且將聚合性官能基(主要為不飽和基)導入主鏈、分子鏈尾端或側鏈，其平均的分子量在數百至數千之間。而光可聚合性預聚物的分子鏈化學結構與硬化後的薄膜之物性息息相關，如機械性質、熱性質、電氣特性等[3,4,5]。

3. 光聚合性單體(photopolymerizable monomer)

光可聚合性預聚合物本身並不是單體，所以本身具有一定的黏度。當黏度高時，當作塗料來塗裝或當作印刷油墨來印刷時並不能直接使用，必須添加稀釋劑來使其黏度降低才行。UV 硬化樹脂的稀釋劑也可以加入酒精或苯等一般之溶劑來降低黏度，如果所使用的稀釋劑本身也參與聚合反應，兼具溶劑時，我們稱之為光聚合性單體(photopolymerizable monomer)。塗料用稀釋劑揮發性很可能會造成環境危

害問題，而且也違反目前社會上進行之節省能源措施。所以光聚合性單體可說是具有防止公害及節省能源之優點。可是對於凹凸不平物體的塗裝，常使用噴佈塗裝(spray coating)的關係，需要混合大量溶劑來降低黏度。

從以上的敘述我們可以知道構成 UV 硬化樹脂之三大組成(1)光聚合性預聚合物，(2)溶劑或光聚合性單體，(3)光起始劑等三種。而 UV 硬化樹脂被應用在一般家俱及地板表面的塗層、噴漆塗料、印刷油墨，甚至印刷電路版上光阻劑以及 IC 產業的封裝等等，被廣泛的採用。

UV 硬化反應隻反應機構，一般可分為自由基加成聚合反應及離子加成聚合反應兩種。自由基加成聚合反應時需要光起始劑，並且常在系統內添加光增感劑。離子加成聚合反應則主要使用偶氮化鹽化合物來作為光起始劑。

自由基加成聚合反應機構分為四個步驟，如下所示

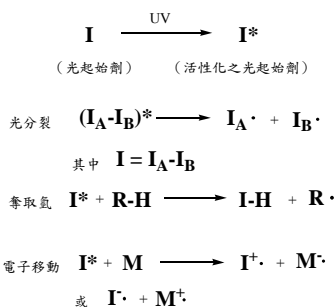
(I) 光起始反應(Photoinitiation)

紫外光照射在 UV 硬化樹脂時，使得光起始劑吸收到適當波長的紫外光，使光起始劑活性化而產生自由基，活性的主要方法有三種：

[a] 光起始劑因光而分裂成兩個自由基—光分裂。

[b] 奪取其他分子之氫而產生自由基—奪取氫。

藉由電子之移動而產生自由基—電子移動，反應式如下所示

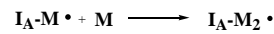


如此所得到的自由基可使具有不飽和反應性官能基分子(即光聚合性預聚合物或光聚合性單體)產生活性化，而達到起始光聚合性預聚合物或光聚合性單體為自由基團。

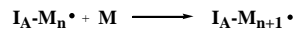
(II) 成長反應(Propagation)

成長反應即聚合度隨反應時間而持續的增

加，由起始反應所產生之自由基與光聚合性預聚合物或光聚合性單體形成更大的反應自由基團。

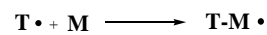
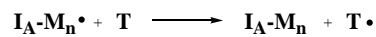


⋮



(III) 鏈轉移反應(Chain Transfer)

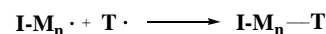
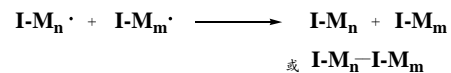
反應性自由基團轉移至其他分子之反應，使反應性自由基團不具有反應性，另外產生了新的自由基。



(IV) 終止反應(Termination)

自由基消失，導致自由基反應終止。

UV 硬化樹脂之組成即如前所述，基本上有



三個主要的成分：光聚合性預聚合物、光聚合性單體和光起始劑。

光聚合性預聚合物乃藉由光化學作用而行聚合反應之預聚合物，也可稱之為光聚合性不飽和高分子，或光聚合性寡聚物，可說是構成樹脂中重要的成分。光聚合性單體擔任稀釋預聚合物之角色，除了使光聚合性寡聚物因添加而降低黏度，可方便實際上的操作之外，同時當紫外光照射時，自己本身也可行聚合反應。這類單體若官能基數是一個時稱之單官能性單體，官能基是二個以上時稱之多官能性單體。多官能性單體即架橋劑(crosslinker)，擔任高分子間的橋架。

以上三成分為構成 UV 硬化樹脂的必須成分，其他因必要而加入之成分有：(1)增感劑，(2)顏料，(3)填充劑，(4)不活性有機高分子，(5)平坦化劑(leveling agent)，(6)熱聚合禁止劑，(7)溶劑。除了這些之外也可依照所要求的機能而添加其他成分，製成塗料、油墨、接著劑等。

聚胺酯(Polyurethane)是由雙官能基或多官能基的異氰酸鹽(Isocyanate)和不同種類的聚醇(Polyol)聚縮合(Polycondensation)而成，為一種塊狀共聚合物(Block copolymer)[6]。並可藉由改變異氰酸酯、聚醇、鏈延長劑的種類和比例，

得到不同的性質。

PU 由低玻璃轉化溫度(Tg)的軟節鏈和高極性硬節鏈交互聚合而成。軟鏈具有柔韌、橡膠和非結晶性的性質，主要由高分子量的聚二醇(macroglycol;polyol)構成，在低應力下具高伸張性。硬鏈部分主要由異氰酸酯與低分子量的聚二醇形成的胺基酸酯基團構成，或與低分子量胺類形成尿素(urea group)構成，為交聯、結晶和極性的短鏈節，於伸張時不變形。由於硬軟鏈節的性質差異，造成 PU 具有微相分離的結構。另外，可藉著改變聚醇和異氰酸酯的比例，得到不同軟硬的產物，其性質亦有不同。[7-8]

當壓克力系(acrylate)單體與聚胺酯預聚物共聚合時，所得聚合物不但能保留聚胺酯原有的特性，還可加入壓克力系特有的光學特性。具有活性雙鍵的壓克力系列單體，與聚胺酯寡聚物聚合後還可控制反應條件，使其雙鍵保持活性(例如，反應時加入自由基抑制劑)，而後可利用熱聚合或紫外光聚合以合成不同共聚物；除此之外，還可利用不同壓克力系列來改變其耐熱性、機械性或光學特性等。

四、前言

此項子計畫的研究主要在於合成及配製紫外光可硬化樹脂，並且利用紫外光可硬化的技術來使紫外光可硬化樹脂進行光聚合反應來形成高分子載具，再進一步來測量紫外光可硬化樹脂硬化後的光學性質、機械性質，及尺寸安定性等等，以達到當作即時定量複式 PCR 檢測樣本載具所要求的性質。

四、前言

4-1 實驗藥品

1. 六亞甲基二異氰酸鹽 (Hexamethylene Diisocyanate, HDI)
2. 聚氧丙二醇 (poly(oxypropylene)glycol), PPG)
MW = 400, PPG 400;MW=1000,PPG1000
3. 羥乙基丙稀酸酯 (Hydroxyethyl Acrylate, HEA)
4. DBDT(Dibutyl dilaurate(catalyst Sn% = 18), T-12)

5. 三丙稀乙二醇雙丙稀酸酯 (Tripropylene Glycol Diacrylate,TPGDA)
6. Irgacure184(Ciba;IC184)
(1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone)
7. 四氫呋喃(Tetrahydrofuran, THF)
8. 氮氣(nitrogen)

4-2 實驗合成與製備流程

(1) UV 預聚物

將 HDI 與一半當量之聚氧丙二醇 (PPG400、PPG1000)置於充滿氮氣的四孔平底反應器(500ml)中，使用機械攪拌器攪拌，轉速為 300rpm，充分混合均勻反應，溫度控制在 60°C。反應數小時後，反應物以 FTIR 觀察羥基吸收峰(-OH, ~3400cm⁻¹)[9]的變化監控，直至吸收峰消失且生成胺酯結構中的二級胺基吸收峰(2⁰-NH, ~3300cm⁻¹)[9]即可停止反應。於上述中間產物中加入等當量之 HEA，溫度控制在 60°C，為了避免丙稀基雙鍵反應，並加入 T-12 加速反應。反應過程以 FTIR 觀察異氰酸基的吸收峰(-NCO, 2270cm⁻¹)[9]的變化來監控，直至吸收峰消失即可確定反應終了。

(2) UV 硬化樹脂的配製

UV 硬化樹脂之組成即如前所述，基本上有三個主要的成分：UV 預聚物、光聚合性單體和光起始劑。光聚合性單體為三丙稀乙二醇雙丙稀酸酯 (Tripropylene Glycol Diacrylate ,TPGDA)，而光起始劑為 Irgacure184(Ciba) (1-Hydroxycyclohexyl phenyl ketone)。將合成出來的 UV 預聚物與不同莫耳比的光聚合性單體和光起始劑稍微加熱攪拌均勻，使其溶解為均一相的 UV 硬化樹脂。各種不同配比濃度之 UV 硬化樹脂如表 4-1 及表 4-2 所示。

表 4-1 含 OligomerA 之不同配比濃度之 UV 硬化樹脂

UV 硬化樹脂	OligomerA 含量(weight%)	TPGDA 含 量(weight%)	Irgacure184 含量
OliA/TPGDA -10/0	100	0	5phr
OliA/TPGDA -7.5/2.5	75	25	5phr
OliA/TPGDA -7/3	70	30	5phr

OliA/TPGDA -5/5	50	50	5phr
OliA/TPGDA -3/7	30	70	5phr
OliA/TPGDA -1.5/8.5	15	85	5phr

註：Oligomer A = HDI+PPG400+HEA

表 4-2 含 OligomerB 之不同配比濃度之 UV 硬化樹脂

UV 硬化樹脂	OligomerB 含量(weight %)	TPGDA 含量(weight%)	Irgacure184 含量
OliB/TPGDA -10/0	100	0	5phr
OliB/TPGDA -9/1	90	10	5phr
OliB/TPGDA -7/3	70	30	5phr
OliB/TPGDA -5/5	50	50	5phr
OliB/TPGDA -3/7	30	70	5phr
OliB/TPGDA -1.5/8.5	15	85	5phr

註：Oligomer B = HDI+PPG1000+HEA

(3) UV 硬化樹脂的 UV 曝光

使用線棒將配置好的 UV 硬化樹脂塗佈在鐵氟龍板上，再經由 UV 曝光機照射 UV 曝光，其曝光能量為(600~1000mJ/cm²)，使塗佈於鐵氟龍板上的 UV 硬化樹脂硬化成一層聚合物。

4-3 測試方法

4-3-1 UV 預聚物分子量測試

預先利用 THF 調配適當稀釋之 UV 預聚物，將其注入凝膠體層析儀中，以 THF 為沖提液配合，標準分子量溶液(Standard)即可由電腦中讀出不同 UV 預聚物之分子量。

4-3-2 應力-應變性質測試(stress-strain test)

使用線棒將配置好的 UV 硬化樹脂塗佈塗佈於鐵氟龍板上經由 UV 曝光機的 UV 曝光照射後，使 UV 硬化樹脂硬化成一層聚合物，隨後將鐵氟龍板上之聚合物刮下，使用萬能拉力機測試不同試樣拉伸至斷裂時的抗張強度(tensile strength)和斷裂伸長率(elongation)。試樣規格以 ASTM D-1822 規範，同一試樣裁 5 片測試，拉伸速率為 5mm/min，結果取平均值。

4-3-3 耐熱性測試

使用線棒將配置好的 UV 硬化樹脂塗佈塗佈於鐵氟龍板上經由 UV 曝光機的 UV 曝光照射後，使 UV 硬化樹脂硬化成一層聚合物，隨

後將鐵氟龍板上之聚合物刮下，秤取約 10 毫克左右之測試樣品，並利用熱重損失分析儀(TGA)測其裂解溫度(T_d)，裂解溫度(T_d)為測試試樣在升溫時重量損 5%時之溫度，藉以分析其耐熱穩定性。加熱速率 20°C/min。

4-3-4 微差熱掃描卡計測試

測定 UV 硬化樹脂硬化塗膜之玻璃轉移溫度(T_g)，測定不同配比 UV 硬化樹脂經 UV 曝光硬化後，共聚物之玻璃轉移溫度，藉以分析其熱穩定性。秤取約 5~10 毫克之測試樣品，並利用微差熱掃描卡計 (DSC)測其玻璃轉移溫度(T_g)，升溫速率為 10°C/min，溫度範圍-100~150°C/min。

4-3-5 光學性質測試

將 UV 硬化樹脂塗佈於石英片上，經 UV 曝光機照射 UV 曝光後，測定紫外光到可見光範圍的吸收光譜，掃描波長範圍為 200~600nm。

五、結果與討論

5-1 UV 預聚物製備與特性

5-1-1 UV 預聚物製備

圖 5-1 至圖 5-2 為 UV 預聚物聚物合成過程之 FTIR 圖譜。其中羥基的吸收峰(-OH, ~3400cm⁻¹)以及胺酯的二級胺基吸收峰(2⁰-NH, ~3300cm⁻¹)為兩個重要的特性吸收峰。隨著反應的進行，羥基吸收峰(-OH, ~3400cm⁻¹)會慢慢減小，而生成胺酯的二級胺基吸收峰(2⁰-NH, ~3300cm⁻¹)，直至羥基吸收峰(-OH, ~3400cm⁻¹)完全消失即可停止反應。本實驗此時作為反應生成中間產物(PU prepolymer)反應的終點。

中間產物加入 HEA 後，反應過程以 FTIR 觀察異氰酸基的吸收峰(-NCO, 2270cm⁻¹)的變化來監控，直至吸收峰消失即可確定反應終了。為確保反應過程中丙烯基雙鍵不因長時間加熱而斷裂，吾人於加入 HEA 步驟前滴入約 0.1wt%(based on polymer)T-12，則發現反應時間將可縮短，大約 1.5 小時後反應即可完全。

5-1-2 UV 預聚物分子量及分子量分佈

由表 5-1 可知，所得之預聚物分子量大約皆在 10000 內，分子量分佈也不致太大，故可適

用於為爾後的測試。

表 5-1 各 UV 預聚物分子量

UV 預聚物	Oligomer A	Oligomer B
分子量(M_w)	7429	12152
分子量(M_n)	5035	7095
Polydispersity (M_w/M_n)	1.48	1.71

註：Oligomer A = HDI+PPG400+HEA, Oligomer B = HDI+PPG1000+HEA。

5-2 應力-應變性質測試(stress-strain test)

依照 ASTM D-1822 規範經由萬能拉力測試機(Universal Testing Instruments)來測試薄膜的斷裂時抗張強度(tensile strength)和斷裂伸長率(elongation)，而拉伸速率為 5mm/min，測試結果如表 5-2 及表 5-3 所示，發現吾人在 UV 硬化樹脂的配比濃度中加入 TPGDA 的含量越多時，對於 UV 硬化樹脂硬化聚合物的斷裂時抗張強度有顯著的提升。TPGDA 本身是一個雙官能基的反應稀釋單體，屬於小分子的結構，而 UV 預聚物是個達到一定聚合度的雙官能基預聚物，分子鏈長較長，當 TPGDA 與 UV 預聚物調配後去進行 UV 曝光聚合後，TPGDA 可以使 UV 聚合後的交聯密度提高，另一方面，加入 TPGDA 的含量越多時整體結構的軟鏈段(soft segment)越少，且交聯中心的距離也越短，因此可見加入 TPGDA 時 UV 硬化樹脂硬化聚合物的斷裂時抗張強度都有大幅的提升。

另外，也可發現到 OligomerA 系列的 UV 硬化樹脂之斷裂時抗張強度會比 OligomerB 系列的 UV 硬化樹脂之斷裂時抗張强度高了許多，這是由於 OligomerA 是由 PPG400 合成的，而 OligomerB 是由 PPG1000 合成的，所以 OligomerA 的軟鏈段較 OligomerB 短，相對的也縮短了交聯中心的距離，由此也再次看出軟鏈段的長度和交聯中心距離在斷裂時抗張強度所扮演的重要性。

OligomerA 系列和 OligomerB 的 UV 硬化樹脂之斷裂時伸長量與 TPGDA 的含量關係，由圖中可以看出加入的 TPGDA 越多時會降低斷裂伸長率，由前面敘述可知道 TPGDA 的加入會使

得整體硬化後的結構交聯密度提高，聚合物變的較硬脆，以致於造成斷裂伸長量會隨著 TPGDA 含量的增加而下降。

表 5-2 OligomerA 系列的 UV 硬化樹脂之斷裂時抗張強度與伸長量

UV 硬化樹脂	Tensile Stress at Break (MPa)	Elongation at break(%)
OliA/TPGDA -7.5/2.5	0.41	11.6
OliA/TPGDA -7/3	1.23	10.5
OliA/TPGDA -5/5	2.37	9.9
OliA/TPGDA -3/7	6.67	7.1
OliA/TPGDA -1.5/8.5	7.23	4.5

表 5-3 OligomerB 系列的 UV 硬化樹脂之斷裂時抗張強度與伸長量

UV 硬化樹脂	Tensile Stress at Break (MPa)	Elongation at break(%)
OliB/TPGDA -9/1	0.151	12.26
OliB/TPGDA -7/3	1.05	11.34
OliB/TPGDA -5/5	2.04	10.32
OliB/TPGDA -3/7	3.79	9.78
OliB/TPGDA -1.5/8.5	5.66	8.66

5-3 耐熱性測試

結果發現各 UV 硬化樹脂經由 UV 曝光後所得聚合物熱裂解溫度皆在 200°C 以上，各組成 UV 硬化樹脂硬化高分子的熱裂解溫度如表 5-4 及表 5-5 所示，可發現到添加不同含量之 TPGDA 的 UV 硬化樹脂中，熱裂解溫度會隨著 TPGDA 的含量增加而上升，無論是在 OligomerA 或是 OligomerB 系列皆是如此，這是由於之前所提到 TPGDA 本身是一個雙官能基的反應稀釋單體，與 UV 預聚物經由 UV 曝光共聚合後，使得整體共聚合的結構交聯密度上升，呈現網狀聚合物結構，所以會使得在加熱時分子鏈較不容易被打斷，這也是由於增加 TPGDA 的含量而使得熱裂解溫度上升的原因。

在進行即時定量複式 PCR 檢測 DNA 時，會先對 PCR 的載具作 200°C 的高溫殺菌由耐熱性的測試，可發現吾人所使用的 UV 硬化樹脂經由 UV 曝光後形成的高分子，其耐熱性直接

可超過 200°C。

表 5-4 OligomerA 系列的 UV 硬化樹脂之熱解溫度 T_d

UV 硬化樹脂	熱解溫度 T_d (°C)
OliA/TPGDA -10/0	290
OliA/TPGDA -7.5/2.5	299
OliA/TPGDA -7/3	310
OliA/TPGDA -5/5	333
OliA/TPGDA -3/7	350
OliA/TPGDA -1.5/8.5	374

表 5-5 OligomerB 系列的 UV 硬化樹脂之熱解溫度 T_d

UV 硬化樹脂	熱解溫度 T_d (°C)
OliB/TPGDA -10/0	302
OliB/TPGDA -9/1	317
OliB/TPGDA -7/3	329
OliB/TPGDA -5/5	344
OliB/TPGDA -3/7	380
OliB/TPGDA -1.5/8.5	391

5-4 微差熱掃描分析

各組成 UV 硬化樹脂硬化薄膜的玻璃轉移溫度如表 5-6 及表 5-7 所示，可發現添加不同含量之 TPGDA 的 UV 硬化樹脂中，玻璃轉移溫度會隨著 TPGDA 的含量增加而增加，無論是在 OligomerA 或是 OligomerB 系列皆是如此，這是由於 TPGDA 反應稀釋單體與 UV 預聚物經 UV 曝光共聚合後，TPGDA 的酯基分子結構上與胺酯(urethane)結構上的 N-H 分子結構會有氫鍵產生及相同極性的結合，以致於溫度上升時，整個高分子鏈較難去旋轉，另一方面，加入越多的 TPGDA 會使得 UV 硬化後的交聯密度提高，聚合物的分子結構為網狀結構，因此由於增加 TPGDA 的含量而會使得玻璃轉移溫度上升。此外，可以發現到 OligomerA 系列的 UV 硬化樹脂之玻璃轉移溫度會比 OligomerB 系列來的高，這是由於 OligomerB 的軟鏈段的鏈節較長，分子鏈更具柔曲性，所以當軟鏈節較長時，玻璃轉移溫度亦會下降。

表 5-6 OligomerA 系列的 UV 硬化樹脂之玻璃轉移溫度 T_g

UV 硬化樹脂	玻璃轉移溫度 T_g (°C)
OliA/TPGDA -10/0	-3.97
OliA/TPGDA -7.5/2.5	32.00
OliA/TPGDA -7/3	48.22
OliA/TPGDA -5/5	65.43
OliA/TPGDA -3/7	77.11
OliA/TPGDA -1.5/8.5	83.15

表 5-7 OligomerB 系列的 UV 硬化樹脂之玻璃轉移溫度 T_g

UV 硬化樹脂	玻璃轉移溫度 T_g (°C)
OliB/TPGDA -10/0	-42.02
OliB/TPGDA -9/1	-41.41
OliB/TPGDA -7/3	16.00
OliB/TPGDA -5/5	43.01
OliB/TPGDA -3/7	54.17
OliB/TPGDA -1.5/8.5	78.01

5-6 光學性質測試

將 UV 硬化樹脂塗佈於石英片上，經 UV 曝光機照射 UV 曝光後，測定紫外光到可見光範圍的吸收光譜，掃描波長範圍為 200~600nm。圖 5-3 至圖 5-14 為 OligomerA 及 OligomerB 系列的 UV 硬化樹脂經由 UV 曝光後形成高分子之 UV-Visible 光譜圖，從圖中可發現到波長在 494nm 及 521nm 皆無吸收，而本研究所使用的 DNA 染體(DNA Stains)為 SYBR Green1 及 SYBR Green2 檢測的波長皆為 Excitation = 494nm，Emission = 521nm，由此可看出吾人所使用的 UV 硬化樹脂經由 UV 曝光後形成的高分子皆不會對 SYBR Green1 及 SYBR Green2 的檢測干擾及影響。

六、結論

紫外光硬化樹脂具有無溶劑的製造過程，製造過程中不會產生對環境危害及空氣污染，反應的進行是在常溫、常壓下，且產物不具有毒性對環境影響很小，且製造過程十分的快速，將紫外光可硬化樹脂，經由 UV 曝光後，進而

來設計及創造出一些具有特殊功能的高分子材料，來提升其附加價值。而本研究使用三丙稀乙二醇雙丙稀酸酯 (Tripropylene Glycol Diacrylate, TPGDA) 作為光聚合性單體，與合成出來的聚胺酯壓克力(Polyurethane acrylate)樹脂經 UV 曝光。由於 TPGDA 本身是一個雙官能基的反應稀釋單體，屬於小分子的結構，可以縮短了共聚合物交聯中心的距離且提高硬化後高分子的交聯密度，且降低整體結構的軟鏈段 (soft segment) 含量，使得斷裂時抗張強度隨著 TPGDA 含量增加而增加，而斷裂的伸長量隨著 TPGDA 含量增加而減少。由於 TPGDA 含量增加時它會使得整體共聚合的結構交聯密度提高，所以會使得在加熱時分子鏈較不容易被打斷，這也是由於增加 TPGDA 的含量而使得熱分解溫度上升的原因，而且導致於溫度上升時，整個高分子鏈較難去旋轉，因此增加 TPGDA 的含量而亦會使得玻璃轉移溫度上升。在進行即時定量複式 PCR 檢測 DNA 時，會先對 PCR 的載具作 200°C 的高溫殺菌由耐熱性的測試，可發現吾人所使用的 UV 硬化樹脂經由 UV 曝光後形成的高分子，其耐熱性直接可超過 200°C。此外，本研究所使用的 DNA 染體(DNA Stains)為 SYBR Green1 及 SYBR Green2 檢測的波長皆為 Excitation = 494nm，Emission = 521nm，由此可看出吾人所使用的 UV 硬化樹脂經由 UV 曝光後形成的高分子皆不會對 SYBR Green1 及 SYBR Green2 的檢測干擾及影響。最後將 UV 硬化樹脂注入如圖 5-15 之模具，經 UV 曝光硬化來形成如圖 5-16 之 Real-Time PCR 專用 20 μ l 之載具。

參考文獻

1. J. P. Fouassier, J.F.R., Radiation Curing in Polymer Science and Technology Vol.2 Photoinitiating systems, p. 1-58.(1993)
2. 日本化學會編, 化學便覽, p. 114.(1975)
3. 劉瑞祥 編譯, 光聚合性組成型, 感光性高分子, p. 256-295.(1992)
4. Martin, B., UV Curing: Science and Technology,

- Vol.II, p.109-140. (1985)
5. Allan, N.S., Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints, Vol II, p. 37-134.(1991)
6. Hepburn, C., Ch1. Chemistry and Basic Intermediates. Polyurethane Elastomers, p.1-26.(1982)
7. Lelah, M.D. and S.T. Cooper, Polyurethane in Medicine, p.1-199. (1984)
8. Cunteroetel, Polyurethane Handbook, p. 7-39.(1985)
9. Pavia, D.L., Ch2. Infrared Spectroscopy. Introduction to Spectroscopy, 3rd ed, p. 13-101.(2001)
10. Scherzer, T. and U. Decker, Real-time FTIR-ATR spectroscopy to study the kinetics of ultrafast photopolymerization reactions induced by monochromatic UV light. Vibrational Spectroscopy, 19, p. 391.(1999)
11. Gatechair, L.R. and D. Wostratzky, Photoinitiators: An Overview of Mechanisms and Applications. Radiation Curing VI conference proceedings, p. 1-7.(1982)

計畫成果自評

1. 研究內容與原計畫相符程度：

本研究的執行內容與當初計畫書的構想是一樣，即在合成出 UV 硬化樹脂中的光聚合性預聚物(photopolymerizable prepolymer)，其為胺基甲酸酯(urethane)與壓克力系(acrylate)單體所合成出之寡聚物(oligomer)，經由 UV 曝光後形成高分子並找出符合 Real-Time PCR 專用載具之材料，且對於 DNA 染體(DNA Stains)為 SYBR Green1 及 SYBR Green2 作檢測時不會對其影響，再對硬化後之高分子材料作熱性質及光學性質分析，以取代 Real-Time PCR 玻璃毛細管之載具。

2. 達成預期目標情況：

本研究的成果，其中在調配的 UV 硬化樹脂依

照 DNA 染體(DNA Stains)為 SYBR Green1 及 SYBR Green2 作檢測時不會對其影響，高分子材料耐熱性質需高過 200°C 以最為高溫殺菌之標準且在檢測的波長皆為 Excitation = 494nm，Emission = 521nm，不能有吸收的條件下，研究中調配的樹脂經 UV 硬化後皆符合標攆，成形後可被採用作為 Real-Time PCR 專用載具之材料。

3. 研究成果之應用價值

就目前國內所使用 Real-Time PCR 玻璃毛細管之載具，價格昂貴且因無法重複使用，所以測試成本較高，本研究的成果，對於取代 Real-Time PCR 玻璃毛細管之載具，將有不錯的前景，且可大大的節省材料成本，由於 UV 硬化生產速度快速，節省能源，無溶劑下製造，減少環境污染。

4. 未來研究的成果將以合作企業來作為技術上授權的優先考慮對象。本研究的成果，對於取代 Real-Time PCR 玻璃毛細管之載具，將有不錯的前景，研究的成果適合來申請專利。

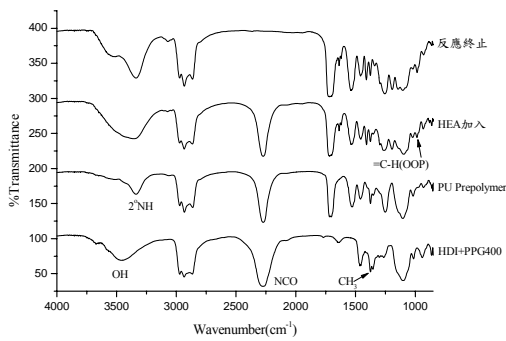


圖 5-1 OligomerA 之反應 FTIR 圖譜

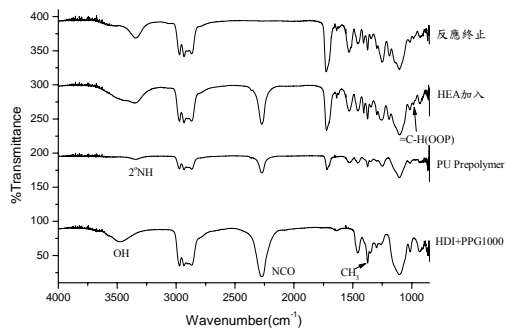


圖 5-2 OligomerB 之反應 FTIR 圖譜

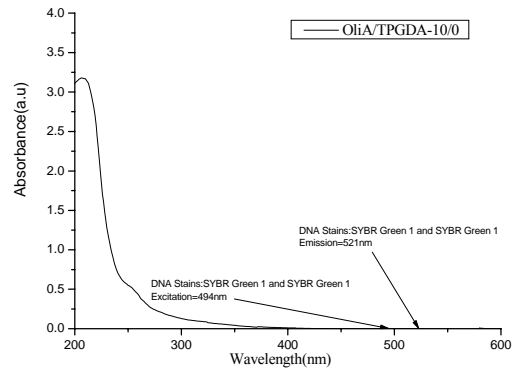


圖 5-3 OliA/TPGDA-10/0 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

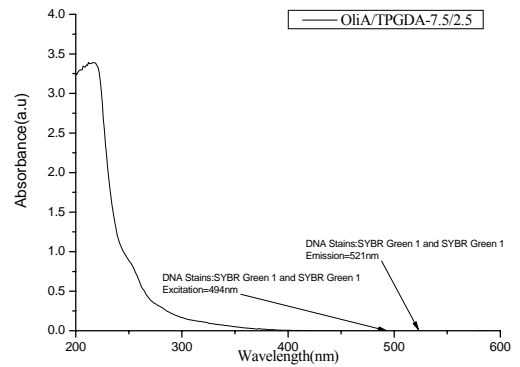


圖 5-4 OliA/TPGDA-7.5/2.5 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

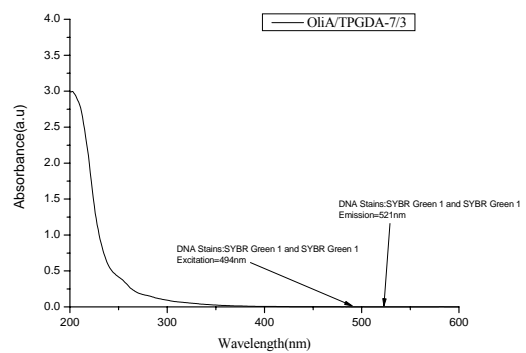


圖 5-5 OliA/TPGDA-7/3 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

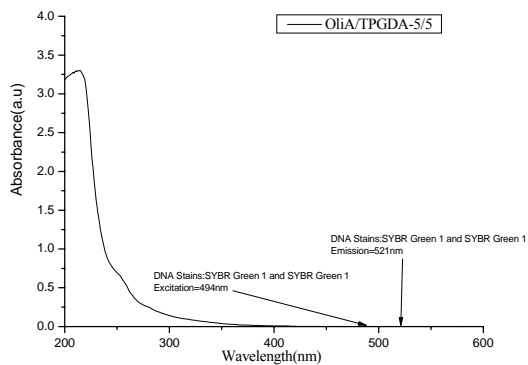


圖 5-6 OliA/TPGDA-5/5 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

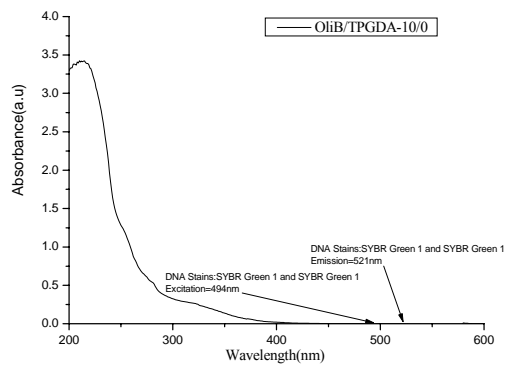


圖 5-9 OliB/TPGDA-10/0 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

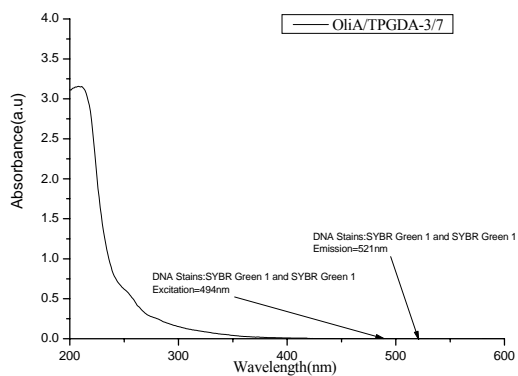


圖 5-7 OliA/TPGDA-3/7 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

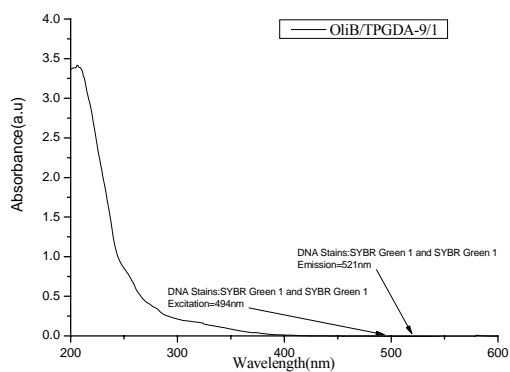


圖 5-10 OliB/TPGDA-9/1 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

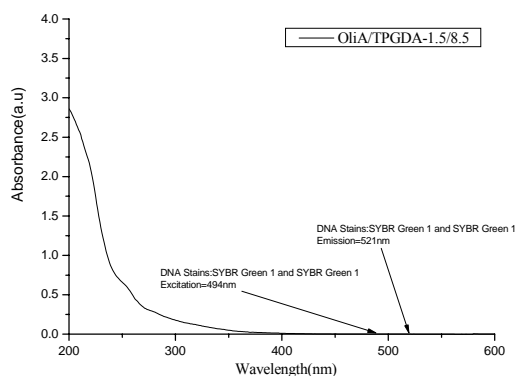


圖 5-8 OliA/TPGDA-1.5/8.5 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

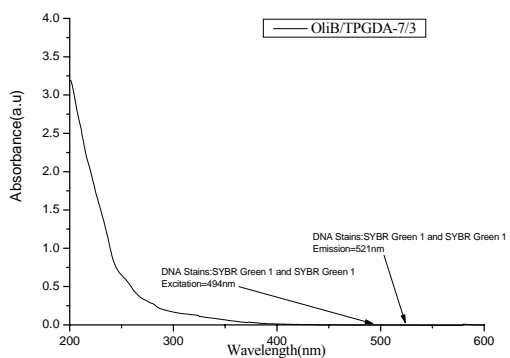


圖 5-11 OliB/TPGDA-7/3 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

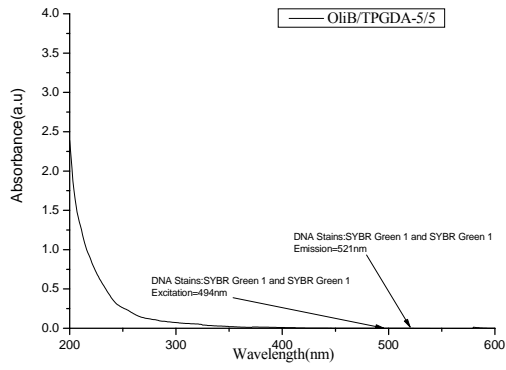


圖 5-12 OliB/TPGDA-5/5 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

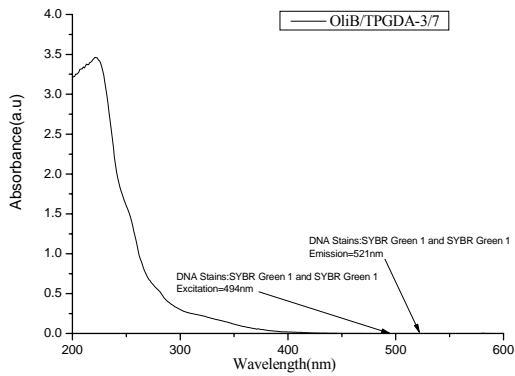


圖 5-13 OliB/TPGDA-3/7 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

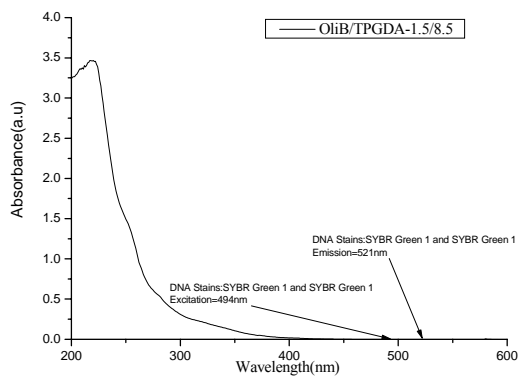


圖 5-14 OliB/TPGDA-1.5/8.5 的 UV 硬化樹脂之 UV-Visible 光譜圖

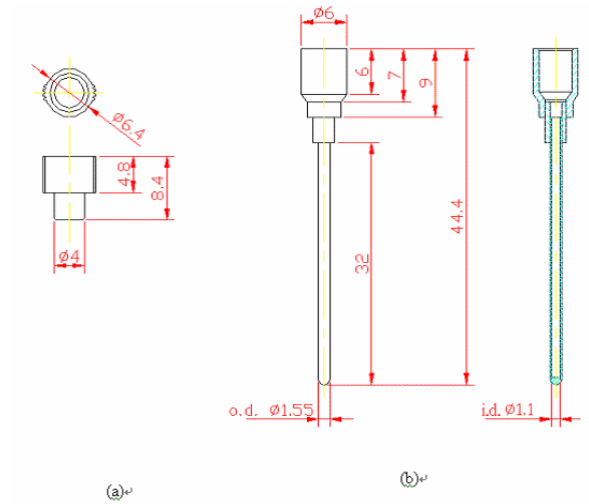


圖 5-15 Five micro liter capillary for PCR mix (a) plastic cap (b) main body

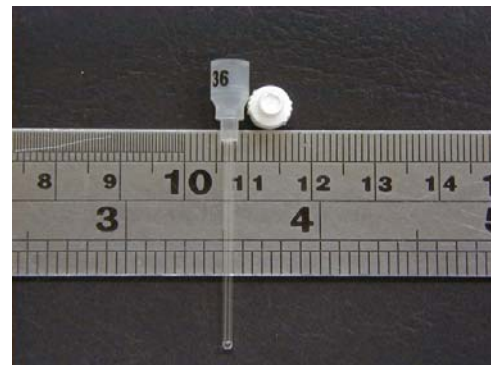


圖 5-16 Real-Time PCR 專用 20µl 玻璃毛細管