

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

以電紡製備高分子奈米機械元件之研究

The Fabrication of Nanomechanical Parts by Electrospinning



研究生：周千筑

指導教授：徐瑞坤 教授

中華民國九十七年六月

以電紡製備高分子奈米機械元件之研究

The Fabrication of Nanomechanical Parts by Electrospinning

研 究 生：周千筑

Student : Chien-Chu Chou

指 導 教 授：徐瑞坤

Advisor : Ruei-Quen Hsu

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Mechanical Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Mechanical Engineering

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年六月

以電紡製備高分子奈米機械元件之研究

研究生：周千筑

指導教授：徐瑞坤 教授

國立交通大學機械工程學系

摘要

本實驗以PVP溶液為材料，嘗試利用傳統製備高分子奈米纖維之電紡設備，採用改良之雙管針頭，製備出螺旋狀奈米纖維。本研究之螺旋狀奈米高分子纖維係以同時射出兩種導電度不同之高分子聚合物，利用其電導度不同之原理，於電紡過程中，攜帶較多電荷側之分子間斥力變大，產生之伸長量也較大，因此造成纖維捲曲的情況。藉由調變導電度之大小，可使兩側伸長之比例不同，藉以改變螺旋結構之內徑與外徑。未來希望利用此結構之外型類似機械彈簧之特性，當螺旋纖維撓屈變形時，可將外力及扭矩等能量儲存，作為儲能元件，若利用此具螺旋狀纖維製備高分子薄膜，可預期有較佳的彈性。並有運用於各種微型機器人(micro robots)，微感測器(micro sensors)等微型結構(micro structures)之潛力。

The Fabrication of Nanomechanical Elements by Electrospinning

Student : Chien-Chu Chou

Advisor : Dr. Ray-Quen Hsu

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

In this thesis, PVP (Polyvinylpyrrolidone) was selected as the material, and a modified traditional electrospinning device was arranged to fabricate the helical nanofiber. This device is composed of a side-by-side syringe. Each syringe was filled with macromolecular compound with different electrical conductivity, the fiber contracts at one side because of the difference of the electricity thus produces fibers of helical shapes. We can control the fiber's shape by adjusting the electric conductivity of the macromolecular compounds. The helical structural of the nanofibers is similar to the mechanical spring, since the helical structure can store energy such as external force or torsion when it is compressed. The helical structure of nanofiber also have a potential used to be applied to the micro structures.

誌謝

兩年的碩士生活比我預期的更快結束，我總嘗試著要抓住些什麼，卻幾乎看不見時間離去的背影。回想起這些日子，我想感謝家人及身邊所有的師長與同學，陪我度過這兩年的時光，那些樣子會永遠留在我的心裡。最後要感謝交通大學能夠讓我在這個頂尖的環境中學習，期許自己將來能堅持交大人追求卓越的精神。

千筑 謹識

2008.7



目 錄

摘 要	i
ABSTRACT	ii
誌謝	iii
目 錄	iv
目 錄	iv
圖 目 錄	vii
符號說明	x
第一章 緒 論	1
1.1 前言	1
1.2 微型化技術	2
1.3 電紡材料分類	12
1.3.1 高分子(polymers).....	12
1.3.1.1 電紡高分子材料(electrospun polymer materials)	13
1.3.2 複合材料(composite material)	13
1.3.3 陶瓷材料(ceramics).....	14
1.4 電紡簡介	15
1.5 電紡參數	17
1.5.1 高分子溶液參數(polymer solution parameters).....	17
1.5.2 製程參數.....	21
1.5.3 環境參數.....	25

1.6 研究動機	26
1.7 本文架構	28
第二章 文獻回顧	37
2.1 簡介	37
2.2 以兩種高分子溶液混合製備螺旋狀纖維	40
2.3 以單一高分子材料製備奈米螺旋狀纖維	44
2.4 斷裂伸長率之效應	50
2.5 目前研究之缺點及改良目標	52
第三章 實驗理論與假設	54
3.1 黏彈性行為模型	54
3.1.1 麥斯威爾模型	54
3.2 熱膨脹	55
3.3 表面張力	56
3.4 庫倫力	57
3.5 導電度	58
3.6 實驗條件	59
3.6.1 纖維兩側電導度相異	59
3.7 實驗項目	62
第四章 實驗方法與步驟	67
4.1 實驗儀器	67
4.2 實驗藥品	73
4.3 儀器架設	75
4.4 實驗步驟	76
第五章 實驗結果與討論	77



5.1 實驗結果	77
5.2 討論	84
5.3 研究貢獻	85
第六章 未來工作	86
6.1 理論與變數	86
6.2 定向纖維之收集	86
6.3 成膜後之運用及機械性質之量測	87
6.4 作為儲能元件運用在微結構與感測器	87



圖目錄

圖1.1傳統光蝕刻法示意圖.....	3
圖1.2軟蝕刻法中製備彈性壓模.....	6
圖1.3微觸印刷	7
圖1.4毛細作用微鑄模法.....	8
圖1.5點筆蝕刻法示意圖.....	11
圖1.6典型的電紡原理示意圖.....	16
圖1.7電紡纖維與傳統纖維之比較.....	27
圖1.8電紡纖維與人類毛髮之比較.....	27
圖2.1中空狀之奈米纖維.....	37
圖2.2扁平帶狀之奈米纖維.....	38
圖2.3扁平帶狀之奈米纖維.....	38
圖2.4扁平帶狀之奈米纖維.....	38
圖2.5扭曲狀的螺旋纖維.....	39
圖2.6珠狀之奈米纖維.....	39
圖2.7黏彈性恢復力與庫倫靜電力之平衡示意圖.....	41
圖2.8 PEO與PASA高分子聚合物混合液體之電紡纖維.....	41
圖2.9 PEO與PASA高分子聚合物混合液體之電紡纖維.....	42
圖2.10高分子聚合物PEO濃度與纖維外徑之關係.....	42
圖2.11電紡纖維沉積於金屬與玻璃基板.....	43
圖2.12高分子聚合物PAMPS之電紡纖維.....	46
圖2.13高速攝影機所拍攝到之軌跡.....	46
圖2.14外加電極示意圖.....	47
圖2.15 PAMPS之電紡纖維.....	48

圖2.16溝槽中之直線電紡纖維.....	48
圖2.17外加電極示意圖.....	49
圖2.18 TPEE和PS之高分子聚合物共同電紡之SEM照片.....	51
圖2.19 PAN與PU之高分子聚合物共同電紡之SEM照片.....	51
圖3.1良後之電紡設備示意圖.....	60
圖3.2針頭射出纖維示意圖.....	60
圖3.3纖維兩側帶電量不同之受力示意圖.....	61
圖3.4實驗一中各管B利用溶劑調整導電度示意圖.....	65
圖3.5實驗二中各管B利用氯化鈉改變導電度示意圖.....	65
圖3.6實驗一中B管溶劑與對應之導電度.....	66
圖3.7實驗二中添加氯化鈉之溶液與所對應之導電度.....	66
圖4.1高壓專用電源供應器.....	68
圖4.2電子天平.....	68
圖4.3加熱攪拌器.....	69
圖4.4注射式幫浦.....	69
圖4.5鐵頭玻璃注射筒.....	70
圖4.6光學顯微鏡.....	70
圖4.7動物用不銹鋼針頭.....	71
圖4.8加工後之不鏽鋼針頭.....	71
圖4.9雙針頭治具.....	71
圖4.10雙針頭治具使用.....	72
圖4.11耐熱矽膠管.....	72
圖4.12導電度計.....	72
圖4.13 PVP.....	73
圖4.14 99.5% Ethyl Alcohol.....	74

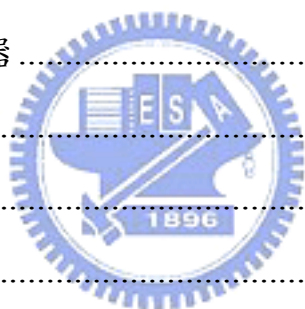


圖4.15Sodium chloride	74
圖4.16實驗設備示意圖	75
圖5.1實驗一中各種不同導電度所成型之纖維.....	80
圖5.2實驗一中各種不同導電度所成形之纖維.....	83
圖6.1以外接裝置改變電場之示意圖.....	88
圖6.2以外接裝置改變電場之示意圖.....	88
圖6.3以外接裝置所收集到的電紡纖維.....	88
圖6.4金屬圓盤改變電場收集纖維.....	89
圖6.5以金屬圓盤所收集到的電紡纖維.....	89
圖6.6以電紡纖維製備薄膜所培養之細胞.....	89
圖6.7以電紡纖維製備薄膜所培養之細胞.....	90



符號說明

σ	Shear stress
ε	Shear strain
E	Young's modulus
γ	Shear strain
c	Damping ratio
F	Columb force
η	Shear viscosity
k	Coulomb's constant



第一章 緒論

1.1 前言

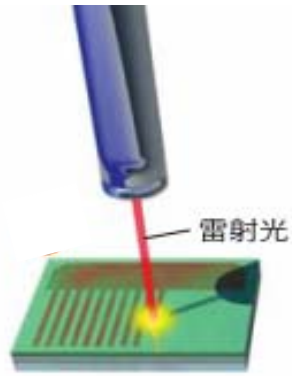
1959年諾貝爾物理學獎得主李查德·費曼 (Richard Phillips Feynman) 在一次公開的演講中說道:「如果人類能夠在原子以及分子尺度上來加工材料和製造裝置,則我們將有許多激動人心的新發現。」這是關於奈米科技的最早構想。而今,奈米科技的快速發展所帶來的衝擊,不僅在物理、化學、材料、光電、機械、生物及醫藥等單一學科方面有所影響,而是要將許多不同域的科技與學問整合起來,也因此跨領域的學術研究將越來越受到重視。由於奈米科技是屬於多門學科所整合起來的一門學問,故研究相關之問題時,所需考慮的範圍往往也涉及諸多領域。然而,無論任何學科中的任何技術,從理論到實踐均是一段漫長的過程,許多的研究,往往理論的發展相當成熟,而實現卻趕不上理論的腳步,奈米科技也不例外,因此當我們面對一個需要實踐的理論時,應該要先思考如何把問題與現有的技術結合起來,快速的將理論付諸實現,而不僅只是紙上談兵。本遵照此種理念,提出以簡單的電紡設備(electrospinning device),製備高分子奈米機械元件(polymer nanomechanial parts)之概念。

1.2 微型化技術

奈米科技的最終目標便是利用各種高科技的加工技術，製備出具有特定功能的微奈米裝置，來改善人類的生活品質，而微奈米裝置是又由許多奈米元件所建構而成的，因此微型化技術明顯的將會是未來科技的發展趨勢，而奈米機械元件的製備將是奈米裝置所發展的主要關鍵〔1〕。微型化機械裝置之研究正在世界各國積極的展開，奈米機械的潛在運用範疇也十分強大，但因為奈米裝置之複雜程度幾可媲美微晶片，加上各種奈米元件之製作程序複雜，成本昂貴等等原因，故離商業化量產還有很長的一段距離。目前常用來製造奈米結構的方法可概分如下：

(1) 光蝕刻法 (photolithography, 或稱光微影法)〔2〕

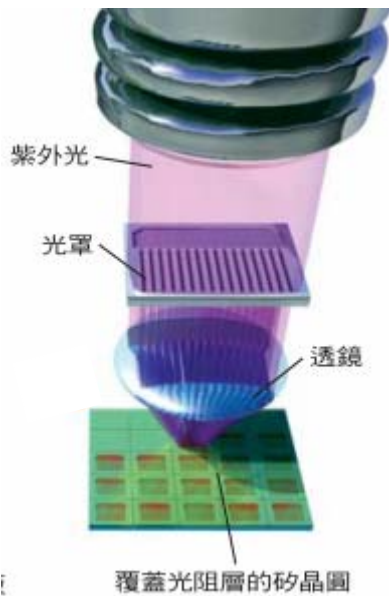
是一種應用於製造電腦晶片及微電子系統的技術，這種技術改良之後可以做出小於100奈米的結構，其原理類似於照相中底片與照片的關係，首先，將我們所需要的圖案製作在相當於照相底片的光罩(mask)上，接著再把圖案複製晶片上面，藉此製造出想要的圖案。但使用光蝕刻法來製造奈米結構將會面臨許多限制。例如目前半導體製程裡所用的紫外光波長，最短約250奈米左右。若要嘗試做出比這個長度更小的結構，就會因為光線繞射相互干擾，使得細微結構變的不精準，而目前可以大量生產的最小結構，約比100奈米大一點，圖案細節也僅只能製出約70奈米寬的電子結構。在技術上，由於用光線做出這麼小的結構相當困難，因此製作的成本非常昂貴。例如要在晶片上做出小於100奈米的圖案細節，所需的光蝕刻工具每件要花上幾千萬到幾億美元。對於從事學術研究的科學家或學術單位來說，這種製造成本將造成沉重的負擔。



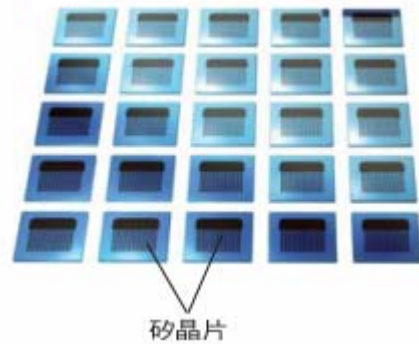
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 1.1 傳統光蝕刻法示意圖 [2]

(a)以一束雷射光將微晶片上的電路圖案，寫到玻璃基板即鉻金屬層上的聚合物感光層。聚合物曾經過雷射光照射過的區域可以選擇性移除。(b)先將露出鉻的區域移除，然後再溶解所有的聚合物，結果就做出了類似照相底片的光罩。(c)照在光罩上的紫外光可以穿透鉻之間的縫隙，在藉著透鏡把光聚在矽晶圓上的光阻層。(d)將受到照射的光阻移除後，就可在矽晶片上複製出縮小的圖案。

(2) 掃描探針法(scanning probe of microscopy)〔2〕

1981年，IBM蘇黎士研究實驗室的Heinrich Rohrer以及Gerd Binnig等人發明出掃描穿隧顯微鏡（STM），並於於1986年獲頒諾貝爾物理獎。藉著偵測通過顯微鏡針尖和待測樣品間的微小電流，利用電流訊號之轉換，能讓研究人員觀察到單個原子大小的物體。STM的成功引發其他掃描探測裝置的進展，其中包括原子力顯微鏡（AFM）。AFM的操作原理類似舊式留聲機，它的探針十分細小，寬度通常在2~30奈米之間，針尖呈光纖或金字塔型，讓它直接與樣品接觸。探針接在懸臂尾端，一旦針尖橫掃過樣品表面，懸臂便會偏折。讓一束雷射光經懸臂頂端反射後可用來測量偏折程度。AFM可以偵測小於探針尺寸的表面形狀。掃描探針裝置除了讓科學家觀測原子的世界之外，也可以用來製作奈米結構。AFM的針尖可以在表面上以物理的方式移動奈米粒子而排出圖案。也可以在覆蓋表面的單層原子或分子薄膜上做出刮痕。同樣地，如果研究人員加大流過STM針尖的電流，此時顯微鏡便可做為一個很小的電子束源，以寫出奈米圖案。STM針尖也可以在表面上推動單個原子，建造出只有一個原子寬的圓環及導線。掃描穿隧顯微鏡以及原子力顯微鏡可以移動單個的奈米粒子，排出圖案。它們可以建造出僅有一個原子寬的圓環及導線。但卻因為速度緩慢使得生產大受限制，而這類顯微鏡的應用也僅限於製造特定的裝置。

(3) 軟蝕刻法(soft etching method)

第一種軟蝕刻法稱為「微觸印刷」(microcontact printing)，由哈佛大學的博士後研究員 Amit Kumar 研究出來。此製造方法首先讓 PDMS(Polydimethylsiloxane)壓模沾上一種含有有機分子硫醇(thiol)的試劑溶液，然後讓壓模接觸一種合適的金薄膜。硫醇會跟金的表面反應，形成一張高度有序的「自組單層分子膜」(self-assembled monolayer, SAM)，能複製壓模上的圖案。由於硫醇墨水接觸表面後會稍微暈開，所以單層膜的解析度不如 PDMS 壓模。但如果操作正確，微觸印刷可以做出細節小至 50 奈米的圖案。另一種運用 PDMS 壓模來塑造圖案的軟蝕刻技術，稱為「毛細作用微鑄模法」(micromolding in capillary)。先把壓模置於堅硬的表面，然後讓液態聚合物藉著毛細作用流到壓模與表面間的空隙中，聚合物隨後會硬化成我們想要的圖案。這個技術可以複製小於 10 奈米的圖案，特別適於製造次波長的光學裝置、波導以及光極化元件，這些都可以使用於光纖網路甚至光學電腦。另外可能的應用是在奈米流體學這個領域，這是微流體學的延伸，它牽涉到要製造通道僅有幾奈米寬的生化研究晶片。這些方法不需要特殊的設備，而且可以在一般的實驗室裡徒手操作。傳統的光蝕刻技術必須在沒有灰塵的無塵室裡進行，若一粒灰塵掉到光罩上，就會在圖案上產生我們不想要的斑點，結果會使得做出來的裝置連同鄰近的裝置均失效。一般來說，由於 PDMS 壓模具有彈性，使得軟蝕刻法需要的條件較為寬鬆。如果一粒灰塵夾在壓模與表面間，則壓模會壓過雜質質點，但與表面仍保持接觸。因此，除了雜質影響處之外，圖案均能正確複製。

因此，軟蝕刻法還能運用廣泛的材料來製作奈米結構，包括生物研究裡所需的複雜有機分子。除此之外，此技術不僅能運用在平面，也可以在曲面上印鑄圖案，但這種技術不適合製造複雜或較為立體的三維奈米結構。目前之積體電路包含了多層不同的材料，PDMS 壓模的扭曲變形會導

致複製圖案的小誤差，並使上下層已做好的圖案排列不整齊。即使是最微小的扭曲或排列誤差，都會損壞多層奈米電子裝置。因此，軟蝕刻法不適用於製作需要精確堆疊的多層或三維結構。

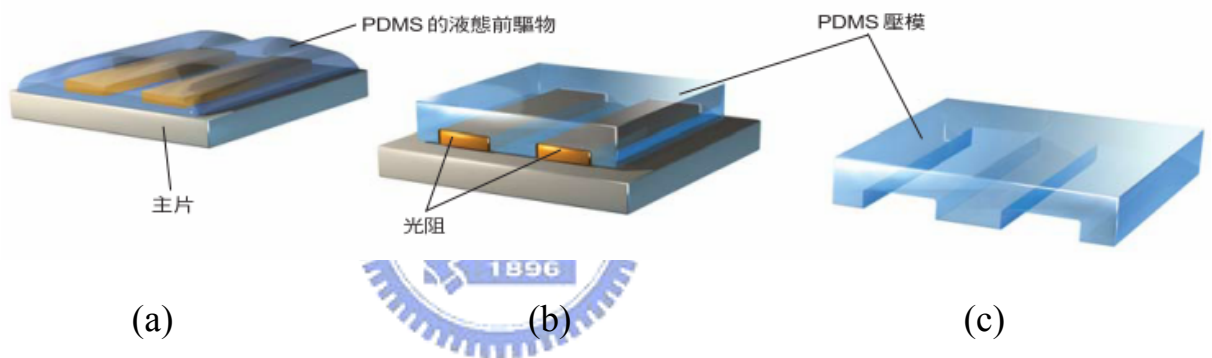


圖 1.2 軟蝕刻法中製備彈性壓模 [2]

(a)把PMDS的液狀前驅物倒於以光蝕刻法或電子束蝕刻法做出的淺浮雕主片上。(b)液體凝結微雨原來圖案相同的固體橡膠。(c)將PDMS壓模撥離主片。

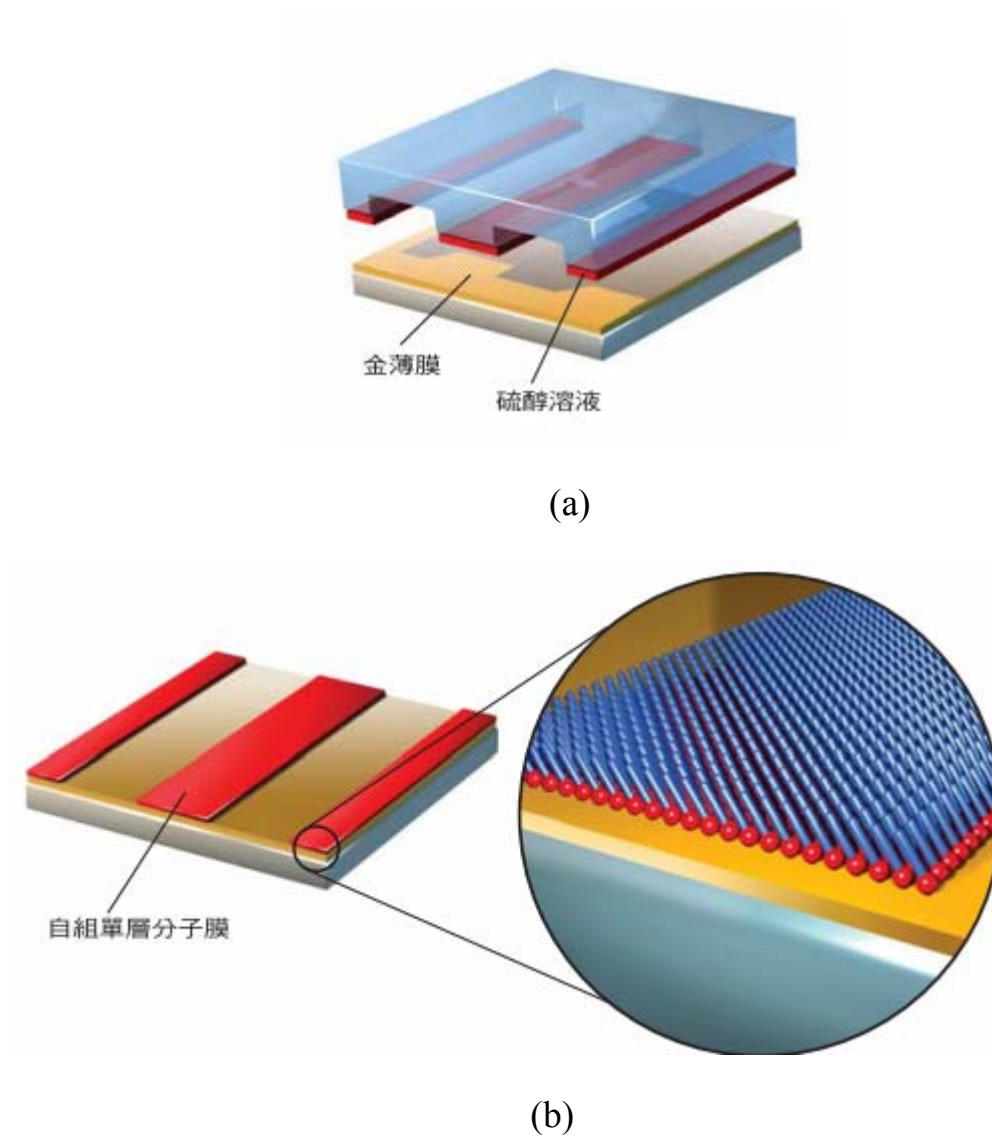
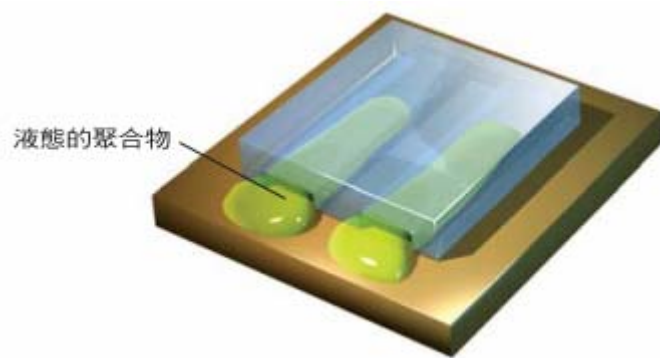
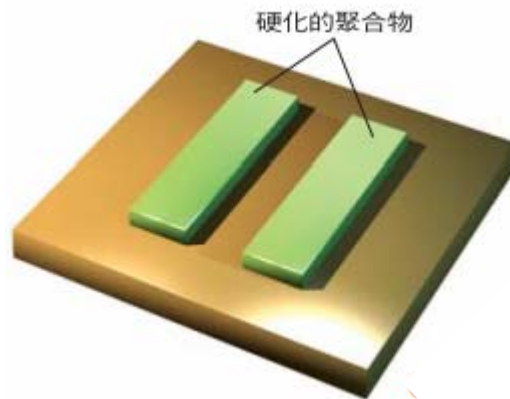


圖 1.3 微觸印刷 [2]

(a)將PDMS壓模沾上一種含有有機分子硫醇的溶液，然後壓在矽板的金薄膜上。(b)硫醇會再金的表面行程自組單層分子膜，複製出壓模的圖案，圖案裡的細節約五十奈米。[2]



(a)



(b)

圖 1.4 毛細作用微鑄模法 [2]

(a)將PDMS壓模置於堅硬的表面，然後讓一體聚物流到壓模與表面之間的空隙。(b)聚合物會硬化成我們要的圖案,圖案細節可以小於十奈米。

(4) 由小做大法

由小做大有兩種最主要的方法，就是用來製造「奈米管」及「量子點」的方法。科學家運用奈米大小的熔融金屬顆粒（通常是鐵）做為催化劑，以催化生長反應做出長長的圓柱形碳管。量子點是僅含數百個原子的小晶體。由於量子點裡的電子被局限在分得很開的能階上，所以量子點在激發後，只能發出一種波長的光。就是這個性質，讓量子點適合用來做生物標記。要製造量子點，其中一項過程便牽涉到金屬離子（如鎘離子），以及能釋放出硒離子的分子之間的化學反應，這個反應會生成硒化鎘晶體。關鍵就在於，當它們長到我們要的大小時，必須避免讓這些小晶體黏在一起。為了讓這些生長中的粒子彼此隔離，研究人員在有機分子的環境下進行這些反應，這些分子擔任界面活性劑，把生長中的硒化鎘粒子包裹起來。這些有機分子可以調節晶體的生長速度，並且避免它們堆聚在一起。在某種範圍內，可以藉著混合不同比例的有機分子，對粒子的幾何形狀加以控制。化學反應可以產生各種形狀的粒子，包括球狀、桿狀或具有四條胳膊的粒子。

把量子點的大小及化學成份做得一致，是很重要的一件事，因為點的大小決定它的電、磁和光學性質。研究人員可以藉著改變化學反應時間來選擇粒子的大小。有機的外層也有助於設定粒子的大小。當奈米粒子還只有幾個分子大時，因為有機外層還很疏鬆，所以粒子可以持續生長；一旦粒子長大，有機分子也就越發顯得擁擠。粒子有個最適合的大小，能讓有機分子的排列最穩定，因此也讓晶體表面保持最穩定的狀態。

量子點具備了幾個優點，使它們成為較好的標記。第一，藉著改變點的大小可以修改量子點螢光的顏色：粒子越大，發射的光越朝光譜的紅色端移動。第二，如果所這些硒化鎘的奈米粒子，有希望成為奈米科學的第一項商業化產品，而量子點公司（Quantum Dot Corporation）就正在發展，

要讓這些晶體成為生物標籤。研究人員能在蛋白質及核酸上標上量子點；將樣品照射紫外光後，這些晶體會在特定波長發出螢光，以標示出蛋白質的位置。許多有機分子也能夠發出螢光，不過有的點的大小都相同，則螢光光譜會很窄，也就是說它們會發出很純的光。這個性質很重要，因為它可以讓不同大小的粒子做為不同的標籤。第三，在照射紫外光後，量子點的螢光不會像有機分子那樣消退。做為生物研究的染料，這些點在很長的時間範圍內都可以觀測得到。

科學家也正在研究從各種膠體(懸浮的奈米粒子)做出結構的可能性。Christopher B. Murray及IBM華生研究中心的一個小組，正在探討怎樣利用膠體，製作出超高密度的資料儲存媒介。IBM小組的膠體含有小到三奈米的磁性奈米粒子，每粒約含1000個鐵原子及鉑原子。把膠體抹在表面上，讓溶劑揮發掉以後，奈米粒子會產生結晶，成為二維或三維的陣列。初步的研究顯示，這些陣列具有每平方英寸儲存10兆個位元資料的潛力，比起現有的記憶裝置，容量大了10~100倍。

綜觀上述幾種可製備奈米結構的方法，高額的製造成本，緩慢的製備速度等因素，均成為製備奈米結構上的阻力，如果我們可以降低生產各種奈米元件的成本，甚至提高生產的速度，一但奈米元件可快速製備，生產成本降低，則奈米裝置將會有更廣泛的運用。

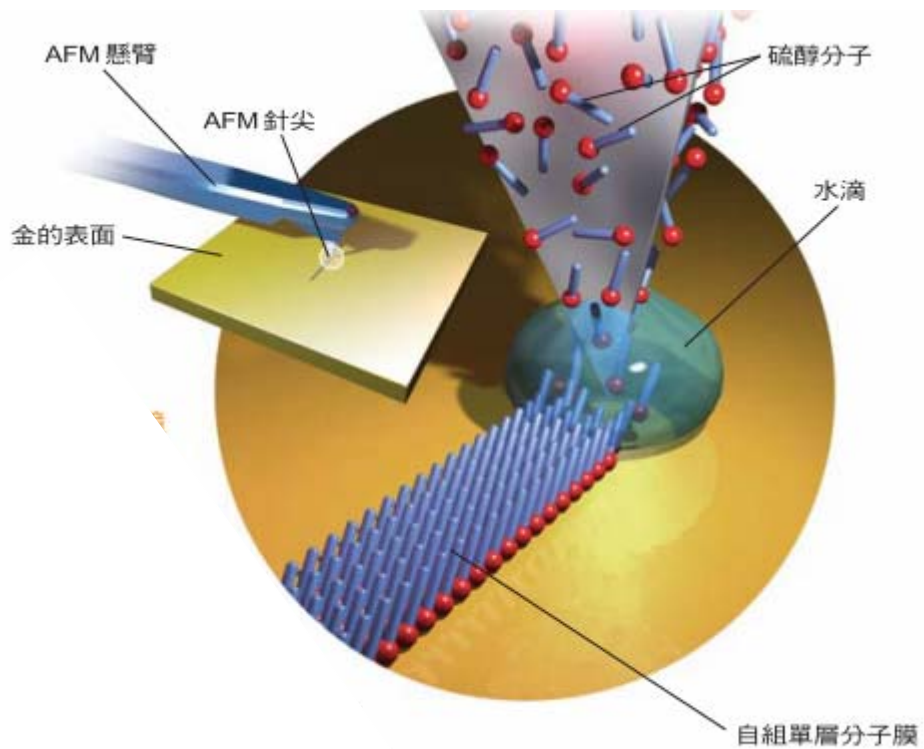


圖 1.5 點筆蝕刻法示意圖〔2〕

原子力顯微鏡的金字塔型針尖包覆著硫醇分子薄膜，微粒的水滴會在顯微鏡針尖和金的表面之間凝結。硫醇從針尖遷移到表面，然後形成自組單層分子膜。

1.3 電紡材料分類

電紡纖維之材料與運用相當多樣化，經由調變電紡參數，再配合各種性質不同的材料所製成的纖維，可使電紡纖維有不同的運用，故於製備特定用途之電紡纖維前，需先了解各種材料的基本性質，以求選擇出最適當的材料來進行電紡製程，以下將各種適合電紡製程之材料概分為高分子(polymers)、複合材料(composites)、陶瓷(ceramics)等三類來介紹。

1.3.1 高分子(polymers) [3]

高分子聚合物多具有相當高的分子量，一般指不固定數目的若干單元鏈節的組合。聚合物對於人類的生存和文明是至關重要的物質。人體、所有動植物組織及有機體的結構物質(如蛋白質、木材、樹脂等)都由高分子聚合物材料所構成。通常分為天然的與合成的兩種。天然聚合物在極大程度上構成了所有動、植物體。木材的纖維素，本身是多醣，蛋白質的單元鏈節是氨基酸。自然界中也發現許多無機聚合物，金剛石是碳原子彼此以單鍵連接的三維網狀結構。最重要的無機聚合物是二氧化矽，它具有矽與氧以化學鏈聯接成的部分有規、部分無規的三維網狀結構。在了解纖維素、蛋白質和橡膠等天然聚合物的結構和性質之後，對聚合物的生成進行了廣泛的系統研究。1909年Leo Baekeland發現苯酚與甲醛反應可得到多種有用的酚醛塑料。這是有機聚合物發展過程中最重要的階段，從而導致了多種合成聚合物的生產，在工業上廣泛用作纖維、塑料、合成橡膠、塗料和黏合劑等。 [3]

1.3.1.1 電紡高分子材料(electrospun polymer materials)

一般而言，可運用於電紡之高分子材料種類相當多，表1.1(a)至1.1(c)列出一些常見於電紡製程中的非生物降解合成高分子(non-biodegradable synthetic polymers)及其所對應之溶劑。

由於電紡纖維之直徑可達奈米等級，故生物可降解性高分子(biodegradable polymers)與天然高分子(natural polymers)之電紡纖維常被用來取代錯綜的細胞組織，表1.2與表1.3分別列出目前電紡常用之生物可降解性高分子與天然高分子。〔4〕

1.3.2 複合材料(composite material)

亦稱複合物(composite)。由兩種或兩種以上不同性質的材料複合在一起所形成的一種新的固體材料。在某種特定的場合應用，其性能優於原始組成物。確切地說，複合材料是由一種基底材料(如塑料)和在基體組織中嵌埋另一種纖維強化材料(如碳化矽纖維)，而構成的複合材料的顯著特性由分散埋置在一種物質構成的基體組織中的另一種物質的纖維獲得。一束纖維的結構性能值很低，但如果把它們分散埋置在一種基體材料中，該基體材料即起到一種黏結劑作用，把纖維黏附在一起，並使其固化成整體材料，則纖維的強度大大增強。堅硬的纖維賦予複合材料以結構強度，而基體組織則保護纖維免於直接遭受環境應力的破壞和有形損傷，並使複合材料保持熱穩定性。纖維-基體複合也減小材料完全斷裂的可能性。如果一根纖維失效，則斷裂不會擴展到其他纖維。而在單一材料某點產生的裂紋，將連續擴展，直到整個材料斷裂失效。〔5〕

1.3.3 陶瓷材料(ceramics)

陶瓷材料與高分子材料之區別在於，陶瓷材料之奈米纖維需要先由陶瓷材料之先驅物進行電紡製程之後，在進行燒結得到陶瓷纖維。一般而言，陶瓷材料是一種結合了金屬與非金屬元素的材料，通常以氧化物、氮化物或碳化物的形式存在，由於陶瓷材料兼具耐熱、耐腐蝕、硬質性，皆屬高科技必要的基本特性，陶瓷材料現已運用於生醫領域，例如碳酸鈣等等。奈米尺度下的陶瓷材料與同體積下的陶瓷材料比較，具有極大的表面積，故於科技發展上也具有相當大的淺力。表1.4列出一些常用於電紡製程中的陶瓷材料。〔4〕



1.4 電紡簡介

電紡(electrospinning)技術之由來可追溯至西元1882年，Rayleigh率先開始研究液體導電後，於電場下的行為模式，西元1934年，Formals發表了電紡相關的第一篇專利，此專利一經揭露，立刻受到高度的重視，引起許多來自各種領域之科學家高度的關切，紛紛投入該研究領域從事研究工作。〔6〕

另外，根據國際知名學術刊物SCI所統計的資料指出，從2000年以來，SCI所收錄關於電紡之文獻便有一千三百餘篇。從2004開始，電紡領域之文獻數目呈現倍數般的增加，2007當年發表的文獻引用該年文獻之比例，已超過其他年次所發表的文獻，這暗示著電紡之種種特點於全球已被廣為研究。

電紡的基本原理如圖1.1所示，將高分子聚合物溶液或熔融狀態的高分子聚合物置入針筒中，利用蠕動幫浦控制射出的流速，使高分子聚合物溶液流出針頭後，液滴便懸在針頭上，此時將帶電的高分子聚合物溶液施以幾十萬伏特的高壓電，此電位差將使溶液在毛細管上形成一半圓形液滴，隨著電壓的增加，溶液間所帶電荷斥力大於溶液的表面張力時，液滴便克服其表面張力而形成一液柱，此時液柱又受電場的作用力而產生拉伸與形變，分裂出更細的液柱，此時溶劑便於過程中揮發形成更細的纖維，隨著重力與電場的作用，纖維便掉落於收集區上，累積形成不織布狀之纖維膜。

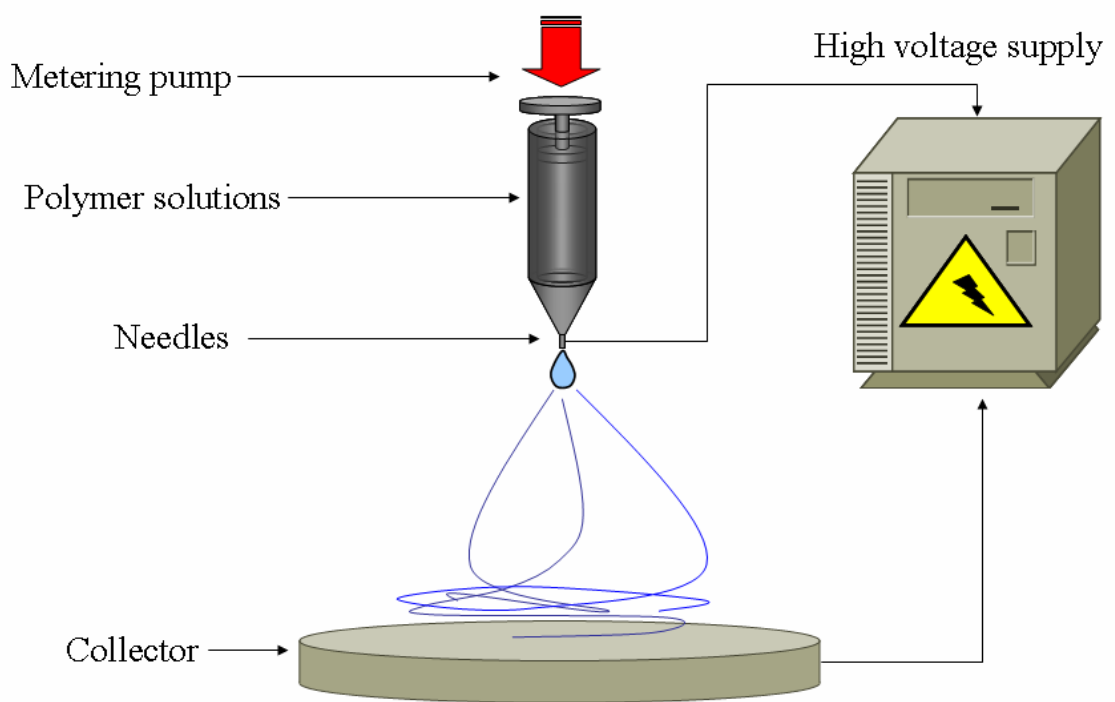


圖1.6 典型的電紡原理示意圖

1.5 電紡參數

1.5.1 高分子溶液參數(polymer solution parameters) [4]

一般而言，高分子溶液之特性往往影響著整個電紡之結果，例如表面張力的影響，使得珠狀般之突起物沿著纖維產生，溶液的黏彈性與導電度則決定了纖維的伸長量，本節將簡單介紹高分子溶液之各種特性以及其對於電紡纖維之影響。

(1) 分子量(molecular weigh)與黏度(viscosity)

莫耳(mole)是一種化學上測量原子、分子或其他特定粒子等極小物體的標準科學單位，1莫耳物質中所含基本微粒的個數等於亞佛加厥常數，符號為 N_A ，數值是 6.0221367×10^{23} ，常簡化為 6.02×10^{23} 。分子量的定義為每莫耳該分子的總重，以克為單位。而黏度為流體(液體或氣體)抵抗形變或阻止相鄰流體層產生相對運動的性質，黏度是流體流動時，構成阻力的一個重要因素。 [7]

一般而言，溶液中高分子的分子量會影響溶液的黏度，例如以種類相同而分子量不同的高分子分別溶解在溶液中時，溶解分子量較高的溶液黏度則較高。紡絲溶液中，高分子分子量以及溶液的黏度，是紡絲製程成功的關鍵因素之一，當紡絲溶液離開針尖往收集裝置移動時，靠著分子鏈之間的彼此纏繞，才能使得紡絲溶液得以維持絲狀而不分裂開來，也正因為此種原因，單體高分子溶液(monomeric polymer solution)無法順利的運用在紡絲製程中。

高分子的分子量大小，同時也代表著分子鏈的長度，分子鏈長度越長，代表著在溶液中糾結的程度越大，使得溶液的黏度增加，同樣的道

理，增加高分子的濃度，其糾結的程度也會提高，故亦可使溶液的黏度增加，於紡絲過程中，維持紡絲纖維的連續性。當溶液中高分子的分子量過大時，將會使得蠕動幫浦較難將溶液推擠出針頭，或是容易產生乾硬的現象而堆積在針頭，故選擇分子量的大小也必須要考慮針頭直徑的大小。

根據文獻指出，當溶液的黏度過低時，沿著纖維會出現如串珠般的珠狀突起，當增加紡絲溶液的黏度時，突起物外型也由珠狀聚縮變成紡錘狀，最後消失，只剩下直線狀的纖維。在黏度低，較少的溶劑分子與分子鏈糾結，多餘的溶劑分子彼此間產生表面張力影響，產生珠狀突起沿著纖維產生。而當溶液黏度較高時，相對的溶質分子鏈的糾結程度提升，溶液才能夠被徹底的拉伸。另外，當黏度增加時，分子間會產生較大的阻力，抵抗靜電力排斥力，故纖維線徑也會跟著增加。



(2) 表面張力(surface tension)

表面張力主要取決於給定液體內部微粒間的引力，也取決於與該液體所接觸的氣體、固體或液體，這種張力使液體表面表現為像一張展開的彈性膜。表面張力的定義為其定義為作用在液體接觸邊緣線上每單位長度所受的垂直作用力的大小，單位為單位為牛頓/公尺或焦耳/平方公尺。

電紡製程需由帶電的溶液克服液滴的表面張力而產生，使用收集裝置收集纖維時，由於溶劑的表面張力影響，可能使得一些珠狀物沿著纖維成形。由於表面張力會使得每單位體積的溶液之表面積達到最小，故當表面張力越大時（越多溶劑可以作用時），越容易使得溶液聚縮在一起並形成球狀。

若溶液的黏滯性較高，於電場的作用之下，溶液中分子間牽引的力量加大，溶劑分子會覆蓋在糾纏的高分子上，因此降低了溶劑分子因表面張

力作用的影響，而聚集在一起。

酒精(ethanol)這類的溶劑擁有較低的表面張力，如果使用這類的溶劑可以使得纖維的外型較平順，另外，添加介面活性劑(surfactant)也可降低表面張力，即使是某些難溶的介面活性劑，仍然能夠提升纖維表面的平整度。

(3) 導電度(conductivity)

導電度的定義為將電流通過 1cm^2 截面積，長 1cm 之液柱時電阻(resistance)之倒數，單位為 Ω/cm (mno/cm)。電紡製程由液滴表面帶電的溶液之排斥力克服液滴的表面張力所產生，故當溶液的導電度越高，代表所能攜帶的電量越多，溶液的帶電量會因離子的增加而提高，許多藥物或蛋白質溶解在水中時，也會以離子的形式存在。先前已提過，當溶液沒有被完全拉伸時，容易使纖維上產生珠狀般的鼓起，故當加入微量的鹽類或高分子電解液時，帶電量的增加使得溶液更能夠被完全拉伸開來，故可以產生外型更加平滑的纖維，同時纖維的線徑也會更小，但當溶液被拉伸時，黏彈性溶液本身具有的彈性恢復力(viscoelastic force)將會與庫倫靜電力成正比，故纖維之線徑也不會無限制的減少。

由於提高離子的濃度可以使得帶電量增加，故臨界電壓可以降低，並且使得撓曲不穩定(bending instability)的現象增加，故纖維收集的範圍便可以增加，使得收集到的纖維由於路徑的增加而有序化。

雖然大部分的有機溶液都被認為是非導體(non-conductive)，但仍有部份的有機溶液擁有一定程度的導電度(conductivity)，在電紡製程中，使用導電度較高的溶液可獲得珠狀突起物較少的纖維，表1.4列出了一些電紡製程中常用的溶劑之導電度。

經由以往的實驗觀察得知，添加NaCl的溶液所製成之纖維線徑最小，添加NaH₂PO₄的溶液所製成的線徑次小，而添加了KH₂PO₄的溶液所製成之纖維線徑最大，造成此種現象最主要的原因是因為鈉離子(sodium ions)與氯離子(chloride ions)的原子半徑(atomics radius)較鉀離子(potassium ions)與磷酸鹽離子(phosphate ions)來的小，在電場的作用之下，較小的離子遷移率較高，使得伸長率提高，故可使電紡纖維的線徑更加變小。

欲提高導電度的方法有許多種，例如添加苺基三甲基氯化銨(triethyl benzyl ammonium chloride)時，可以提升溶液的導電度並降低表面張力，進而減小纖維的線徑。此外，也可藉由改變溶液的PH值亦可提高導電度。

(4) 介電效應(dielectric effect)

溶劑的相對電容率(dielectric constant)，又稱介電常數，用來表示電絕緣材料的性質，對於電紡製程也有極大的影響，一般而言，使用介電常數較高的溶液所得到的纖維中，珠狀突起的情況減少，同時觀察纖維收集的面積，亦可發現擾動不穩定(bending instability)的情況也會同時增加，纖維的直徑相對減小。

例如添加N,N-Dimethylformamide(DMF)時，由於其擁有較高的介電常數，可製備出較細緻的纖維，表1.5列出一些電紡製程當中，常用溶劑之介電常數。

然而添加介電常數較高的溶液雖然可以提升電紡纖維各方面的性質，但混合的溶劑間交互作用的影響也需要考慮，例如添加不同的溶劑可能會改變原本高分子的溶解度等等。

1.5.2 製程參數〔4〕

另外一類影響電紡製程的因素為製程中外加的因素，包括了施加的電壓，進給的速率，溶液的溫度，收集裝置，針尖的直徑，收集的距離等等均屬於本節討論的範圍。

(1) 電壓(voltage)

電紡製程需要高壓電的供給，使得針尖前端的液滴攜帶足夠的電量，靠庫倫力的互相排斥，克服表面張力之後，形成泰勒錐〔8〕，一般而言，超過6KV的正電或負電即可使得針尖前端的液滴扭曲而形成泰勒錐，隨著電壓的增加，射出物的加速度跟著提高，落下之液體體積增加，容易使得泰勒錐的體積變小，變的較不穩定，當落下的體積比蠕動式進給幫浦所進給的速度來的大時，泰勒錐將會退回至針頭內部。

電壓的供給以及其造成的電場，對於纖維的拉伸以及加速度有極大的影響，大部分而言，高電壓之下，庫倫力互相排斥使得纖維的拉伸情況較佳，可以使得纖維線徑較小，文獻上也指出，這也可使得溶劑的揮發速度加快，獲得較乾燥的纖維。而低電壓的情況之下，由於電場較小，加速度也減小，溶液離開針間至到達收集裝置的時間增加，成形時間較長，則可收集到較完整的纖維。

提高電壓不止影響纖維成型後的外觀，同時也會影響到高分子纖維的結晶度(crystallinity)，高壓電場的影響，可以使得高分子的排列更加整齊，但電壓超過某個強度，結晶度反而會下降，因為電壓提高會使得收集時間減少，故必須讓高分子被收集之前有足夠的時間排列，兩種條件同時存在才會使得高分子結晶度提升。另外，由於電場強度會影響電紡製程，故也可藉由外加電場來影響纖維收集前的路徑。

(2) 進給速率(feed rate)

當電壓固定時，必須找到某種適合的進給速度來產生泰勒錐，當進給速度增加時，纖維線徑與珠狀突起的尺寸。這種利用進給速度增加來增加線徑的方法，由於體積的增加，所以必須配合增加電壓，才能夠使得溶液之間產生拉伸的情況。

另一方面，由於從針尖溢出的溶液較多，射出的纖維可能無法在同樣的時間及時把溶劑揮發掉，這些殘餘的溶劑可能使得纖維黏融在一塊，故較低的進給速率可以使得溶劑有較長的時間揮發。

(3) 溫度(temperature)

當我們提高電紡溶液的溫度時，可以提高溶劑揮發的速度，並且降低溶液的黏滯性質，例如當以聚酯氨(polyurethane)做為電紡材料時，由於提高溫度可以使得黏滯性降低，溶解度提高，使得纖維能夠拉伸的更徹底，故所收集到的纖維直徑更加一致。當黏滯性降低時，被抵銷的庫倫靜電力較少，更能夠拉伸纖維使得直徑更小，但是當使用生物基材，例如蛋白質或酵素等等，過高的溫度反而會破壞結構，使其喪失原本的功能性。

(4) 收集裝置(collector)

由於針頭與收集裝置之間必須要有一定的電場存在，故一般而言收集裝置均以可導電的材料來設計，例如接地的鋁圈等等，於針尖與收集裝置之間產生固定的電位差。若使用不導電的收集裝置時，纖維上的電荷很快的就會聚集在收集裝置上，使得收集到的纖維變少，一般而言，可以在不導電的收集裝置上被收集的纖維，由於受到累積在收集裝置上的電荷的排斥，通常其填充密度(packing density)較低。另外，使用多孔性材料的收集

裝置，例如紙、金屬網等，由於溶劑的揮發速度較快，所收集到的纖維填充密度較低。

(5) 針頭直徑(pipette orifice)

電紡射出的針頭直徑對紡絲的結果有一定的影響，紡絲時使用較小的針頭可以減少珠狀(beads)纖維的數量，同時也可以減少阻塞的現象，射出的纖維線徑也較小，主要的原因是由於電紡過程中，接觸到空氣的面積相對減少。此外，當針頭的孔徑較小時，針頭上所附著的液滴也相對較小，使得液滴的表面張力較大，當施加相同的電壓時，便會需要較大的庫倫力，才能造成紡絲纖維產生，故射出時加速度也會較小，纖維於收集前也有較多的時間彼此拉伸，使得收集到的纖維較細，值得一提的是，當針尖的孔徑過小時，將無法造成液滴懸掛在針尖上，這點值得多加注意。



(6) 收集距離(distance between tip and collector)

在大部分的情況下，纖維收集時間與電場強度兩變因對紡絲結果所造成的結果相似。當我們調整針尖與收集設備之間的距離時，纖維的收集時間減少，而電場的強度則會增加，在纖維被收集之前，必須要有足夠的時間使得溶劑揮發，當縮短針尖與收集設備之間的距離時，電場加大，加速度也相對增加，當紡絲纖維落下在收集裝置時，其中的溶劑並未完全揮發，而這些多餘的溶劑使得纖維收集時，彼此間交錯處產生黏融狀的產生，而這種於交錯處沾黏的現象，也提升了紡絲薄膜的整體強度。

除了影響纖維彼此沾黏的現象，縮短收集距離對於纖維的外型也有影響。當收集距離過短時，針尖與收集裝置間的電場強度增加，故縮短收集距離與增加電壓會產生相同的影響，容易產生珠狀突起的纖維。稍微增加

收集距離時，代表纖維的飛行時間也較長，纖維於收集前可拉伸的更細，故纖維的平均直徑會相對的減小。當加大收集距離時，由於針尖與收集裝置間之電場與距離平方成反比，故電場急遽的下降，反而使得纖維平均直徑增加，故電壓與收集距離之間必須取得最佳化的條件來收集纖維。



1.5.3 環境參數〔4〕

截至目前為止，對於製程周圍環境影響研究較少，一般而言，周圍環境與電紡纖維間的交互影響相當重要，溼度較高的情況之下，所產生的纖維表面會有孔洞狀，而周圍的電場等也會影響電紡的結果。

(1) 溼度(humidity)

經由以往的文獻指出，環境的溼度對於溶解於易揮發溶劑的高分子，容易造成纖維表面有圓形的孔洞產生，隨著濕度的提升，孔洞的大小與深度也跟著提升，直到孔洞間彼此癒合。環境的溼度影響著溶劑的揮發速度，當溼度相當低的時候，易揮發的溶劑可能會在溶液尚未離開針尖便開始揮發，故一般電紡製程在進行幾分鐘之後便會由於溶質堆積於針尖而停止。



(2) 氣候(type of atmosphere)

電紡環境周圍的空氣組成對於電紡製程也有一定的影響，不同的氣體在高壓電場的作用之下，會有不同的反應，例如氦氣(Helium)在高壓電場作用下會解離，使得電紡製程無法進行。

(3) 壓力(pressure)

一般而言，當電紡環境的壓力低於大氣壓力時，針尖中的溶液由於壓力的影響會急遽的湧出，造成不穩定的現象產生，隨著壓力的降低，針尖處的液體會產生發泡現象，使電紡製程不易進行。

1.6 研究動機

一般傳統的電紡絲，可射出尺寸達奈米級的纖維，透過上節所介紹之各種紡絲參數的調變，可輕易控制纖維的直徑，沉積於收集盤上可收集到不織薄膜（圖1.2、圖1.3），於細胞組織工程、奈米濾材、光電電池、紡織工業等方面均有諸多運用，另一方面利用外加電場的影響，可控制纖維沉積方向，加強各方向強度，提升機械性質。

關於電紡方面的研究雖由來已久,但國內外可追朔之文獻內容多半侷限於生物以及化學相關領域,針對製備纖維的過程分析、力學分析、數學模型的建立以及理論分析方面的研究甚少。國內目前雖已有部分團隊開始致力於電紡領域的各種研究，但以上這種種利用奈米纖維製成的薄膜，雖於各方面運用不勝枚舉，但鮮少有人以微觀的角度來探究製成薄膜的單根奈米纖維，或加以改造及運用。一根自毛細管口射出的纖維若可以透過外加電場、濃度、溫度、收集方式等改變，使原本單調的直線狀纖維變成扭曲、螺旋等特殊形狀，利用本身尺寸已達奈米等級，再加上電紡幾乎沒有材料的限制等等優點，各種特殊造型之纖維將可以比原本僅組裝成薄膜有更廣泛的運用。

基於以上理由，本研究以製備螺旋狀奈米纖維為目標，利用調整纖維兩側之導電度，改變原本直線狀之奈米纖維。

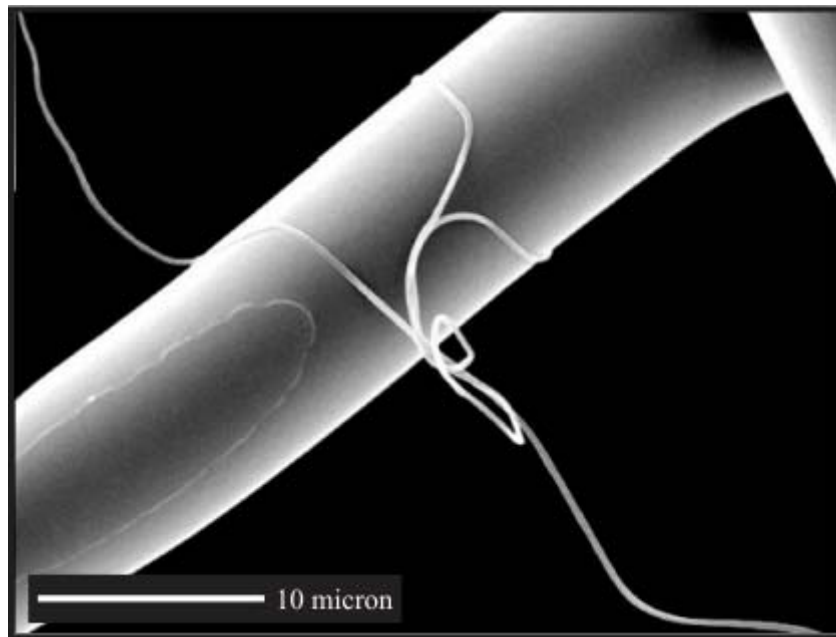


圖 1.7 電紡纖維與傳統纖維之比較 [9]

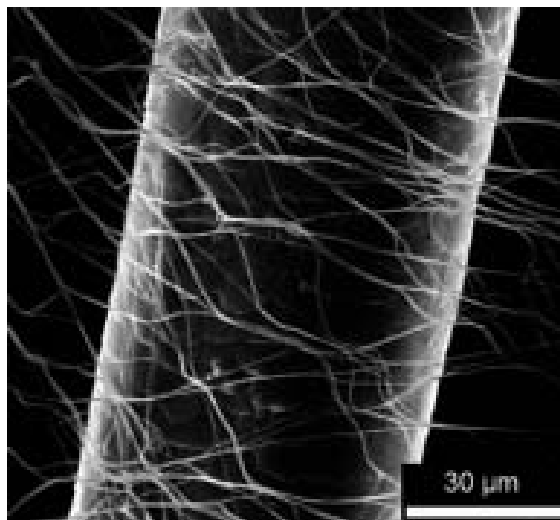


圖1.8 電紡纖維與人類毛髮之比較 [10]

1.7 本文架構

第一章序論中針對各種微型化技術之特點做概略性介紹，突顯出靜電紡絲製程之優點，並介紹靜電紡絲的作用原理，針對各種影響靜電紡絲參數以及各種場合下適用材料分別討論，目的為使讀者對於靜電紡絲有全貌性的了解。

第二章文獻回顧，針對傳統靜電紡絲製程中所成型之直線纖維，提出改良纖維外型，並運用於微型化技術的構想。此章中並將目前學術界對於紡絲纖維改變外型之研究逐一介紹。由文獻回顧中可知，目前對於紡絲纖維的運用幾乎侷限於生化領域，鮮少有運用於機械領域上的機會，有鑒於此，並對於目前此種研究之優缺點加以討論。

第三章實驗理論與假設中，提出了各種製備奈米螺旋狀纖維的理論，並根據理論設計一種創新的靜電紡絲設備，藉由調整實驗參數，配合雙管射出之針頭，達成製備螺旋狀纖維的目的，與以往之各種製備奈米微結構的方法相比，具有設備簡單、成本低、快速等等優點。

第四章實驗中，介紹了本文中所使用的各種儀器設備、藥品、耗材，4.2節中介紹本實驗步驟，以及藥品的調配方式。

第五章結果與討論中，將使用雙管針頭製備之纖維，使用導電度不同但濃度相同的兩種溶液，製備出螺旋狀之奈米纖維。

第六章中，提出了本研究之未來工作，及預期其發展的可能性。

表 1.1(a) 常見的電紡合成高分子材料〔4〕

Synthetic Polymer	Solvent	Concentration
Nylon 4,6	Formic acid	10wt%
Nylon 6 Mw 43,300	1,1,1,3,3,3, hexafluoro-2-propanol	15wt%
Nylon 6,6	96% Formic acid	12.1wt%
Nylon 12 Mw, 32,000	1,1,1,3,3,3, hexafluoro-2-propanol	15wt%
Polyacrylic acid, Mw: 250000	Ethanol	6wt%
Polyacrylonitrile, Mw 114,000g/mol	Dimethylformamide	15wt%
Polyamide-6, Mw: 17000	85% v/v formic acid	34%w/v
Polyamide-6, Mw: 20000	85% v/v formic acid	34%w/v
Polyamide-6, Mw: 32000	85% v/v formic acid	22%w/v
Poly(benzimidazol), PBI	Dimethyl acetamide, 185°C	20wt%
Polycarbonate	Dichloromethane	15wt%
Polycarbonate, Bisphenol-A	Chloroform	15wt%
	Dimethyl formamide: Tetrahydrofuran	15wt%
Poly(etherimide), PEI	1,1,2-Trichloroethane	14wt%
Poly(ethylene Terephthalate), Intrinsic Viscosity: 0.82+0.02	Trifluoroacetic acid	0.2g/ml
Poly(ethylene oxide) Mw 400,000	Water	10wt%
Poly (styrene-butadiene-styrene) triblock copolymer, Mw 151,0000g/mol	75% Tetrahydrofuran: 25% dimethylformamide	14wt%

表 1.1(b) 常見的電紡合成高分子材料〔4〕

Synthetic Polymer	Solvent	Concentration
Polystyrene, Mw:299000Da	t-Buylacetate	20% (w/v)
	Chlorobenzene	30% (w/v)
	Chloroform	30% (w/v)
	Dichloroethane	30% (w/v)
	Dimethylformamide	30% (w/v)
	Ethylacetate	20%(w/v)
	Methylethylketone	20%-30%(w/v)
	Tetrahydrofuran	29%(w/v)
Polysulfone, Bisphenol-A. Inherent Viscosity. 0.6dl/g	90% N,N-Dimethylacetamide: 10% Acetone	15%(w/v)-20%
Poly (trimethylene terephthalate) Inherent viscosity = 0.92	50% Trifluoroacetic acid 50% Methylene Chloride	16wt%
Poly (urethane)	60% Tetrahydrofuran: 40%N,N-Dimethylformamide	13wt%
Poly (urethane urea)s Mw 42,000	20%THF: 80% Isopropyl Alcohol	35wt%
Poly (vinyl alcohol) Mw 13,000-50,000	Water at 80°C	25wt%
Poly (vinyl carbazole)	Dichloromethane	7.5wt%
Poly (vinyl chloride), PVC	60% Tetrahydrofuran: 40% N,N-Dimethylformamide	13wt%
75% Poly (vinyl chloride) 25% Poly (urethane) blend	60% Tetrahydrofuran: 40% N,N-Dimethylformamide	13wt%

表 1.1(c) 常見的電紡合成高分子材料〔4〕

Synthetic Polymer	Solvent	Concentration
25% Poly (vinyl chloride): 75% Poly (urethane) blend	60% Tetrahydrofuran: 40% N,N-Dimethylformamide	13wt%
Poly (vinyl pyrrolidone)	Ethanol	4wt%
	65% ethanol: 35% DMF	4wt%
Poly(vinylidene fluoride), PVDF	N,N-Dimethylacetamide	25wt%
Poly (vinylidene fluoride- co-hexafluorpropylene, P(VDF-HFP)	70% Acetone: 30% DMAC	12-18wt%

表1.2 常見電紡可降解性高分子材料. [4]

Biodegradable Polymer	Solvent	Concentration
Degradable Polyesterurethane, DegraPol®	Chloroform	30wt%
Poly(ϵ -caprolactone) Mw 80,000	Chloroform	10wt%
Poly(ϵ -caprolactone) Mn 80,000	85%N,N-Dimethylformamide:15% Methylene Chloride	7-9wt%
Polydioxanone	1,1,1,3,3,3 hexafluoro-2-Propanol	42-167g/ml
Polyglycolide Mw 14,000-20,000	1,1,1,3,3,3 hexafluoro-2Propanol	8wt%
Poly (L-lactic acid) Mw 300,000	70% Dichloromethane: 30% n,n-dimethyl-Formamide	2-5wt%
Poly (L-lactic acid) Mw 450,000	1,1,1,3,3,3 hexafluoro-2-Propanol	5wt%
Poly (L-lactide-co- ϵ -Caprolactone) [75:25] Block copolymer	Acetone	3-9wt%
Poly (D,L-lactide-co-Glycolide)[85:15,PLGA]	50% Tetrahydrofuran: 50% Dimethylformamide	0.05g/ml
Poly (L-lactide-co-Glycolide) [10:90, PLGA] Mw 100,000	Hexafluoroisopropanol	5-7wt%
Poly (lactic-co-glycolic Acid) [50:50 PLGA] Mw 25,000	1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-Propanol	15%
Poly (L-lactic-co-glycolic Acid) [50:50 PLGA] Mw 108,000	Chloroform	15%

表 1.3(a) 常見電紡天然高分子材料〔4〕

Natural Polymer	Solvent	Concentration
Bombyx mori silk fibroin	Formic acid	9-12wt%
80% Bombyx mori silk Fibroin: 20% Poly (ethylene oxide), Mw, 900000g/mol	Water	7.1wt%
20% Casein: 80% Poly (ethylene oxide) Mv600,000	5% aqueous triethanolamine	5wt%
80% Casein: 20% Poly (ethylene oxide) Mv 600,000	5% aqueous triethanolamine	10wt%
30% Casein: 70% Poly (vinyl alcohol) Mv 124,000-186,000	5% aqueous triethanolamine	10wt%
50% Casein: 50%Poly (vinyl alcohol) Mv: 124,000-186,000	5% aqueous triethanolamine	10wt%
Cellulose Acetate	N,N-dimethyl acetamide: Acetone [1:2]	15wt%
	85% acetone: 15% water	17wt%
Chitosan Mv 210,000, Degree of deacetylation 0.78	70% Trifluoroacetic acid 30% Methylene Chloride	8wt%
50% Chitosan with 90% Degree of deacetylation: 50% Poly (ethylene Oxide), 1500 kDa to 4000kDa	2wt% acetic acid	6wt%

表 1.3(b) 常見電紡天然高分子材料〔4〕

Natural Polymer	Solvent	Concentration
Collagen Type I	1,1,1,3,3,3 hexafluoro-2-propanol	0.083g/ml
Collagen Type II	hexafluoropropanol	Not indicated
Collagen Type III	1,1,1,3,3,3 hexafluoro-2-propanol	0.04g/ml
50% Collagen Type I: 50% Collagen Type III	1,1,1,3,3,3, hexafluoro-2-propanol	0.06g/ml
Fibrinogen Fraction I	90% 1,1,1,3,3,3 Hexafluoro-2-propanol: 10% 10x minimal Essential medium, Earle's Without L-glutamine and Sodium bicarbonate	0.083g/ml
Gelatin Type A	2,2,2-trifluorethanol	10-12.5wt%
50% Gelatin Type A: 50%Poly (caprolactone)	2,2,2-trifluorethanol	10wt%
Wheat Gluten	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-Propanol	10%(w/v)

表 1.4 電紡常用溶劑之導電度

Solvent	Conductivity (mS/m)
1,2-Dichloroethane	0.034
Acetone	0.0202
Butanol	0.0036
Dichloromethane/ Dimethylformamide (40/60)	0.505
Dichloromethane/ Dimethylformamide (75/25)	0.273
Dimethylformamide	1.090
Distilled Water	0.447
Ethanol	0.0554
Ethanol (95%)	0.0624
Ethanol/Water (40/60)	0.150
Methanol	0.1207
Propanol	0.0385
Tetrahydrofuran/Ethanol (50/50)	0.037

表 1.5 電紡常用溶劑之介電常數

Solvent	Dielectric constant
2-Propanol	18.3
Acetic acid	6.15
Acetone	20.7
Acetonitrile	35.92-37.06
Chloroform	4.8
Dichloromethane	8.93
Dimethylformamide	36.71
Ethyl acetate	6.0
Ethanol	24.55
m-Cresol	11.8
Methanol	32.6
Pyridine	12.3
Toluene	2.438
Trifluoroethanol	27.0
Water	80.2
Tetrahydrofuran	7.47

第二章 文獻回顧

2.1 簡介

在公元2004年之前，電紡領域所有的學術研究幾乎都僅針對生物及化學領域之相關問題在鑽研與研究，關於成形過程中數學模型的建立以及力學的分析等種種研究，可謂寥寥無幾，2004年之後才逐漸有學者開始研究如何以電紡製程製備出有別於以往之直線纖維，諸如螺旋狀纖維、中空奈米纖維、扁平狀纖維、麻花狀之纖維、珠狀奈米纖維等等(圖2.1~圖2.6)。以下將目前研究非直線電紡纖維之文獻概分四類，逐一介紹。

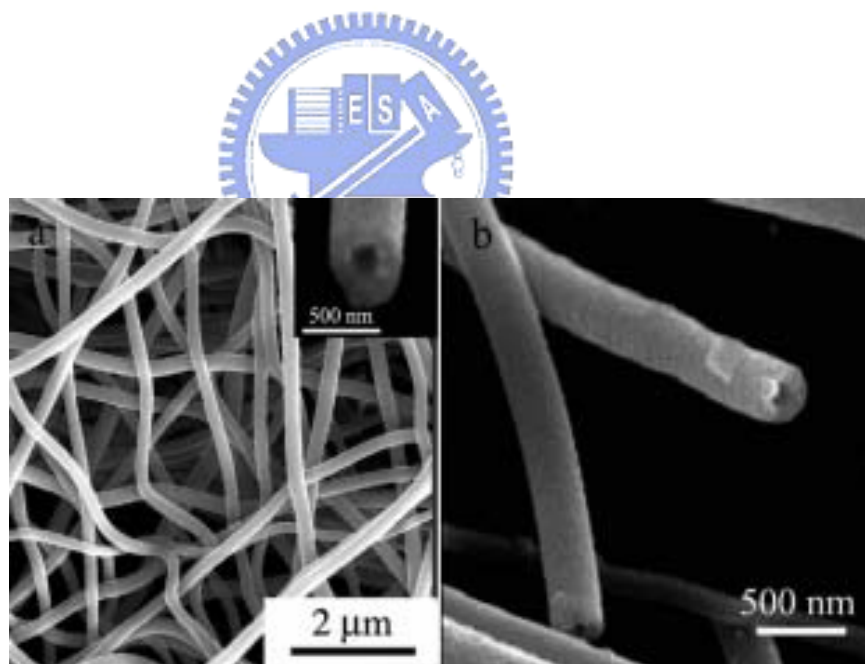


圖 2.1 中空狀之奈米纖維 [11]

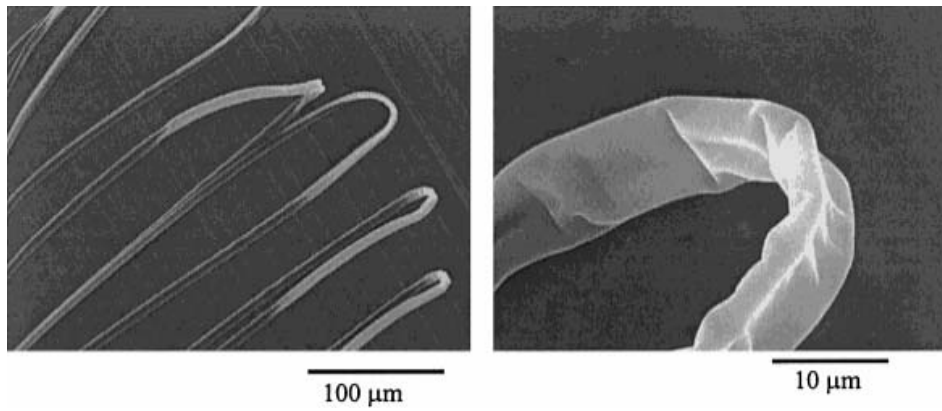


圖2.2 扁平帶狀之奈米纖維〔12〕

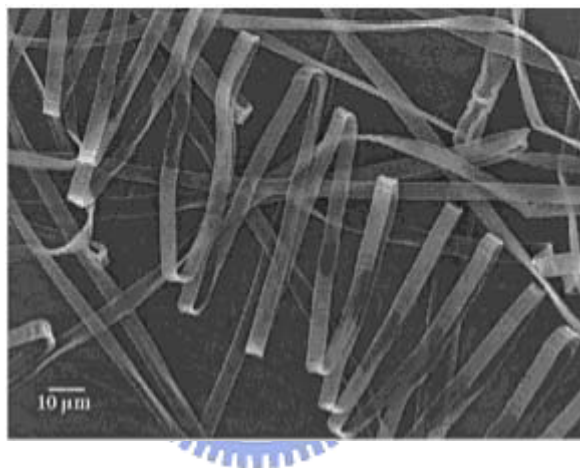


圖2.3 扁平帶狀之奈米纖維〔12〕

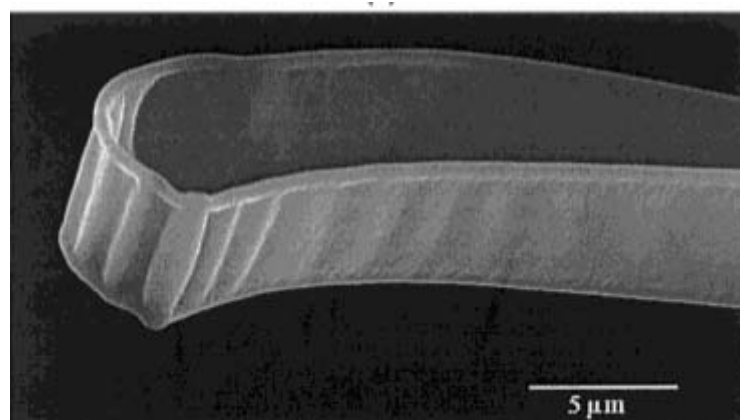


圖2.4 扁平帶狀之奈米纖維〔12〕

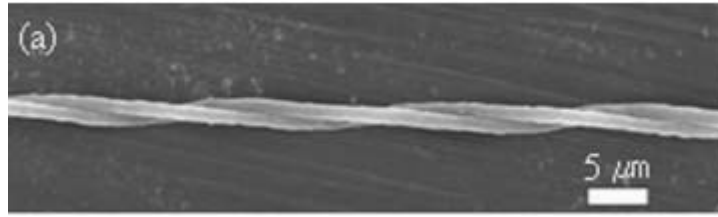
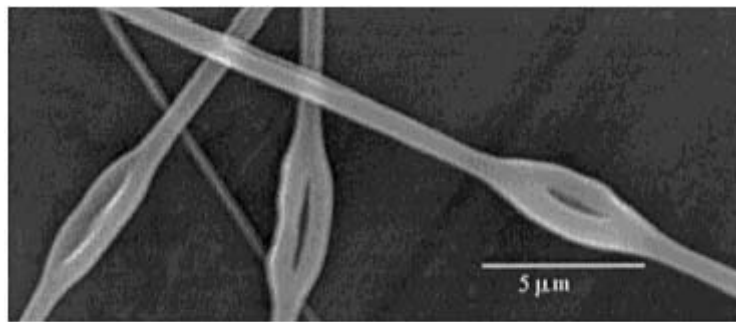
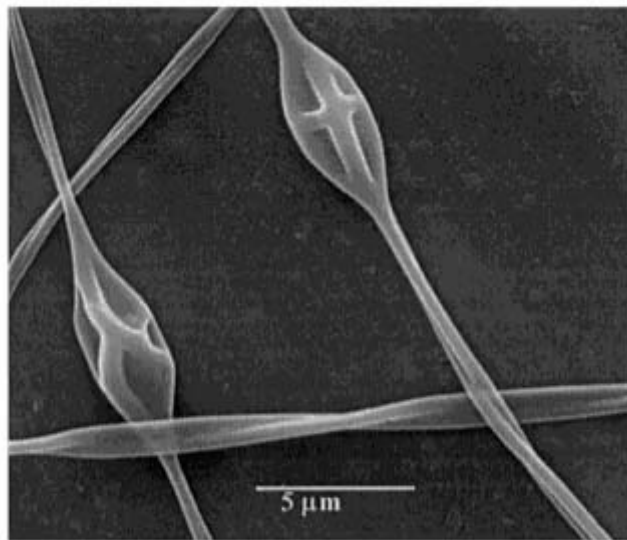


圖2.5 扭曲狀的螺旋纖維 [12]



(a)



(b)

圖2.6 珠狀之奈米纖維 [12]

2.2 以兩種高分子溶液混合製備螺旋狀纖維

2004年 Gary C. Tepper 等人發表了一篇關於使用聚氧化乙烯(PEO, polyethylene oxide)及PASA (aniline sulfonic acid)兩種高分子聚合物混合之溶液〔13〕，利用傳統的電紡設備及收集方式來進行電紡實驗，在導電的金屬收集板上，收集到了呈螺旋狀之奈米纖維(圖2.8)。

其中PEO為一不導電的高分子聚合物，相反的，PASA則是導電率良好的高分子聚合物。於此文中作者認為將PASA之濃度固定在0.75%時，藉由調變PEO的濃度，當濃度為4%到10%之範圍時，可於導電的金屬收集板上收集到外型類似於彈簧的螺旋結構(圖2.9)。若比照一般機械彈簧之定義，文獻上的數據指出利用此法可收集到外徑為 $2\mu\text{m}$ 至 $14\mu\text{m}$ 的螺旋狀結構，美中不足的是，當PEO濃度介於7%至8%之間時，收集到的螺旋結構其外徑尺寸並不如其他濃度改變時呈現連續的變化，反而出現了大約 $10\mu\text{m}$ 左右的差距(圖2.10)，導致PEO及PASA兩種高分子聚合物之混合溶液無法製出外徑為 $3\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之間的螺旋纖維。

Gary C. Tepper等人認為，纖維本身所帶電荷間之庫倫靜電力，以及高分子黏彈性物質所具有的彈性恢復力兩者之平衡與否，是造成此種螺旋纖維之主因，但此文獻中對於纖維外徑不連續此一不合理之結果並無合理解釋。另一方面，影響電紡製程的多種參數已被明確定義，而此研究之模型僅針對纖維本身所帶的電荷、高分子溶液的黏彈性質兩者分析，對於電場的作用、溫度所造成的熱脹冷縮、高分子聚合物在不同濃度之下揮發的速度、汽化熱所帶來的影響、凝固的快慢等等...均未討論，也是此研究之疏失。另外，該研究中，只選用PEA及PASA此組高分子材料來實驗，目前已知的高分子材料種類相當豐富，對於Gary C. Tepper等人所提出的理論，仍然需要再將別組性質相似的材料加以反覆驗證其真實性，以追求學術研

究上的嚴謹。



圖 2.7 黏彈性恢復力與庫倫靜電力之平衡示意圖

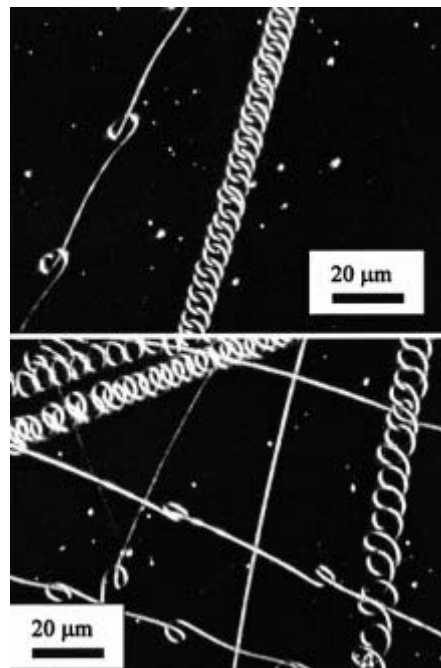


圖 2.8 PEO 與 PASA 高分子聚合物混合液體之電紡纖維 [13]

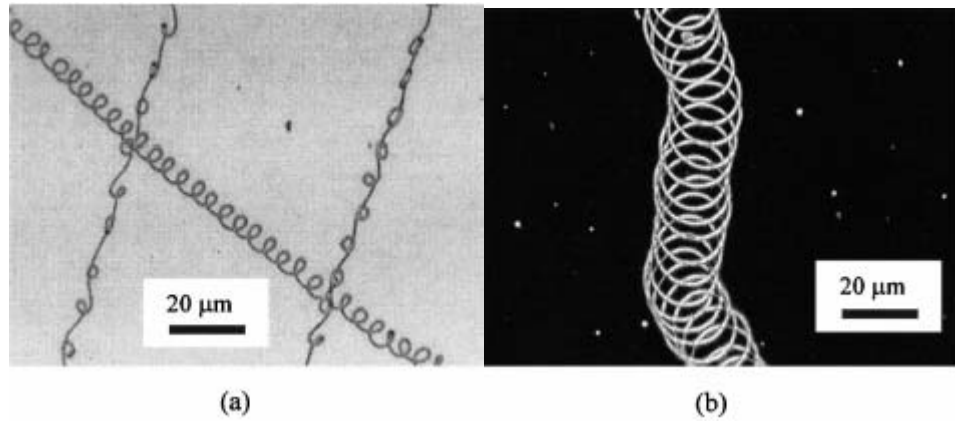


圖 2.9 PEO 與 PASA 高分子聚合物混合液體之電紡纖維 [13]

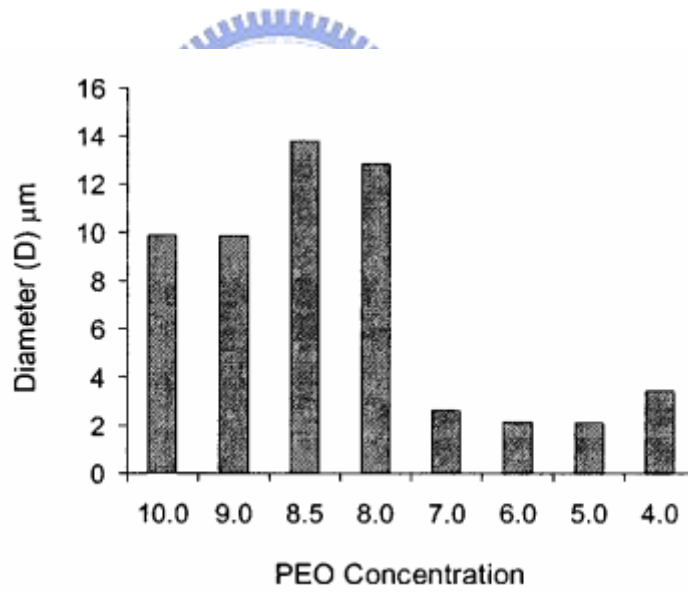


圖 2.10 高分子聚合物 PEO 濃度與纖維外徑之關係 [13]

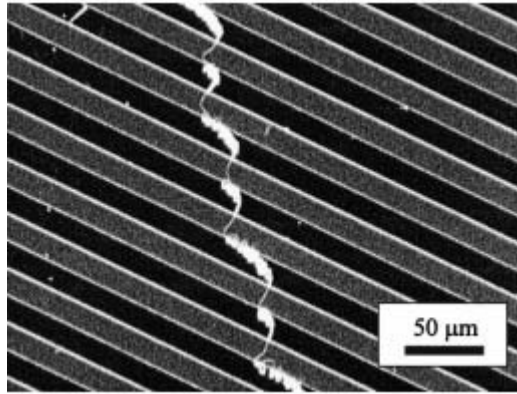


圖 2.11 電紡纖維沉積於金屬與玻璃基板 [13]



2.3 以單一高分子材料製備奈米螺旋狀纖維

2006年四月M.K.Shin等人使用PAMPS (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)之不導電之高分子聚合物，進行了三種實驗，分述如下：

(1) M.K.Shin等人以鋁、金兩種金屬所製成之收集盤，成功收集到了類似於2004年由Gary C. Tepper等人所發現具有蜷曲螺旋結構之纖維〔14〕(圖2.12)，但有別於Gary C. Tepper等人使兩種高分子聚合物之混合溶液，該研究只使用單一旦非導電的高分子溶液，製備出類似的螺旋結構，其成型之理論可謂與Gary C. Tepper等人大相逕庭。Gary C. Tepper等人認為，以單一種類且非導電的高分子聚合物便製備出類似的螺旋結構，代表著2000年由Darrell H. Reneker等人利用高速攝影機觀測所發現的bending instability〔14〕，造成了纖維甩動之不穩定性，才是造成蜷曲的螺旋結構的主因(圖2.13)，並非Gary C. Tepper等人所提出，由庫倫靜電力、高分子黏彈性物質所具有的彈性恢復力，兩者間之平衡與否所造成，此種假設的提出同時也否定了Gary C. Tepper等人於2004年所建立的模型與理論。

(2) M.K.Shin等人同時也於收集盤之兩側輔以一組外加電場(圖2.14a)，紡絲後的結果僅只收集到一般的直線纖維(圖2.11b)，作者認為，當纖維射出後，由於纖維本身帶電，受到兩側電場所造成之張力影響，原本由Bending instability所造成的物理力量減弱，使得螺旋狀的纖維被拉伸成直線狀的纖維，此實驗結果代表外加電場確實對於原本之螺旋結構有影響，但無法直接證實Bending instability所造成的力量，即為螺旋結構之成型之主因。

(3) 同年M.K.Shin等人於另一學術性刊物亦發表了類似文獻，M.K.Shin等人利用相同的高分子聚合物PAMPS (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) 為材料，以中間具有溝槽之金屬片為收集盤，收集到了螺旋結構之纖維(圖2.15) [16]，該團隊發現溝槽中之高分子纖維呈現直線(圖2.16)，而兩側之金屬所收集到之纖維，與前篇文獻所觀察到之纖維相同，即呈現螺旋狀的結構。作者認為，金屬溝槽兩側呈現尖銳的外型，容易造成電荷累積，因此在此溝槽之邊緣處會產生類似於外加電場的效應，而磁力線也會往溝槽兩側較為尖銳的部份彎曲，當帶電的電紡纖維落下時，自然被溝槽之兩側吸引，此拉伸力造成了螺旋結構之纖維無法於溝槽上形成。該文獻也於這種改良後的溝槽收集盤兩側輔以一組外加電場(圖2.14a)，用以加強此種將帶電纖維往兩側拉伸的力量，由實驗結果可觀測，原金屬部份所能夠收集到的螺旋，經過外加電場之拉伸力量後，亦成了直線的纖維(圖2.14b)。這兩個實驗之結果雖能證實溝槽邊緣較多的電荷或外加電場之影響，可以對螺旋結構之纖維造成一拉伸的力量，但對於作者認為此一螺旋結構之成型主因為Bending instability所造成之論點，並無任具體之解釋。

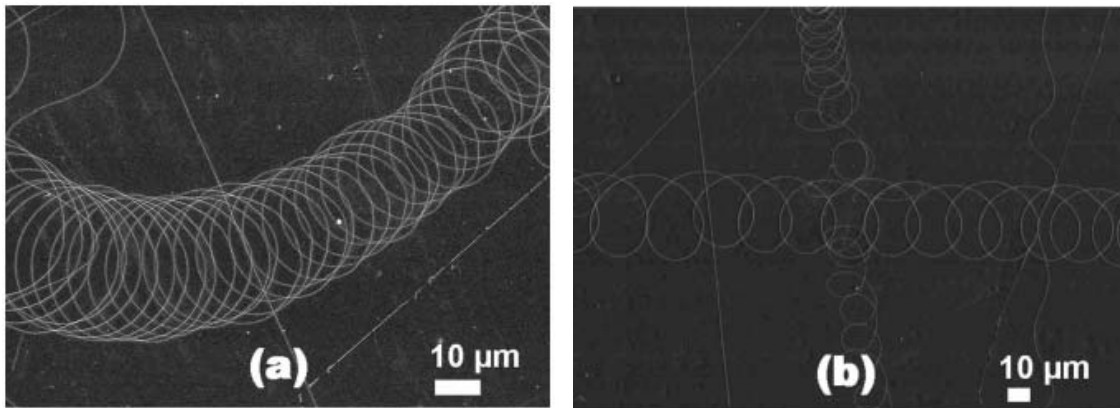
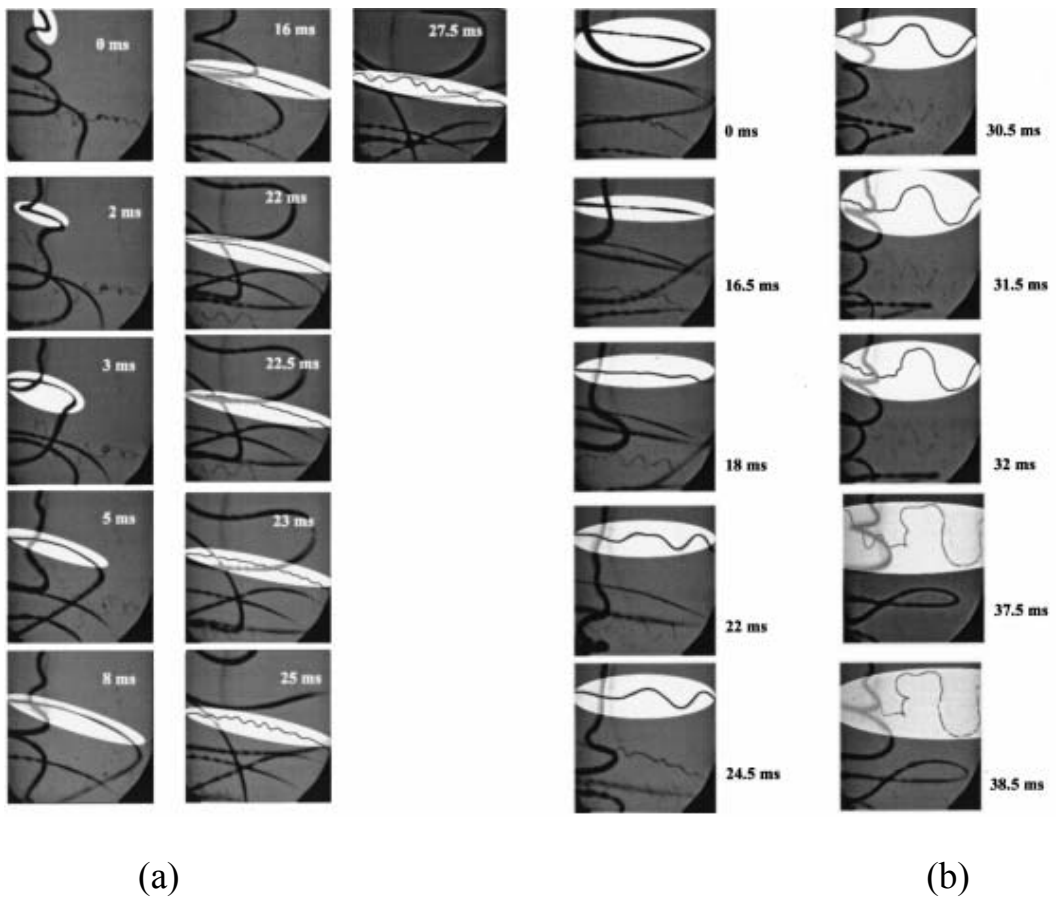


圖 2.12 高分子聚合物 PAMPS 之電紡纖維 [13]



(a)

(b)

圖 2.13 高速攝影機所拍攝到之軌跡 [14]

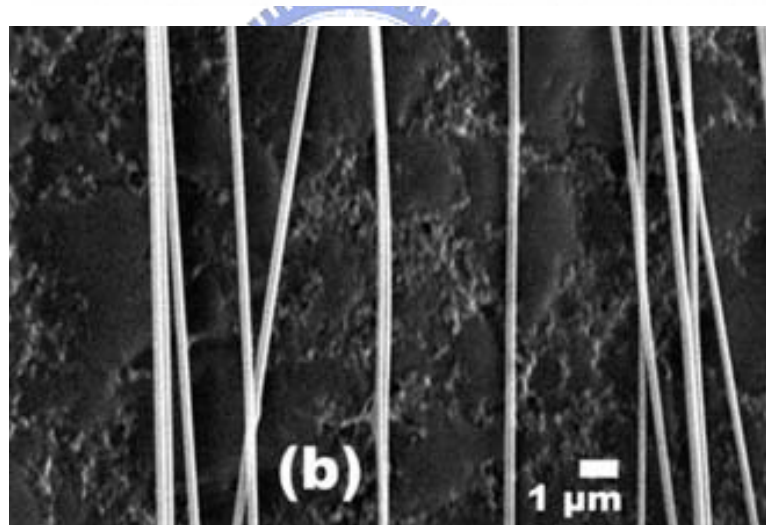
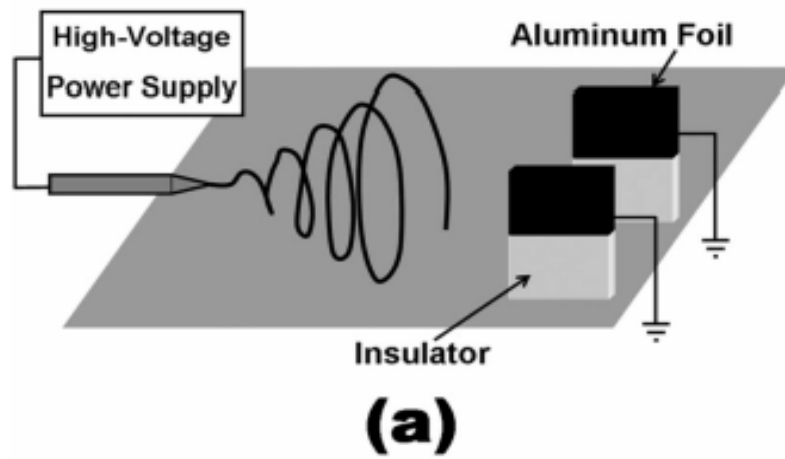


圖 2.14 外加電極示意圖 [15]

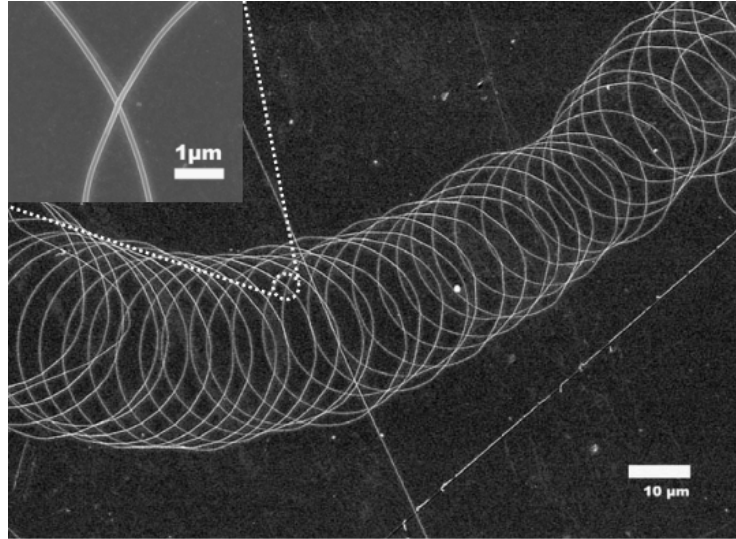


圖 2.15 PAMPS 之電紡纖維 [16]

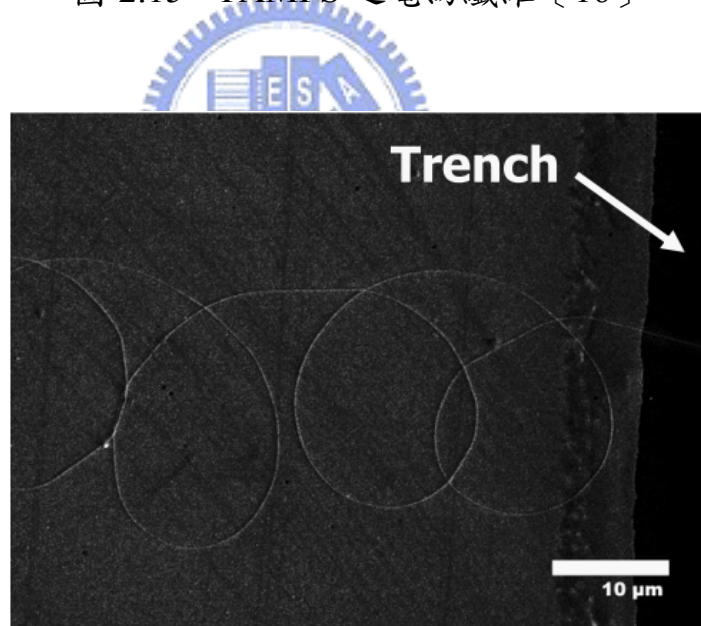


圖 2.16 溝槽中之直線電紡纖維 [16]

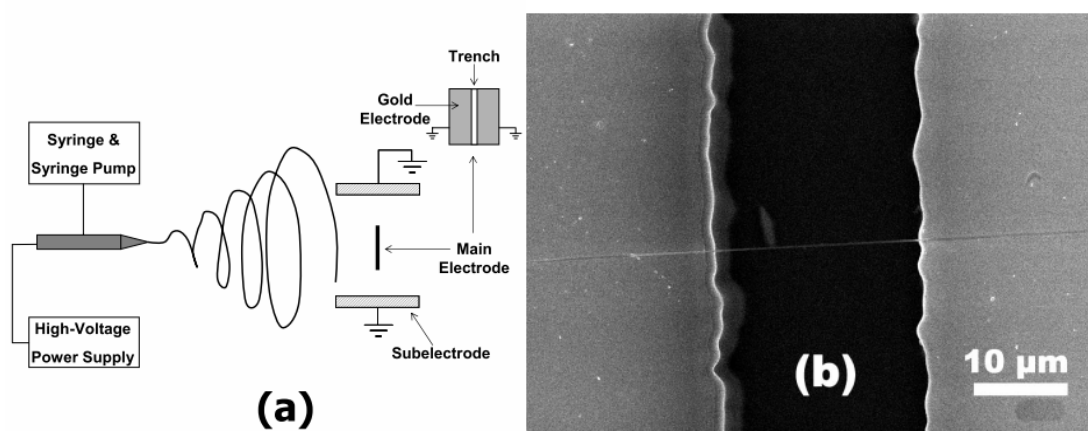


圖 2.17 外加電極示意圖 [16]



2.4 斷裂伸長率之效應

07年常敏等人利用聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)、聚對苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚對苯二甲酸丙二醇酯 (PTT)、聚苯乙烯 (PS) 等多種斷裂伸長率不同的高分子聚合物，加上熱塑性聚酯彈性體 (TPEE) 組成混合溶液，利用傳統的電紡設備進行紡絲，製備出與前人類似的螺旋結構 [18]，常敏等人認為，利用這些斷裂伸長率不同的高分子聚合物共同紡絲，於高壓電場作用之下，不同的高分子聚合物的伸長率也會有所不同，這些不同的伸長率造成了紡絲纖維往伸長率較低處彎曲 (圖 2.21)。於此理論之下雖形成了類似於彈簧的螺旋結構，但紡絲溶液於射出時，不同斷裂伸長率之高分子聚合物處於均勻混合的狀態，一段纖維表面收縮與伸長之部位完全無法控制，故纖維之彎曲方向將毫無規則可循，自然所收集到的纖維只會呈現彎曲而非螺旋，雖然此理論有助於了解奈米螺旋纖維之成形機制，但距離製備有序之螺旋纖維仍有一段差距，未來應該朝向製備更加規則之電紡纖維，例如具有相同截距，相同內徑等等。

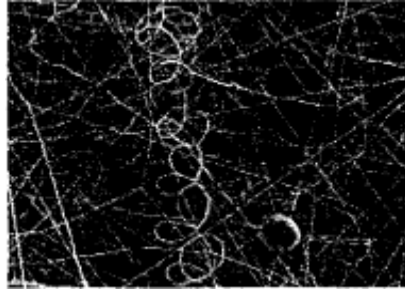


圖 2.18 TPEE 和 PS 之高分子聚合物共同電紡之 SEM 照片 [18]

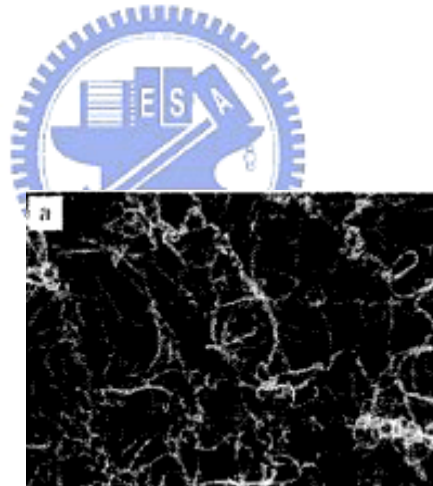


圖 2.19 PAN 與 PU 之高分子聚合物共同電紡之 SEM 照片 [18]

2.5 目前研究之缺點及改良目標

本研究將提供一個可以解決以下既有問題的新方法:

(1) 某些特定外徑無法製備:

根據Gary C. Tepper等人所報導之文獻，利用兩種導電率不同之高分子聚合物無法製出外徑為 $3\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之間的螺旋纖維(圖2.10)，若欲製備奈米機械元件，並可實際運用於微型結構上，無法製備出指定規格之螺旋纖維，將是相當大的缺點。

(2) 無法使用單一材料:

根據Gary C. Tepper等人所發表之文獻，只選用PEA及PASA此組高分子材料來實驗，目前已知的高分子材料種類相當豐富，若需運用於感測器或組織工程上，額外添加的材料可能於運用上有很大的限制，對結果造成影響。量測某些特定的物理量必定有相對應之材料，故仍需將別組性質相似，且有實際運用價值之材料製備出相同螺旋纖維，必要時則需針對材料性質調變實驗參數。

(3) 平均直徑與線徑比例過大:

根據M.K.Shin等人發表之文獻指出，利用相同的高分子聚合物PAMPS (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid)為材料，以中間具有溝槽之金屬片為收集盤，收集到了螺旋結構之纖維，但線徑與內外徑比較之下，顯得過小(圖2.12與圖2.13)，雖有類似之螺旋狀纖維產生，若以傳統機械用彈簧之彈簧指數來定義，一般而言彈簧指數C值建議應取5至12之間，在C值小於5或大於12時成型困難並可能造成線材破裂，且但難以利用變型

來儲存能量，故未來需要以縮小內徑為目標，改良出實際可運用的奈米纖維。

(4) 纖維外觀不規則：

根據常敏等人所發表之文獻，不同斷裂伸長率之高分子聚合物處於均勻混合的狀態，一段纖維表面收縮與伸長之部位完全無法控制，故纖維之彎曲方向將毫無規則可循，收集到的纖維只會呈現彎曲而非螺旋(圖2.18，圖2.19)，但距離製備有序之螺旋纖維仍有一段差距，未來應該朝向製備外型更加規則之電紡纖維，例如具有相同截距，相同內徑等等。



第三章 實驗理論與假設

3.1 黏彈性行為模型(modeling viscoelastic behavior)

在一定的外力作用之下，不同的材料會呈現不同的變形回應。有些材料的變形回應完全是彈性的，這是一種暫時性的變形；有些材料則完全是黏性的，屬於永久性的變形。然而很多材料在正常的受力情況下，其回應則介於兩者之間，既有彈性又有黏性，此等材料稱為具有黏彈性的材料，而具有此種性質最顯性的黏彈性材料即為高分子聚合物〔19〕。

3.1.1 麥斯威爾模型(Maxwell model)

麥斯威爾模型是一種將一個彈性元件(Dashpot element)和一個黏性元件串聯在一起的模型，如圖 X 所示，其中的流變方程式包含了每個組成元件的行為。這種模型是一種對黏彈性鬆弛最有效的表示方法。由於這些元件經由串連之後，每個元件所受的應力相同，所以總應變和總應變率將是個別元件的應變和應變率的和，流體受力之後應力與應變的關係如下：

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \quad (1)$$

$$\dot{\sigma} = E \dot{\varepsilon}_1 \quad (2)$$

$$\sigma = c \dot{\varepsilon}_2 \quad (3)$$

將(2),(3)式帶入(1)中可得

$$\sigma + \frac{c\sigma}{E} = c \dot{\varepsilon} \quad (4)$$

(4)式即為流體受力與變形之關係。

3.2 熱膨脹(thermal expansion)

熱膨脹是一種溫度升高時物質體積增大的現象。熱膨脹可以用線膨脹係數或體積膨脹係數表示，其定義為溫度改變1攝氏度時其長度或體積的部分變化來表示，線脹係數常用來描述固體的膨脹，而體脹係數則更適於流體或氣體。

線性熱膨脹係數為

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (5)$$

其中L為物體線性長度，T為攝氏溫度。

體積膨脹係數為

$$\gamma = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (6)$$

其中 V_0 為物體初始體積，T為溫度，於室溫 20°C 下，酒精的體積膨脹係數為 $1.1 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ ，而水的體積膨脹係數為 $2.1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ ，立方晶系的固體沿晶體的各個方向的膨脹是均勻的，非立方晶系的固體，沿不同的晶向的膨脹係數不同，因此晶體的形狀將隨著溫度改變而改變。凝聚物質中把原子或分子結合到一起的內聚力與由溫度決定的狀態之間存在著動態平衡，溫度高時原子間的距離就大。由於各種物質的結合力的大小不同，所以膨脹係數也各不相同。〔20〕

3.3 表面張力

由於表面張力主要取決於給定液體內部微粒間的引力，也取決於與該液體所接觸的氣體、固體或液體，這種張力使液體表面表現為像一張展開的彈性膜，而不同的針頭大小，所能懸掛的液滴大小也不同，隨著液滴的增大，表面張力也變小，即所帶電荷彼此造成的庫倫靜電力較大，由牛頓第二運動定律可知，質量相同的情況之下，較大的力量會造成較大的加速度。其次，不同的溶劑其表面張力也各異，例如水的表面張力為 0.073N/m ，乙醇的表面張力為 22.55Nm/m 等等。



3.4 庫倫力(Coulomb force)

亦稱庫倫相互作用(Coulomb interaction)或靜電力，為帶電粒子或帶電體之間的相吸和相斥的性質。是基本的自然力之一，1785年法國物理學家庫倫發表了正確地定量描述這種力的實驗結果，故稱庫倫力。兩同性的電荷沿其中心連線互相排斥。兩異性的電荷沿中心連線互相吸引。電荷之間電力的作用距離可以小到10⁻¹⁶公尺，約為原子核直徑的1/10。原子核內的質子帶正電，互相排斥，但仍然結合在一起，這是因為有一種比電力更為強的自然力(即強相互作用力或核力)的緣故。電中性的巨大天體，例如行星和恆星，則靠萬有引力維繫在太陽系和銀河系內。萬有引力是一種純吸引力，雖然它遠比電力微弱，但在遙遠的距離上卻起支配作用。電力F的大小與兩電荷的電量q₁、q₂的乘積成正比，與兩電荷中心之間的距離r的平方成反比。用方程表示，這個關係式就稱為庫倫定律，包括比例因數k的庫倫定律為 $F = \frac{kq_1q_2}{r^2}$ 。在國際單位制中力的單位為牛頓，電荷的單位為庫倫，距離的單位為公尺，則在真空中的比例因數k為8.98×10⁹牛頓/庫倫平方。

3.5 導電度

一般的物質依照其導電的性質，可分為超導體、導體、半導體及絕緣體四類。所謂導體，就是容易導電的物質，金屬就是主要代表。通常有機高分子大多屬於絕緣體，其電阻非常的高。而半導體則是介於導體和絕緣體之間，如鍺、矽等。一般物質處於臨界溫度以下會有超導現象，其電阻值為零，導電高分子材料是一類具有接近金屬導電性的高分子材料。同金屬相比高分子材料具有低密度，低價格，高可加工性等優點。

溶液的導電度由溶質與溶劑來決定，如1.5.5節中所提，溶液導電度的定義為將電流通過 1cm^2 截面積，長 1cm 之液柱時電阻(Resistance)之倒數，單位為 S/cm 。本實驗中所使用的去離子水導電度為 $0.447\text{mS}/\text{m}$ ，95%乙醇導電度為 $0.0626\text{ mS}/\text{m}$ 等。

本實驗利用改變溶劑以及添加鹽類兩種方式來調變兩管溶液的導電度，當導電度不同時，溶液所能攜帶的電量不同，庫倫靜電力與彈性恢復力也不同。當纖維被收集於導電的收集裝置上時，纖維上之電荷很快被帶走，但彈性恢復力只正比於伸長量，若射出後纖維兩側之高分子聚合物所帶電量不同，各電荷之間所造成之庫倫靜電力對纖維產生拉伸之效應，不同帶電量造成不同伸長量，因此造成纖維捲曲的情況產生，並且可藉由調變不同之帶電量，使得兩側伸長之比例不同，藉以改變螺旋結構之內徑與外徑。造成纖維兩側伸長量不同，而形成捲曲狀的纖維。

3.6 實驗條件

本實驗以聚氧化乙烯(PEO,ethylene oxide)之溶液為材料，利用傳統電紡設備可製備高分子纖維之功能，採用改良之並排針頭，當液滴懸吊於針頭上，液滴內所攜帶的電荷大於表面張力時，液滴射出成纖維狀，並彼此沾黏後落於收集裝置上。本實驗利用3.1至3.5節所示之性質，利用纖維兩側導電度不同時，改變纖維收集後之長度，使得纖維一側產生收縮的現象，使得原本呈現直線狀的纖維捲曲。

3.6.1 纖維兩側電導度相異

實驗一利用改變溶劑使纖維兩側電導度相異之設計，使用用雙管針筒(以下簡稱A、B)，將不同溶劑但濃度及溫度相同的溶液注入A、B中，由於不同的溶劑其電導度相異，表3.1列出實驗一中各組溶劑之電導度，由3.1節中所敘述之Maxwell modeling可知，纖維的伸長量與受力及成正比，當液滴內分子斥力突破表面張力瞬間，電導度較高的A管所射出之纖維受力較大，有較大之伸長量，由此可使電紡纖維有蜷曲的情況產生。同時本實驗亦利用調整不同的電導度，造成纖維收縮比例的不同，來改變螺旋結構之內徑與外徑。表3.2為實驗一中利用各種電導度不同的溶劑所調配之溶液。

實驗二利用添加鹽類使纖維兩側導電度相異之設計，使用雙管針筒A、B，將不同導電度之溶液注入，表3.3中列出本實驗中，各組具有相異導電度溶液之數據。

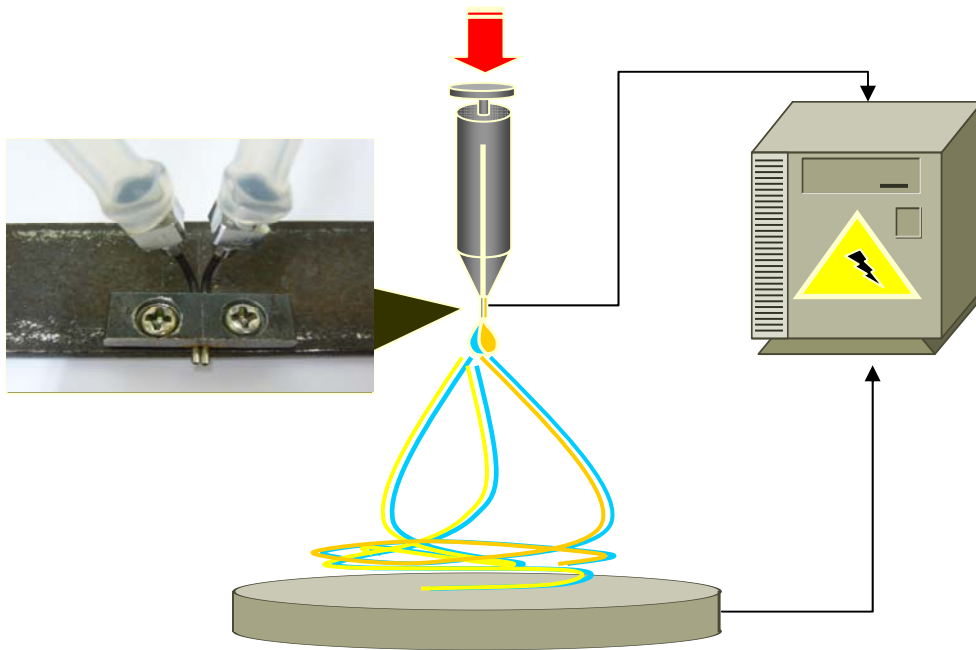


圖 3.1 改良後之電紡設備示意圖

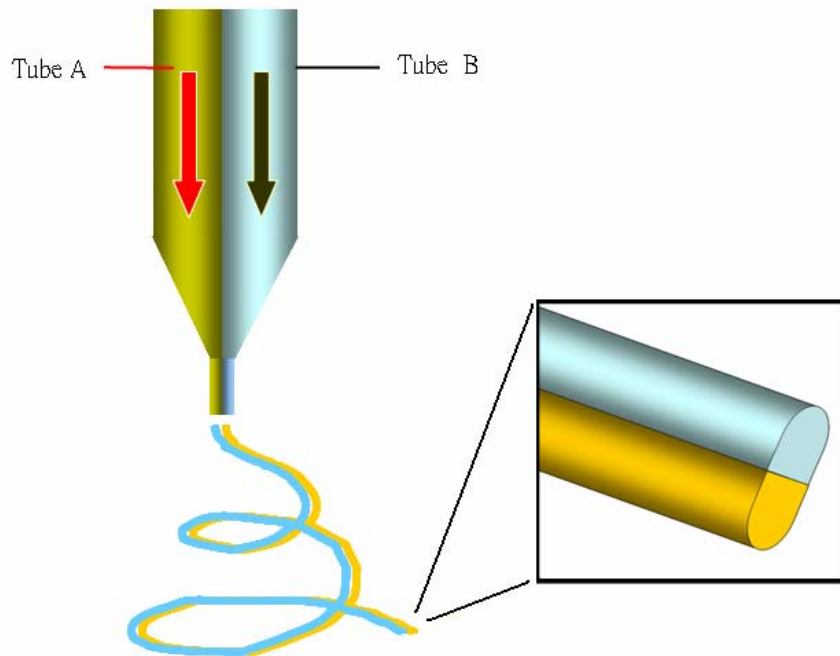
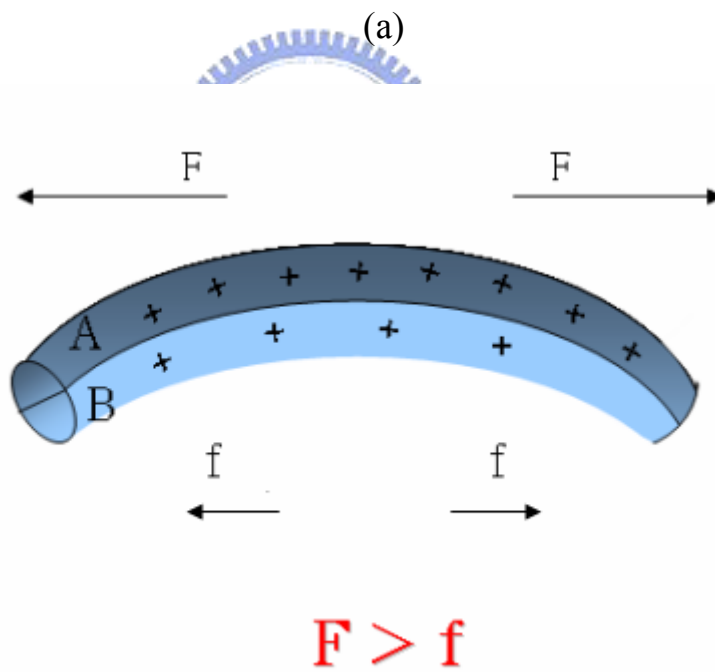
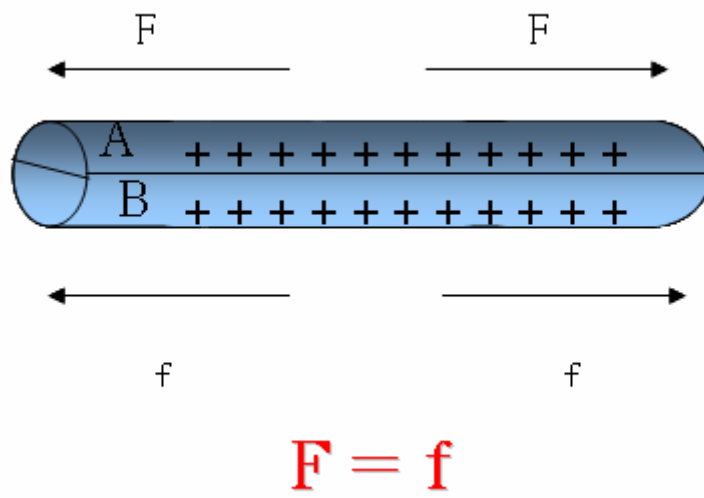


圖 3.2 雙針頭射出纖維示意圖



(b)

圖 3.3 纖維兩側帶電量不同之受力示意圖

(a)纖維兩側帶電量相同，所受排斥力相同(b)纖維向帶電量少的方向彎曲

3.7 實驗項目

表3.2實驗編號1至11為實驗一中使用不同溶劑之溶液成分，實驗編號1~10中，AB兩種溶液之濃度及溫度相同，而使用不同的溶劑來改變溶液之導電度。表3.3實驗編號13至22為實驗二中各組添加不同濃度氯化鈉溶液成分，利用添加氯化鈉來改變溶液之導電度。表3.4實驗編號23至31為實驗三中利用濃度不同，改變溶液黏度。

表3.1 酒精與水於不同濃度下之導電度

溶液(酒精:水)	導電度 Ω/cm (mno/cm)
10:0	0.0554
9:1	0.0611
8:2	0.0757
7:3	0.0871
6:4	0.0993
5:5	0.1239
4:6	0.1500
3:7	0.2100
2:8	0.2910
1:9	0.3875
0:10	0.4470

表3.2 實驗一，各組不同溶劑之電紡溶液成分

實驗編號	針筒編號	溶質PVP(g)	溶劑組成		溶劑濃度	溶液導電度
			Ethonal(g)	Water(g)	Ethnoal(%)	
1	A1	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B1	16g	84g	0g	100%	0.0615
2	A2	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B2	16g	67.2g	16.8g	90%	0.6721
3	A3	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B3	16g	50.4g	33.6g	80%	0.0832
4	A4	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B4	16g	33.6g	50.4g	70%	0.0958
5	A5	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B5	16g	84g	0g	60%	0.1092
6	A6	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B6	16g	67.2g	16.8g	50%	0.1362
7	A7	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B7	16g	50.4g	33.6g	40%	0.165
8	A8	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B8	16g	33.6g	50.4g	30%	0.231
9	A9	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B9	16g	84g	0g	20%	0.32
10	A10	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B10	16g	67.2g	16.8g	10%	0.426
11	A11	16g	84g	0g	100%	0.0615
	B11	16g	50.4g	33.6g	0%	0.4917

表 3.3 實驗二，添加鹽類提升導電度之溶液成分

實驗 編號	針筒 編號	PVP(g)	Ethnoal(g)	NaCl(g)	導電度
12	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	0.035g	0.0672
13	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	0.08g	0.0832
14	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	0.13g	0.0957
15	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	0.26g	0.1092
16	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	0.43g	0.136
17	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	0.57g	0.15
18	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	0.81g	0.23
19	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	1.1g	0.31
20	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	1.3g	0.426
21	A	16g	84g	0g	0.0615
	B	16g	84g	1.6g	0.49

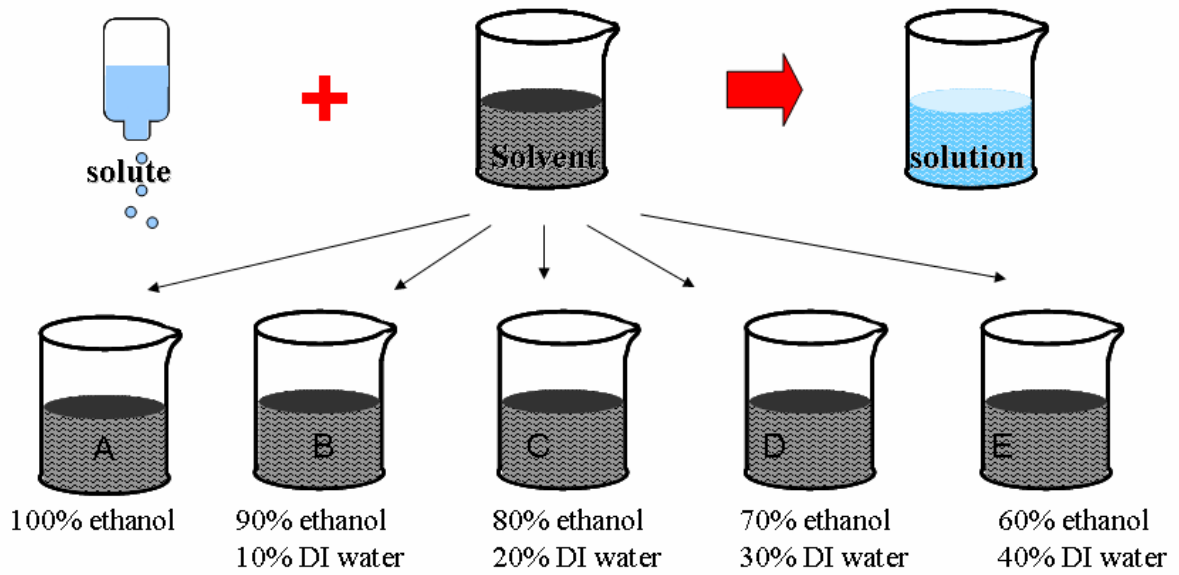


圖 3.4 實驗一中各管 B 利用溶劑調整導電度示意圖

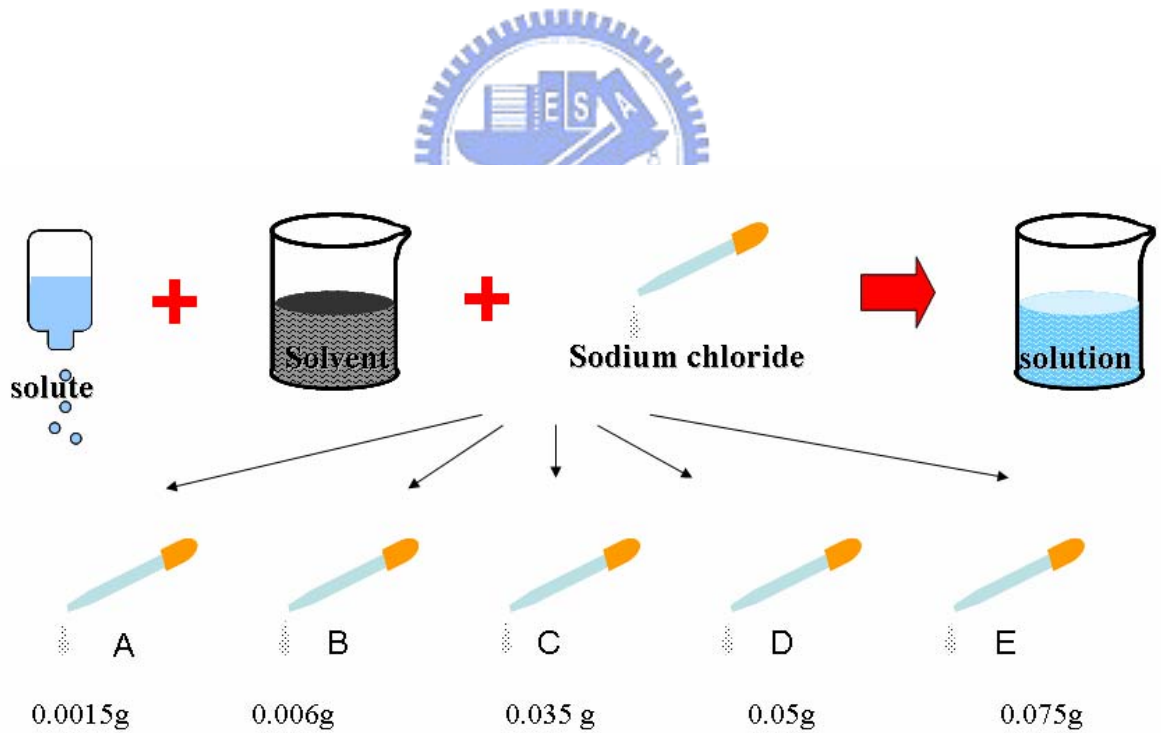


圖 3.5 實驗二中各管 B 利用氯化鈉改變導電度示意圖

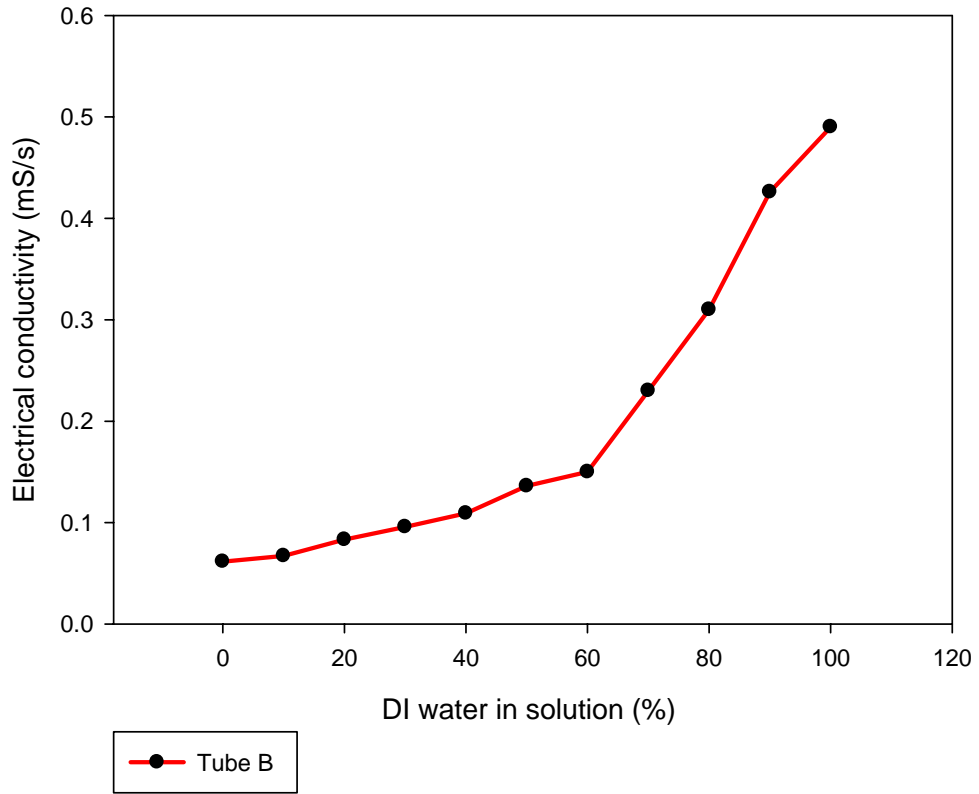


圖 3.6 實驗一中 B 管溶劑與對應之導電度

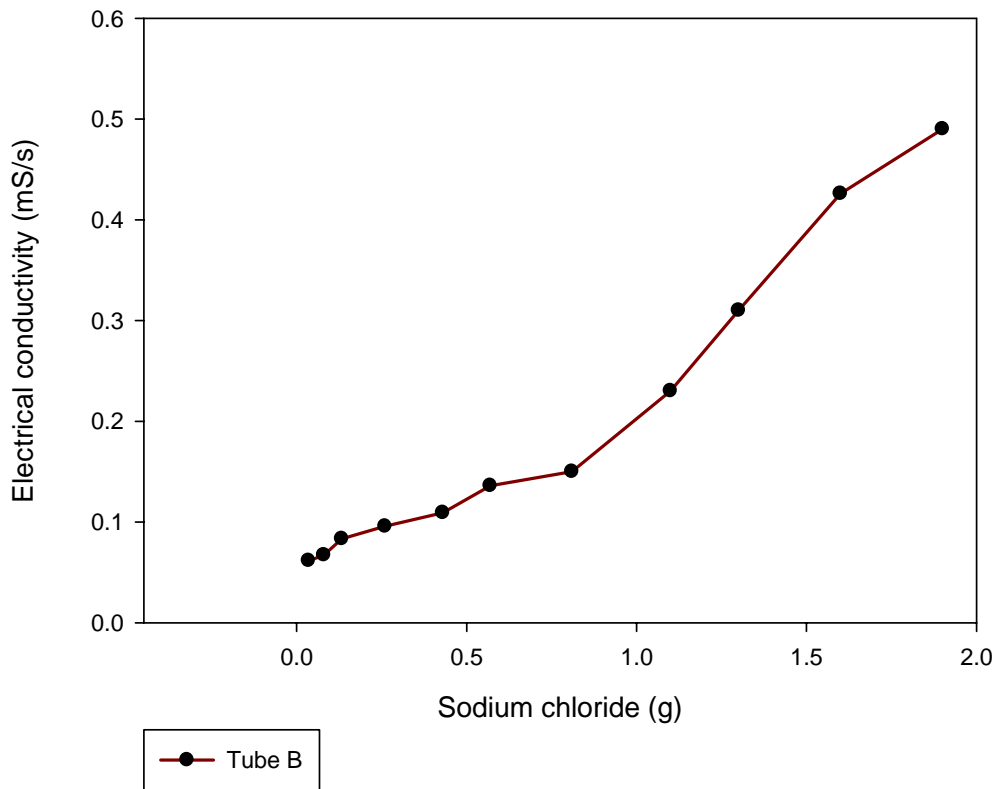


圖 3.7 實驗二中添加氯化鈉之溶液與所對應之導電度

第四章 實驗方法與步驟

4.1 實驗儀器

- (1)高壓電源供應器，You-Shang Techniacl Corp， Taiwan， 圖4.1。
- (2)電子天平，Pentad Scientific Corporation,， Switzerland， 圖4.2。
- (3)注射筒式幫浦， KDS， USA， 圖4.3。
- (4)加熱攪拌器， IKA WEARK GMBH&CO. KG， Germany， 圖4.4。
- (5)玻璃注射筒， Hapdong medical appliances IND. Co， Milyang, Korea， 圖4.5。
- (6)光學顯微鏡， 圖4.6。
- (7)動物用不銹鋼針頭， Top corporation, Japan. 原長25mm， 如圖4.8， 經自行加工後磨去前端4mm之斜口部位， 針頭於中央形成九十度轉角， 配合雙針頭治具使用， 如圖4.9所示。
- (8)雙針頭治具， 圖4.10， 以螺絲固定前後兩塊夾板， 可由螺絲調整前後夾板間之距離， 配合圖4.9之針頭使用情形如圖4.11所示。
- (9)耐熱矽膠管， 購於詠欣儀器公司， 如圖4.12所示。
- (10)電導度計， 購於詠欣儀器公司， 如圖4.13所示。
- (11)蠕動幫浦治具。





圖 4.1 高壓專用電源供應器



圖 4.2 電子天平



圖 4.3 加熱攪拌器



圖 4.4 注射式幫浦



圖 4.5 鐵頭玻璃注射筒



圖 4.6 光學顯微鏡



圖 4.7 動物用不銹鋼針頭



圖 4.8 加工後之不銹鋼針頭



圖 4.9 雙針頭治具



圖 4.10 雙針頭治具使用

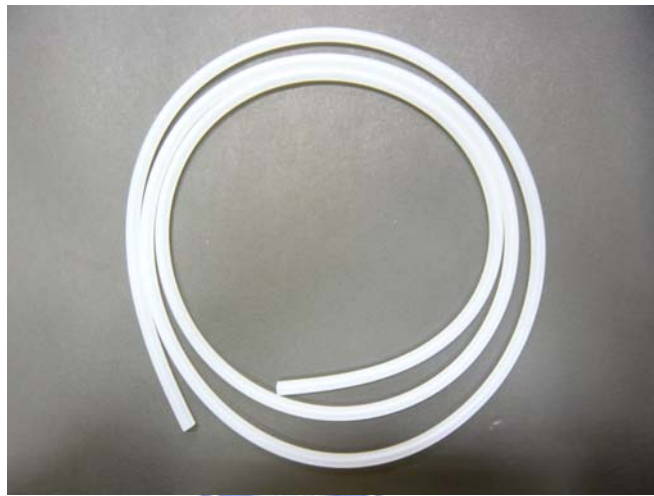


圖 4.11 耐熱矽膠管



圖 4.12 導電度計

4.2 實驗藥品

- (1) PVP(Polyvinylpyrrolidone), M.W. 1,300.000, K85-95, Acros, USA ◦
- (2) Ethyl Alcohol(C_2H_5OH), 99.5%, Shimakyu's pure chemicals, Japan ◦
- (3) Distilled water ◦
- (4) NaCl(Sodium chloride), Showa, Japan ◦



圖 4.13 PVP

4.3 儀器架設

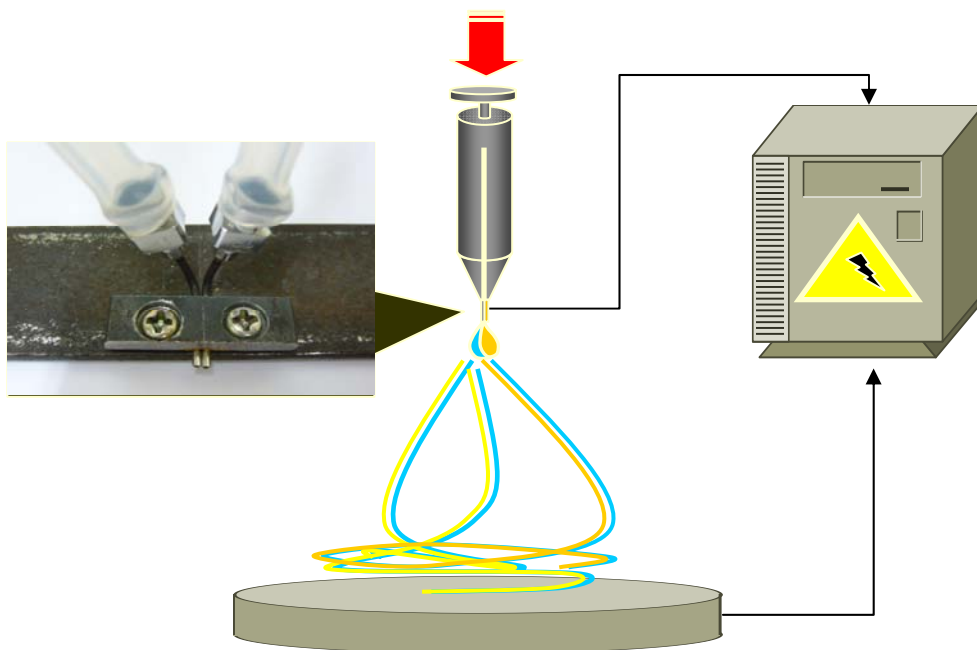


圖 4.16 實驗設備示意圖



4.4 實驗步驟

本實驗之步驟如下：

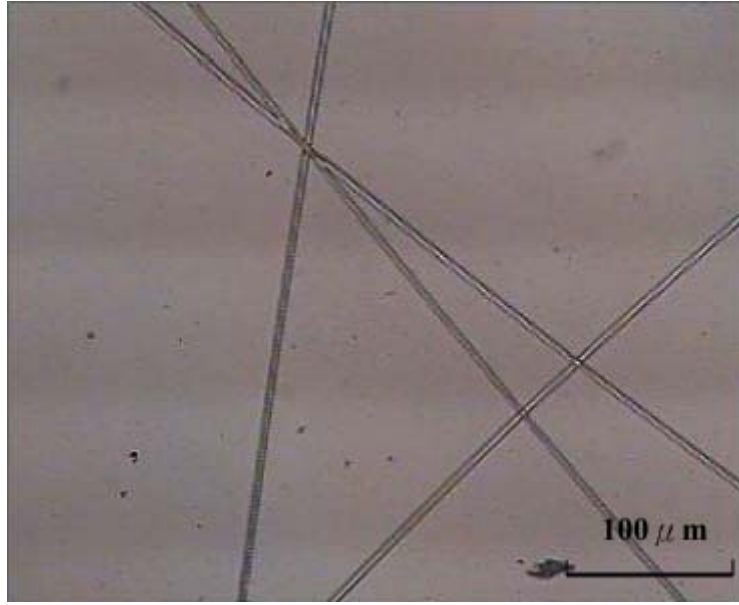
- (1)依次以電子天平按照表3.2至表3.4中的重量秤取PVP粉末，作為溶質使用。
- (2)依次依表3.2至表3.4中各編號之重量取去離子水及酒精，作為溶劑。
- (3)依次依表3.3中各編號所列之重量，秤取氯化鈉，用來改變導電度。
- (4)將(1)、(3)加入(2)中之溶劑，置於加熱攪拌器中，以磁石攪拌一小時以上，並加熱至指定溫度。
- (5)剪取適當長度之耐熱矽膠管兩段，一端端接於玻璃注射筒之鐵頭部位，另一端接於加工後之不銹鋼注射針頭。
- (6)將兩不銹鋼注射針頭固定於雙針頭治具。
- (7)將高壓電源供應器之輸出端接於雙針頭治具上，接地端接於導電之收集裝置上。
- (8)開啟蠕動幫浦及高壓電源供應器，於收集裝置上收集到紡絲纖維。
- (9)關閉高壓電源供應器及蠕動幫浦，將收集到的紡絲纖維以顯微鏡觀察。

第五章 實驗結果與討論

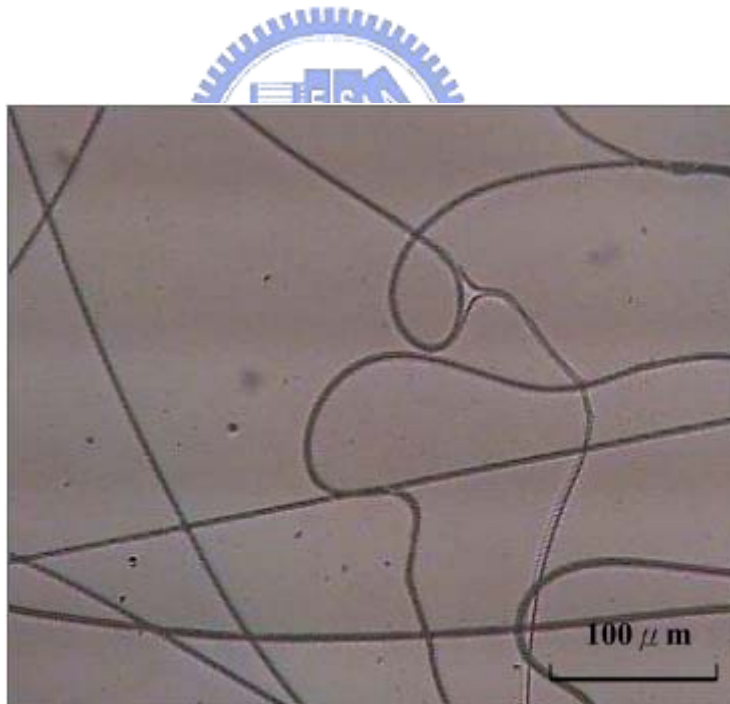
5.1 實驗結果

實驗一中，實驗編號1中AB兩針筒內使用相同濃度16%PVP溶液，施加12KV的高壓電之後，收集到與傳統靜電紡絲相同的直線纖維。實驗編號2至12中，A管溶劑導電度不變，B管所使用的溶劑導電度則逐漸下降，實驗編號2至7中所收集到的纖維逐漸由直線轉為彎曲，實驗編號8至9則可收集到類似於螺旋狀的纖維，實驗編號9至11所收集到的纖維，則逐漸由螺旋狀轉為扭曲，進而變成無序，圖5.1(a)至(e)。

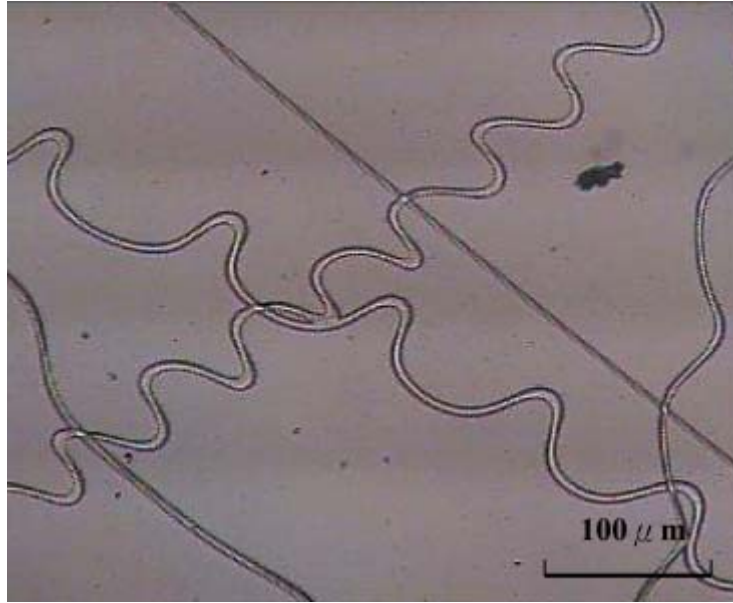
實驗二中，實驗編號12至21，依序於B管中的溶液添加0.35g至1.6g不等的氯化鈉提升導電度，實驗編號12至14中，收集到的纖維幾乎接近於直線纖維，實驗編號15至19所收集到的纖維，則逐漸由彎曲變為捲曲，實驗編號20至21則由扭曲變為無序的纖維，如圖5.2(a)至(e)。



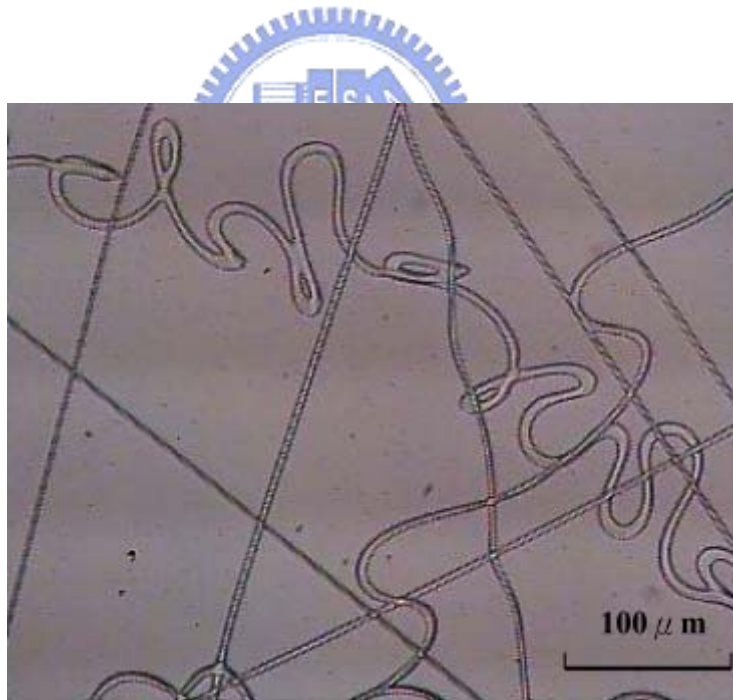
(a) 編號1



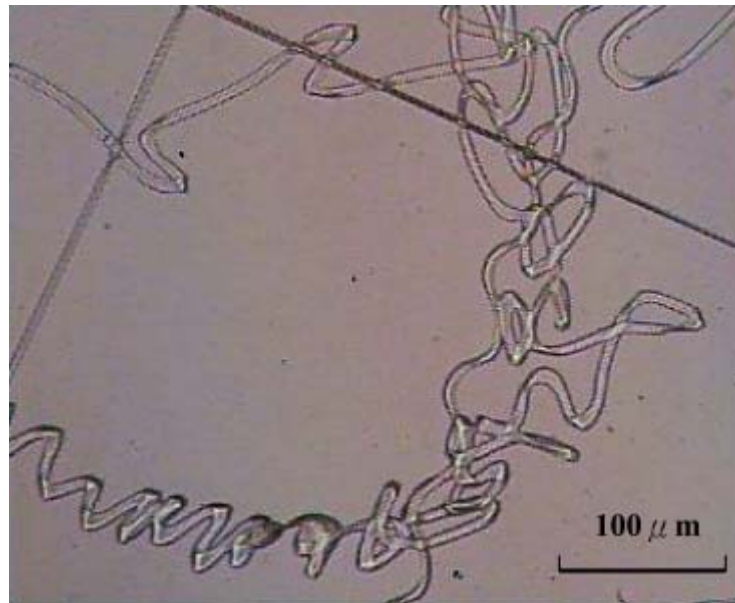
(b) 編號3



(c) 編號6

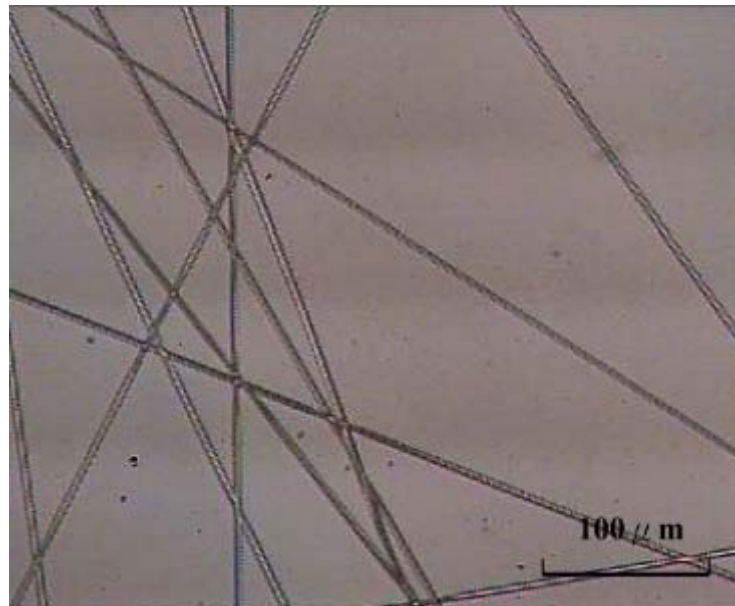


(d) 編號8

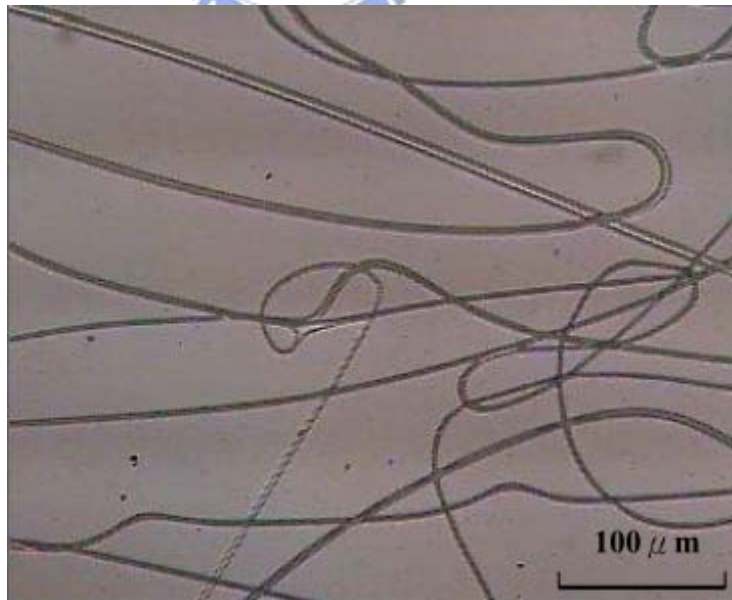


(e) 標號11

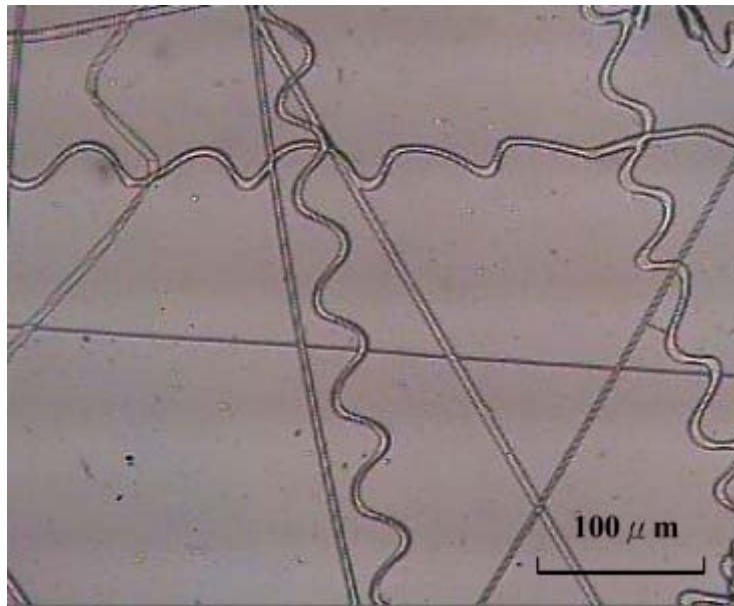
圖5.1 實驗一中各種不同導電度所成型之纖維



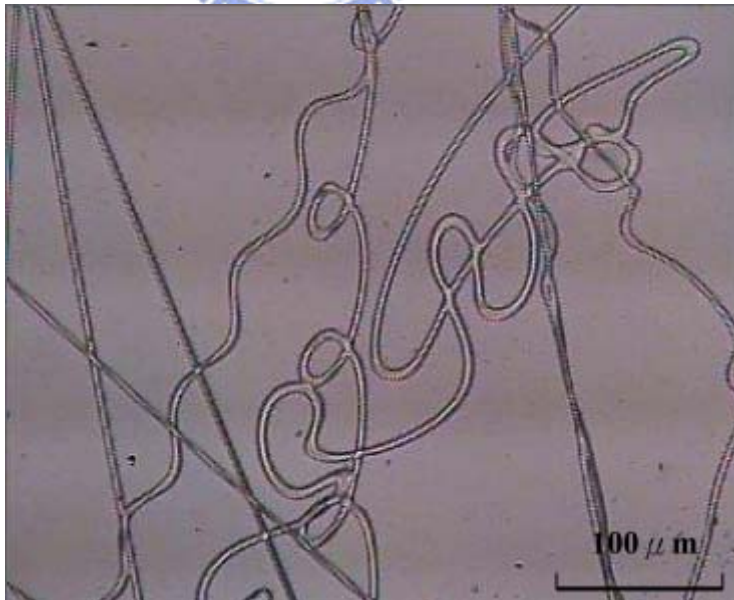
(a) 實驗12



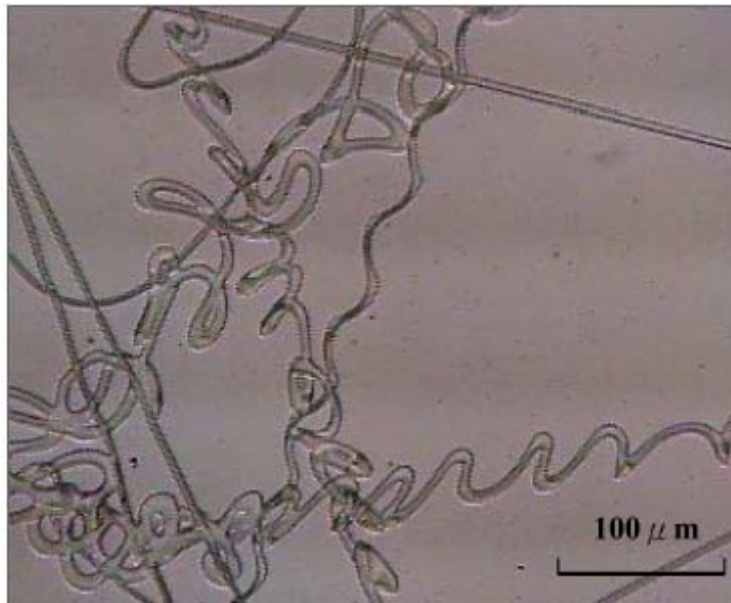
(b) 實驗15



(c) 實驗18



(d) 實驗20



(e) 實驗22

圖5.2 實驗一中各種不同導電度所成形之纖維

5.2 討論

本文利用雙管針頭進行電紡實驗，實驗一利用改變溶劑達到調整導電度的目的，實驗二利用添加鹽類來調整導電度，由5.1節實驗結果可知，實驗編號1及12，3及15，6及18，8及20，11及22(以下簡稱比較一至比較五)，所得結果均相似，而比較一至比較五中兩者之電導度差均相同，由此可知此種由直線狀纖維逐漸彎曲的效應，確實隨著導電度的提高改變，驗證了導電度確實是影響螺旋狀纖維成型的主因。

實驗一與實驗二中兩種相同導電度的溶液，製備出的奈米纖維外型上之些許差異，此種現象，由1.5節電紡參數理論判斷，估計有可能是溶劑的不同，導致溶液黏度、表面張力、揮發速率三種變數不同所導致。

實驗一與實驗二中所收集具有螺旋纖維的試片上，仍帶有少數直線纖維，推測是由於纖維成型時，迅速的拉伸及固化使得某些由液滴外側射出的纖維無法沾黏另一側纖維，因此無法得到一制性結構的纖維。

5.3 研究貢獻

(1) 以雙管針頭快速的製備出螺旋狀纖維

以往的研究從未有人使用此種併排式的雙管針頭來製備螺旋狀纖維，本研究以此種併排式的雙管針頭來製備螺旋狀奈米纖維，為一種既有方法的新運用。

(2) 證實導電度為構成螺旋狀纖維的重要參數

由實驗結果可以發現，當導電度提高時，纖維扭曲的程度也逐漸增加，並以兩種不同方式改變溶液之導電度，所得到的結果均相同，故可證實導電度於使用並排式雙管針頭製備螺旋狀奈米纖維之實驗中，導電度為影響螺旋狀纖維成形之關鍵因素。

(3) 僅以單種高分子即製備出螺旋狀纖維

以往研究需使用兩種混合的高分子來製備螺旋狀纖維，由於靜電紡絲製備出之纖維與薄膜於生醫領域上有很大運用，若必須使用兩種材料才可製備出奈米薄膜時，於生物相容性上則可能造成影響，故本研究提出一種僅使用單種高分子材料即可製備出螺旋狀奈米纖維的新方法。

(4) 取代半導體製程昂貴的製造成本，提高生產速率

本文第一章中介紹了多種目前製備奈米微結構的方法，以往製備螺旋狀微結構的方法明顯的有成本高昂且費時的缺點，使用靜電紡絲設備簡單的優點，即可快速於一般實驗室中製備出螺旋狀纖維。

(5) 改善傳統半導體製程只能製備金屬的螺旋狀纖維

傳統半導體所製備出的微結構材料局限於金屬，至今研究指出，只要是可以溶於有機溶劑的高分子材料幾乎都可以利用靜電紡絲製備出高分子薄膜，故本研究提出一種使用不同材料製備出奈米螺旋狀纖維的方法。

第六章 未來工作

未來工作預計有如下五點：

- (1)理論與模擬
- (2)定向性纖維之收集
- (3)成膜後之運用及機械性質量測
- (4)作為儲能元件運用在微結構與感測器

6.1 理論與變數

關於電紡之理論，發展時間不久，技術也尚未成熟，許多參數與理論都有待進一步的証實，未來希望可以利用電腦軟體與數學模型之建立，模擬出於不同條件參數之下，電紡纖維之運動軌跡，而配合電腦模擬亦可用來預測將來可能遭遇的困難，以及一些容易被忽略掉的變因，避免過多不必要的實驗與錯誤。未來希望利用數學模型來表示受力與纖維運動軌跡的關係，利用軟體建立數學模型，模擬出不同參數下纖維之運動軌跡，並可預測可能遭遇的困難。

6.2 定向纖維之收集

在許多應用場合中需要收集一維方向且整齊排列的奈米纖維。藉由順向性的纖維排列可以使纖維膜強度提升。在電紡絲實驗中，由於纖維是雜亂無章地沈降在收集裝置上。最近幾年已開始研究由電場的改變來收集順向纖維。

6.3 成膜後之運用及機械性質之量測

立體的外型提供較多孔隙，運用於組織工程上，提供更多空間供細胞生長貼附，並可利用拉伸試驗測試所收集到之定向性薄膜強度，用來量測單根纖維之機械性質。

6.4 作為儲能元件運用在微結構與感測器

機械種類相當多，例如動力彈簧便有許多外型與種類，外型方面便有等截距、錐形、筒型、沙漏型、變節距等多種形式，而根據使用形式又有推力、拉力、逕向、扭力等等，諸多種類，性質各異，未來將先針對巨觀機械彈簧之物理特性來分析，由於紡絲纖維材料與以往金屬差異甚大，尺寸又達奈米等級，許多巨觀時被忽略的力量此時將變的將當重要，必定會與巨觀有所差異，此時再針對此特性加入微觀的理論來分析，找出製程中重要的參數。化學氣象沉積(CVD)或原子力顯微鏡探針(AFM)製備之奈米纖維 利用此結構外型類似機械彈簧之特性，當螺旋纖維撓屈變形時，可將外力及扭矩等能量儲存，作為儲能元件 可運用於各種微型機器人 (micro robots)，微感測器 (micro sensors) 等微型結構 (micro structures) 之元件。

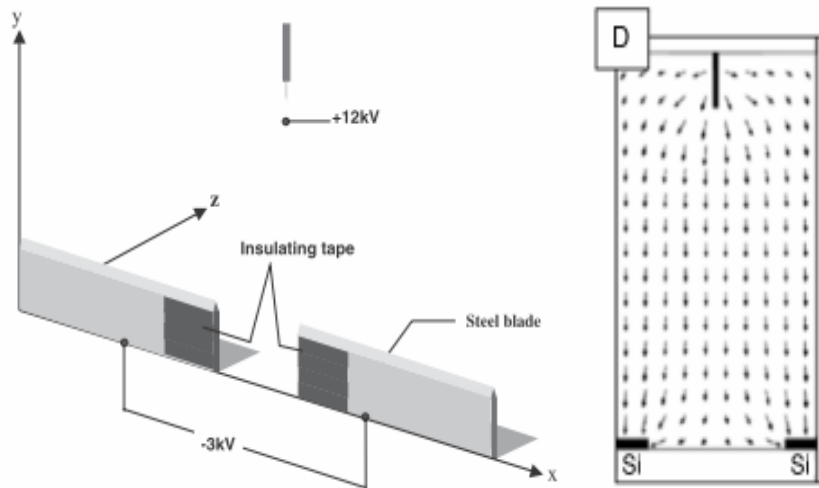


圖 6.1 以外接裝置改變電場之示意圖 [21]

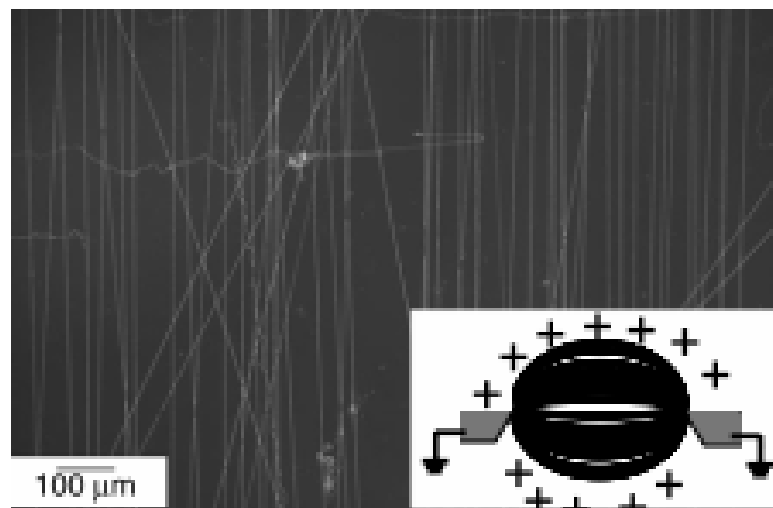


圖 6.2 以外接裝置改變電場之示意圖 [21]

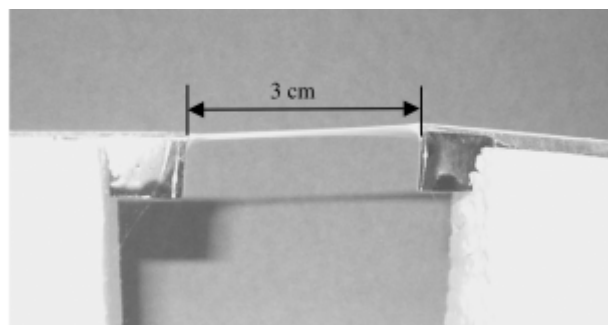


圖 6.3 以外接裝置所收集到的電紡纖維 [21]

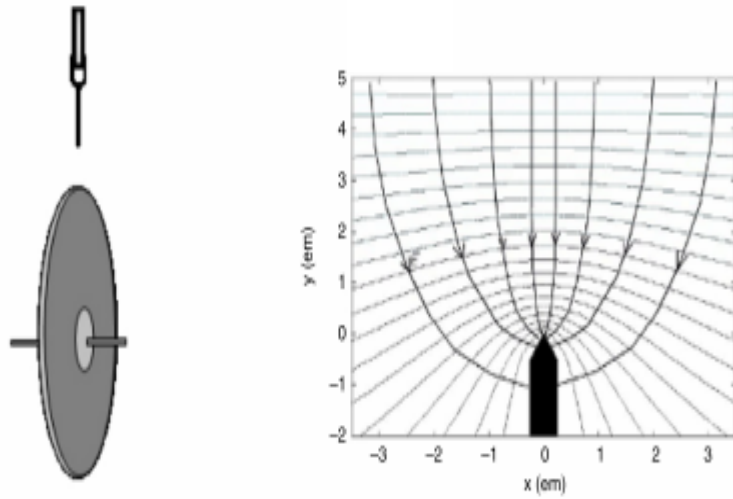


圖 6.4 金屬圓盤改變電場收集纖維 [22]

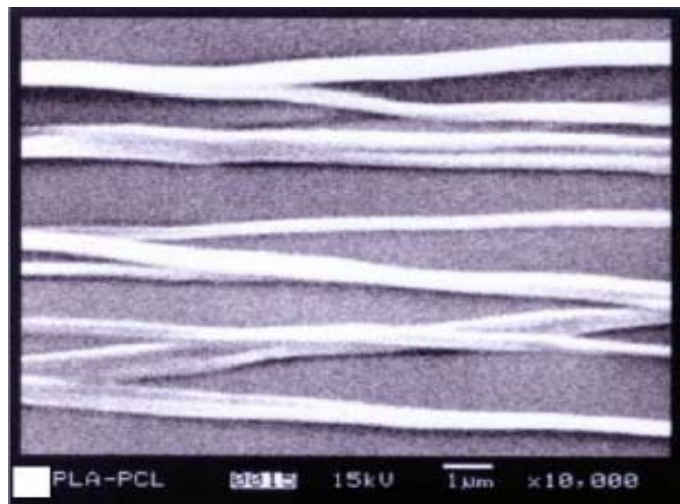


圖 6.5 以金屬圓盤所收集到的電紡纖維 [22]

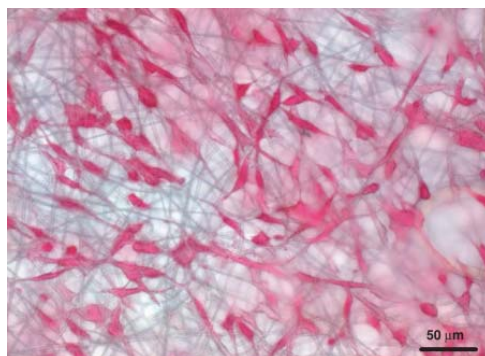
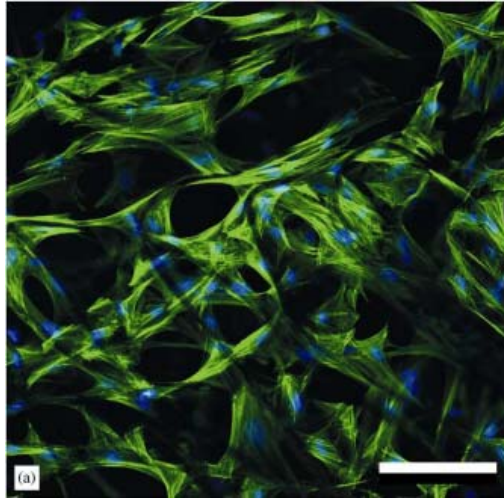
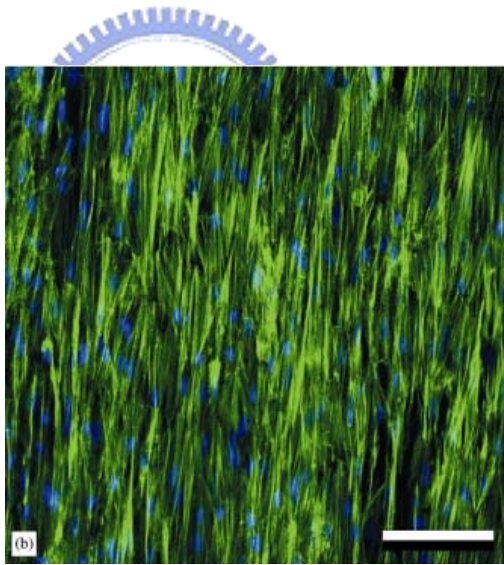


圖 6.6 以電紡纖維製備薄膜所培養之細胞 [22]



(a)



(b)

圖 6.7 以電紡纖維製備薄膜所培養之細胞 [23]

參考文獻

- [1] 伊鄰躍，奈米時代，五南圖書出版股份有限公司，民國九十二年。
- [2] George M. Whitesides, J. Christopher Love, "The art of Building Small"
科學人雜誌，2003年二月號。
- [3] 「聚合物」，大英百科全書，大英線上繁體中文版，2008年。
- [4] Seeram Ramakrishna, et al. Electrospinning and Nanofibers, World Scientific, Singapore, 2005.
- [5] 「複合材料」，大英百科全書，大英線上繁體中文版，2008年。
- [6] A. Greiner, J.H. Wendorff, "Electrospinning: a fascinating method for preparation of ultrathin fibers", *Angewandte Chemie International Edition* **46**, pp. 2–39, 2007.
- [7] 「分子量」，大英百科全書，大英線上繁體中文版，2008年。
- [8] Christian Burger, et al. "Nanofibrous materials and their applications", *Annu. Rev. Mater.*, 36, pp.333–68, 2006.
- [9] A. Greiner, J.H. Wendorff, "Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers", *Angew Chem Int Ed* **46**, pp. 5670–5703, 2007.
- [10] Sihui Zhan, et al. "Co-electrospun SiO₂ hollow nanostructured fibers with hierarchical walls", *Journal of Colloid and Interface Science*, 318, 2, pp. 331-336, February 2008.
- [11] D.H. Reneker, et al. "Flat ribbons and other shapes by electrospinning", *J*

- Polym Sci, Polym Phys ,39 , pp. 2598–2606 ,2001.
- [12] Royal Kessick et al., "Microscale polymeric helical structures produced by electrospinning". Applied Physics Letters, 2004.
- [13] MK Shin et al. "Transformation of Helically Structured Nanofibers into Linearly Oriented", Materials and Devices for Smart Systems ,888, pp.113-117, 2006.
- [14] "Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning", Journal of Applied Physics, 87, pp.4531 ,2000.
- [15] MK Shin et al , "Controlled assembly of polymer nanofibers: From helical springs to fully Extended", Applied Physics, Letters 88,2006.
- [16] Huang Z-M, "Review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites" ,2003.
- [17] 杜建時等, 「靜電紡絲法制備PVP螺旋纖維及其機理研究」, Chemical Journal of Chinese universities, 27, 6, p1178-p1181, 2006.
- [18] 常敏等, "Preparation of Micro-scale and Nano-scale Fiber with Helical Structure by Electrospinning",合成纖維, 七期, 2007年。
- [19] 胡德, 高分子物理與機械性質(上), 渤海堂, 2003年。
- [20] 「熱膨脹」, 大英百科全書, 大英線上繁體中文版, 2008年。
- [21] W E Teo and S Ramakrishna, "Electrospun fibre bundle made of aligned nanofibres over two fixed points", Nanotechnology,16, 1878–1884 ,2005.
- [22] C.Y. Xu et al. "Aligned biodegradable nanofibrous structure: a potential

scaffold for blood vessel engineering", *Biomaterials*,25, pp.877–886, 2004.

[23] MK Shin et al."A Characterisation of electrospun polystyrene scaffolds for biological studies", 27,3136-3146,2006.

