

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

可生物相容的聚苯乙烯尿嘧啶奈米纖維之製備與

光交聯

Fabrication and Photocrosslinking of Biocompatible
Poly 1-(4-vinylbenzyl) uracil Nanofibers

研究生：王業昇

指導教授：張豐志 教授

中華民國九十八年二月

可生物相容的聚苯乙烯尿嘧啶奈米纖維之製備與光交聯

Fabrication and Photocrosslinking of Biocompatible Poly
1-(4-vinylbenzyl) uracil Nanofibers

研究生：王業昇

Student : Yeh-Sheng Wang

指導教授：張豐志 博士

Advisor : Dr. Feng-Chih Chang



A Thesis

Submitted to Department of Applied Chemistry
College of Science

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science

In Applied Chemistry

February 2009

Hsin-Chu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十八年二月

國立交通大學

論文口試委員會審定書

本校 應用化學 系碩士班 王業昇 君

所提論文 可生物相容的聚苯乙烯尿嘧啶奈米纖維之製備

與光交聯

合於碩士資格標準、業經本委員會評審認可。

口試委員：張豐志 _____
邱昭志 _____
吳震龍 _____

指導教授：張豐志 _____

系主任：陳登銘 _____

中華民國 98 年 2 月 13 日

可生物相容的聚苯乙烯尿嘧啶奈米纖維之製備 與光交聯

學生：王業昇

指導教授：張豐志 教授

國立交通大學應用化學研究所

中文摘要

本研究成功製備出具生物相容性且可光交聯之聚苯乙烯尿嘧啶奈米纖維(Poly 1-(4-vinylbenzyl) uracil)。藉由加入氫氧化鉀可使苯乙烯尿嘧啶微溶於水，再利用水性自由基聚合法聚合出高分子量 ($M_n=250,550$)之聚苯乙烯尿嘧啶。電紡絲法可將其溶於二甲基乙醯胺中置備成奈米纖維，並進一步控制電紡濃度，置備出直徑 480 nm 無珠狀小球(Bead-free)之奈米纖維。另外，利用 254 nm 波長的紫外光可使 PVBU 奈米纖維進行光交聯反應。電子掃描顯微鏡(SEM)和原子力顯微鏡(AFM)影像可得知交聯之纖維浸入二甲基乙醯胺溶液後仍維持其纖維形狀，且於水中也具有良好之尺寸安定性。

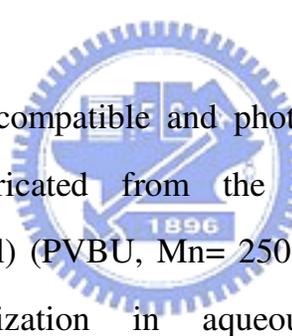
Fabrication and Photocrosslinking of Biocompatible Poly 1-(4-vinylbenzyl) uracil Nanofibers

Student : Yeh-sheng Wang

Advisor : Dr. Feng-Chih Chang

**Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University**

Abstract



In this study, the biocompatible and photocrosslinkable nanofibers were successfully fabricated from the high molecular weight poly(4-vinylbenzyl uracil) (PVBU, $M_n = 250,550$) synthesized through free radical polymerization in aqueous solution with the 1-(4-vinylbenzyl) uracil treated by potassium hydroxide. Bead-free nanofibers with diameter down to 480 nm can be fabricated through controlling the concentration of PVBU in dimethylacetamide (DMAc) when performing electrospinning. In addition, photocrosslinked PVBU nanofibers can be fabricated through exposing to UV light with wavenumber of 254 nm. Both scanning electron microscopy (SEM) and contact mode imaging via atomic force microscopy (AFM) micrographs indicated that the microstructure of these crosslinked nanofibers remained almost unchanged after immersing in dimethylacetamide and possessed good dimension stability in water.

誌謝

驪歌輕唱，轉眼間我已完成碩士學業，接下來就要面對博士班的挑戰。回想起當初來新竹所面臨的天氣、食物以及物價，比起過去在台中和高雄時的生活，險些讓我不適應，但經過了碩士班的磨練以及同學互相鼓勵，這些是乎都能克服，只要是能吃的都可以接受了，也讓我更有信心來繼續博士班的研究生活。

在我碩士研究生涯裡，首先我要感謝我的指導教授張豐志老師，感謝老師給我機會能夠進入到實驗室中，讓我可以自由的發揮，培養出自己對研究的興趣，也給我機會讓我能繼續深造，其次我要感謝智嘉學長，在我一開始都不懂的情況下教導我實驗的方法和技巧，才能讓我能夠獨立研究。在實驗上我要感謝昀昇學長、智嘉學長以及英傑學長，有你們在實驗上的指點和帶領讓我能有今日的成果，也特別感謝陳文億學長、林和玫學姊和阿美姐，有你們在工研院提供的協助讓我實驗能夠順利完成，另外我要感謝我的口試委員，台科大邱顯堂教授和中興大學吳震裕教授，給予本論文的建議與指導，讓本論文更臻完備。

此外要感謝小杜、婉君、春雄、DiDi、阿廣、倩婷、世堅(你亢)、阿發學長姐們，感謝你們對實驗室辛苦的付出，以及宜弘、狗弟、文騰、筱雯，有你們在讓實驗室充滿活力，接著要感謝小朱，佳樺、

Sandy、仁志及蔡老師，在打打鬧鬧的過程中還能夠一起上課學習，以及實驗室學弟妹耀正、嘉蔚、佳佑、雅萍、郁娟、昶禎，讓我有志同道合的朋友，有你們這些同學及學弟妹的陪伴，使我碩士生活更加精采。

最後我要感謝我的家人，有你們在我背後的支持，才能讓我可以順利完成碩士學業，在你們的鼓勵下，我也會繼續努力來達成之後的目標。



業昇 2009年2月

< 目錄 >

| | |
|------|-----|
| 中文摘要 | i |
| 英文摘要 | ii |
| 誌謝 | iii |
| 目錄 | v |
| 表目錄 | ix |
| 圖目錄 | x |

第一章 緒論

1-1 前言

1-2 苯乙烯尿嘧啶 1-(4-vinylbenzyl) uracil (VBU) 簡介

1-2.1 尿嘧啶(Uracil)的介紹

1-2.2 苯乙烯尿嘧啶的介紹

1-3 奈米纖維簡介

1-3.1 纖維

1-3.2 奈米纖維

1-3.3 奈米纖維的製備

1-4 研究目的



| | |
|---|----|
| 1-5 論文架構 | 7 |
| 1-6 參考文獻 | 8 |
| 第二章 原理介紹 | 12 |
| 2-1 超分子 | 12 |
| 2-1.1 超分子簡介 | 12 |
| 2-1.2 超分子中的氫鍵等非共價鍵作用力 | 13 |
| 2-2 電紡絲(Electrospinning) | 15 |
| 2-3 紫外光硬化(UV-curing) | 16 |
| 2-4 參考文獻 | 18 |
| 第三章 實驗 | 23 |
| 3-1 實驗藥品 | 23 |
| 3-2 合成與纖維置備 | 26 |
| 3-2.1 合成苯乙烯尿嘧啶(1-(4-vinylbenzyl) uracil ,VBU) | 26 |
| 3-2.2 聚苯乙烯尿嘧啶(Poly 1-(4-vinylbenzyl) uracil ,PVBU) 的聚合反應 | 26 |
| 3-2.3 電紡法置備聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)奈米纖維 | 26 |
| 3-2.4 聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)膜的置備 | 27 |
| 3-2.5 交聯與未交聯的聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)纖維浸入二甲 基乙醯胺溶劑的樣品置備 | 27 |



| | | |
|------------------|-----------------------------------|----|
| 3-2.6 | 交聯與未交聯的聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)纖維浸入去離子水的樣品置備 | 27 |
| 3-3 | 實驗設備 | 29 |
| 3-4 | 實驗儀器測試方法 | 31 |
| 3-4.1 | 高解析度場發射掃瞄式電子顯微鏡 | 31 |
| 3-4.2 | 微分掃描熱卡計 | 31 |
| 3-4.3 | 凝膠滲透層析儀 | 32 |
| 3-4.4 | 核磁共振光譜儀 | 33 |
| 3-4.5 | 圓錐-平板式黏度計 | 33 |
| 3-4.6 | 紫外光-可見光光譜儀 | 35 |
| 3-4.7 | 傅立葉拉曼光譜儀 | 36 |
| 3-4.8 | 原子力顯微鏡 | 37 |
| 第四章 結果與討論 | | 39 |
| 4-1 | VBU 單體與 PVBU 高分子之合成及分析 | 39 |
| 4-1.1 | VBU 合成討論 | 39 |
| 4-1.2 | PVBU 聚合討論 | 39 |
| 4-2 | 利用電紡法置備 PVBU 奈米纖維 | 41 |
| 4-3 | 紫外光交聯 | 43 |
| 4-4 | 紫外光交聯之形態討論 | 45 |



| | |
|---------------|----|
| 4-5 參考文獻 | 47 |
| 第五章 結論 | 72 |
| 作者簡介 | 73 |



<表目錄>

| | | |
|-------|----------------------------|----|
| 表 1-1 | PVBU 溶液濃度所對應的黏度及電紡後纖維的平均直徑 | 50 |
|-------|----------------------------|----|



<圖目錄>

| | | |
|-------|--|----|
| 圖 1-1 | 核苷酸中的嘌呤和嘧啶鹼基 | 10 |
| 圖 1-2 | VBU 單體多功能性之示意圖 | 11 |
| 圖 2-1 | 特定的配位基與金屬可置換配位基的夾角 | 19 |
| 圖 2-2 | 超分子中可能的分子間氫鍵種類 | 20 |
| 圖 2-3 | 超分子之間藉由氫鍵自組裝成的幾何結構示意圖 | 21 |
| 圖 2-4 | 電紡過程示意圖 | 22 |
| 圖 4-1 | 1 號與 3 號位置取代的 VBU 示意圖 | 51 |
| 圖 4-2 | VBU 之微分掃描熱卡計(DSC)分析 | 52 |
| 圖 4-3 | VBU 之核磁共振(NMR)氫譜圖 | 53 |
| 圖 4-4 | PVBU 之核磁共振(NMR)氫譜圖 | 54 |
| 圖 4-5 | PVBU 之凝膠滲透層析儀(GPC)分析 | 55 |
| 圖 4-6 | PVBU 高分子量與低分子量之微分掃描熱卡計 (DSC)分析 | 56 |
| 圖 4-7 | PVBU 於 DMAc 溶液濃度 20 wt% 電紡後之 PVBU 纖 維 SEM 圖 | 57 |
| 圖 4-8 | PVBU 於 DMAc 溶液濃度 10 wt% 電紡後之 PVBU 纖 維 SEM 圖 | 58 |

| | | |
|--------|--|----|
| 圖 4-9 | PVBU 於 DMAc 溶液濃度 7.5 wt%電紡後之 PVBU 纖維 SEM 圖 | 59 |
| 圖 4-10 | PVBU 於 DMAc 溶液濃度 5 wt%電紡後之 PVBU 纖維 SEM 圖 | 60 |
| 圖 4-11 | 不同 PVBU 溶液濃度對纖維直徑圖 | 61 |
| 圖 4-12 | 黏度高低對 PVBU 纖維的影響 | 62 |
| 圖 4-13 | PVBU 紫外光交聯示意圖 | 63 |
| 圖 4-14 | PVBU 膜於不同時間紫外光照射下 UV-Vis 吸收光譜 | 64 |
| 圖 4-15 | PVBU 膜於紫外光照射前後之拉曼光譜 | 65 |
| 圖 4-16 | PVBU 纖維於照紫外光照射前後之拉曼光譜 | 66 |
| 圖 4-17 | PVBU 纖維經紫外光照射一小時後之 SEM 圖 | 67 |
| 圖 4-18 | 未交聯纖維浸入二甲基乙醯胺 10 分鐘後之 SEM 圖 | 68 |
| 圖 4-19 | 交聯纖維浸入二甲基乙醯胺 10 分鐘後之 SEM 圖 | 69 |
| 圖 4-20 | PVBU 纖維浸水前原子力顯微鏡分析圖(a)、(b)和 高低分析圖(c) , 浸水後原子力顯微鏡分析圖(d)、 (e)和高低分析圖(f) | 70 |
| 圖 4-21 | 交聯的 PVBU 纖維浸水前原子力顯微鏡分析圖 (a)、(b)和高低分析圖(c) , 浸水後原子力顯微鏡分 析圖(d)、(e)和高低分析圖(f) | 71 |



第一章 緒論

1-1 前言

近年來，隨著學術以及產業大量投入奈米科技的研究及發展，使得奈米科技蓬勃發展，而奈米材料也成為目前最有前瞻性的研究方向。當材料的尺寸達到奈米等級時，其比表面積大、化學活性強，而電、光、聲、熱、磁等性質，與巨觀物質相比有極大的差異，因而奈米材料及奈米技術，應用於微電子、光電子學、非線性光線、通訊、催化、生物醫學及傳感器等各方面[1]，均具發展潛力與應用價值。另外在奈米材料結構中，依照維度可分為零維、一維和二維，屬於奈米一維材料的奈米棒、奈米管以及奈米纖維等，已被證實擁有許多特殊的性質[2]。



在科產技業快速發展的時代，對新材料的需求與日俱增，而高分子正是能夠輕易創造新穎的奈米材料，因此，高分子奈米材料是近年來發展的重點，除了原本高分子的多功能性，再加上奈米材料的特性，使得此材料具有很高的前瞻性與價值，其中高分子奈米纖維由於具有質輕、低價、柔韌性、易加工、各種化學特性及能有一定的生產規模等特性，而能符合許多種類的應用，是一種有前瞻性的一維奈米材料；此外，配合之前研究發展的電紡技術，讓高分子奈米纖維的製備更為簡便，也更具發展的潛力。

1-2 苯乙烯尿嘧啶 1-(4-vinylbenzyl) uracil (VBU) 簡介

1-2.1 尿嘧啶(Uracil)的介紹

核酸是生物體內的高分子化合物，包括DNA和RNA兩大類。而核酸經水解後可得到核苷酸(Nucleotides)，因此核苷酸是核酸的基本單位[3,4]。所以可知核酸就是由單核苷酸聚合形成的聚核苷酸；核苷酸可被水解產生核苷和磷酸，核苷還可再進一步水解，產生五碳糖和含氮的鹼基。

核苷酸中的鹼基均為含氮雜環化合物，它們分別屬於嘌呤衍生物和嘧啶衍生物。核苷酸中的嘌呤(purine)衍生物主要是鳥嘌呤(guanine, G)和腺嘌呤(adenine, A)；嘧啶(pyrimidine)衍生物主要是胞嘧啶(cytosine, C)、胸腺嘧啶(thymine, T) 和尿嘧啶(uracil, U) (圖1-1)。在DNA和RNA都含有鳥嘌呤(G)、腺嘌呤(A)和胞嘧啶(C)；胸腺嘧啶(T)一般而言只存在於DNA中，不存在於RNA中；而尿嘧啶(U)只存在於RNA中。這些含氮鹼基具有很強的氫鍵配對識別能力，例如A-T、C-G和A-U，且因其氫鍵作用力可形成DNA雙股螺旋及蛋白質摺疊的結構等[4]，在生物當中都扮演很重要的角色。

1-2.2 苯乙烯尿嘧啶的介紹

苯乙烯尿嘧啶(VBU)是帶有uracil官能基的多功能性之單體[6,7]，如圖1-2所示，在應用上，利用本身uracil生物官能基的識別能力，可在生化感測以及蛋白質與寡核酸的分離與純化來運用，也可利用此超分子官能基的氫鍵作用力，可操控分子間的自組裝(self-assemble)行為；另外，本身uracil單體也可和很多不同的單體共聚，例如苯乙烯(styrene)、甲基丙

烯酸(acrylic acid)、甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate)等[6]，改善原本材料性質上的缺失，最後可再利用254 nm波長的紫外光進行光交聯反應，幫助材料型態上的固定[8]，也可在光阻劑上加以應用[9,10]。



1-3 奈米纖維簡介

1-3.1 纖維

纖維 (Fiber)：是指由連續或不連續的細絲組成的物質。纖維的基本幾何特徵是直徑通常較細，長度與直徑比值較大。同時纖維一般具有柔軟性，組成纖維的材料均有一定的彈性回復性。聚合物經一定的機械加工(牽引、拉伸、定型等)後形成細而柔軟的細絲，也為纖維。纖維大體分為天然纖維、人造纖維。天然纖維指自然界生長或形成的纖維，主要用於紡織品的製造，包括植物纖維(天然纖維素纖維)、動物纖維(天然蛋白質纖維)和礦物纖維。動物纖維，如羊毛、羊絨和蠶絲等主要來源於動物皮毛或蠶繭。植物纖維，如棉、麻、亞麻、黃麻等作物，用於造紙及織布。

人造纖維，是指經加工過而製成的纖維，包括玻璃纖維、尼龍等。可以由天然原料加工而得，也可以通過化學方法合成。

傳統紡織製備的主要方法有乾法紡絲(dry spinning)、溼法紡絲(wet spinning)和熔體紡絲(melt spinning)，所製備出的纖維其直徑約為5~500微米(μm)之間，主要應用於一般紡織品、工程織物和補強材料等。因為纖維在加工成型時熔體斷裂(melt fracture)或拉引共振(draw resonance)之限制，傳統紡絲法一般只能製備直徑大於1 微米的纖維。

1-3.2 奈米纖維

奈米纖維是指直徑處在10~1000奈米尺度範圍內的纖維，當直徑從微米縮小至次微米或奈米時，可表現出非常大的比表面積(其比表面積是微米的 10^3 倍)，這些纖維每單位都擁有較大的表面區域，可應用在催化劑

的載體、保護衣物的纖維、燃料電池的薄膜電極、生物培養機材或感應材料等[11,12]，另外利用奈米級的纖維直徑，可製造成高微小孔隙的過濾器材，以達到高效率過濾，因此，奈米纖維適合應用於特殊化學材料的工業領域，例如：組織工程、藥物釋放工程、分離產業以及生物或化學感測等[13]。

1-3.3 奈米纖維的製備

奈米纖維的人工製造在近十年才開始得到了科學界和產業界的廣泛重視，成為奈米材料研究的重點之一。近年來，發展了許多製備奈米纖維的方法，如拉伸[14]、模板聚合[15]、相分離[16]、超分子自組裝[17,18]、電紡[19]等。拉伸工藝類似於纖維工業的乾法紡織，該法能製備很長的單根奈米纖維長絲。可是，只有某些特定高分子能夠承受巨大應力牽引形變的彈性材料才可能拉伸成奈米纖維。模板聚合，顧名思義是用奈米多孔膜作為模板，製備奈米纖維或中空奈米纖維。這種方法的主要特點在於可導入不同功能性材料，如導電聚合物、金屬、半導體、奈米碳管。另一方面，採用該方法不能製備連續的奈米長纖維。相分離過程包括溶解、凝膠化、用不同的溶劑萃取、冷凝和乾燥，最終得到奈米多孔泡沫。該方法需要花費相當長的時間使固體聚合物轉化成奈米多孔泡沫。自組裝是一種過程，將已有的成分自發的組裝成一種預想的結構和功能。此方法與相轉移方法相似。而電紡抽絲(Electrospinning)是目前唯一能夠直接連續製備聚合物奈米纖維的最快速且簡便的方法。

1-4 研究目的

苯乙烯尿嘧啶(VBU)為一個多功能性的單體，為了能夠在材料上能應用，過去會將此單體聚合成高分子或與其他單體共聚，但在聚合上，即便使用一般自由基聚合或活性聚合法的進行，如:原子轉移活性聚合法(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)，其分子量也未能達到預期，無法達到高分子量的情況下，其熱性質、機械性質、成膜性以及加工性等都無法提升，大大降低了此材料的性質，因此，本篇在研究上發現，在水溶液中進行聚合反應可得到超高分子量的聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)，再利用電紡絲技術製備出奈米纖維，不但可結合傳統的紡織纖維，也運用目前奈米尺度的優點，創造出諸多創新且多功能的奈米材料。



1-5 論文架構

本論文共分為五章，第一章為緒論，介紹紡生官能基的多功能性單體 VBU，和奈米材料、高分子奈米纖維、以及本論文的研究目的；第二章為原理部分，針對超分子、電紡法(Electrospinning)、以及紫外光硬化的原理和技術等相關文獻加以介紹；第三章為研究進行的步驟詳述與所使用儀器的介紹；第四章為結果討論，分為四部份討論，先探討PVBU的合成與性質部份，再對電紡後纖維形態加以分析，最後針對纖維的紫外光交聯以及交聯後形態做深入的分析；第五章為總結，對整體的研究結果作整理並說明。



1-6 參考文獻

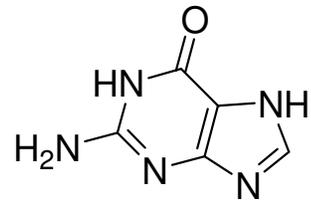
1. WTEC Panel Report on Nanostructure Science and Technology R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials, and Nanodevices, U.S.A. National Report (1999)
2. 謝建德,陳金銘,“奈米一維材料製造及特性研究”,工業材料雜誌,奈米平台技術特刊,第213期,93年9月, P.95
3. Chang K. Y. , Varani G. , Nature structural Biology , 4, 854 (1997)
4. Friedberg E. C. , Walker G. C. , Siede W. , DNA Repair and Mutagenesis, W. H. Freeman and Company, New York (1995)
5. Sinden R. R. , DNA Structure and Function, Academic Press, Inc., San Diego. (1994)
6. CHENG C.M. , EGBE M. I. , GRASSHOFF J. M., et al. , J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.: Vol. 33 ,2515 (1995)
7. Dahman Y, Puskas J. E., Margaritis A., et al. , Macromolecules, Vol. 36, 2198 (2003)
8. Kei Saito, Laura R. Ingalls, Jun Lee and John C. Warner , Chem. Commun. , Issue: 24, 2503-2505 (2007)
9. Trakhtenberg S. , John C. Warner , Nagarajan R. , et al. , Chem. Mater. , Vol. 18, No. 12 (2006)
10. Jason R. Bianchini, Kei Saito, Taylor B. Balin, Vineet Dua, John C. Warner, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol 45, 1296 (2007)
11. 王世敏、許祖勛、傅晶,“奈米材料原理與製備”,五南出版社(2004)
12. Jonghyun Choi , Kyung Min Lee , Ryszard Wycisk , Peter N. Pintauro , Patrick T. Mather , Macromolecules, 41, 4569 (2008)
13. 葉陶淵,“化學感測器中氣體感測器的新動向”,科儀新知,第二十四卷

四期,P.72 (1999)

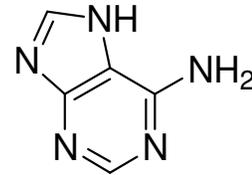
14. Ondarcuhu T. , Joachim, C. Euro. Phys. Lett. , 42, 215 (1998)
15. Feng L. , Li H. , Zhai J. , Angew. Chem. Int. Ed., 41, 1221 (2002)
16. Ma P. X. , Zhang R. J. , Biomed. Res. , 46, 60 (1999)
17. Whitesides G. M. , Grzybowski B. , Science, 295, 2418 (2002)
18. Yang X. , Shao C. , Guan H. , Li X. , Gong J. , Inorg. Chem. Commun. ,
7, 176 (2004)
19. Zheng M. H. , Zhang Y. Z. , Comp. Sci. Techno. , 63, 2223 (2003)



Purine(嘌呤)

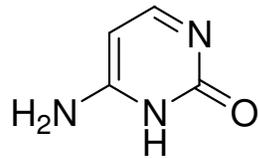


Guanine(G)

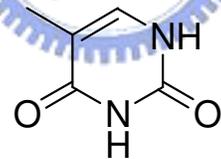


Adenine(A)

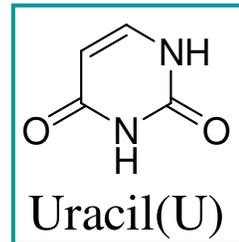
Pyrimidine(嘧啶)



Cytosine(C)



Thymine(T)



Uracil(U)

圖1-1 核苷酸中的嘌呤和嘧啶鹼基

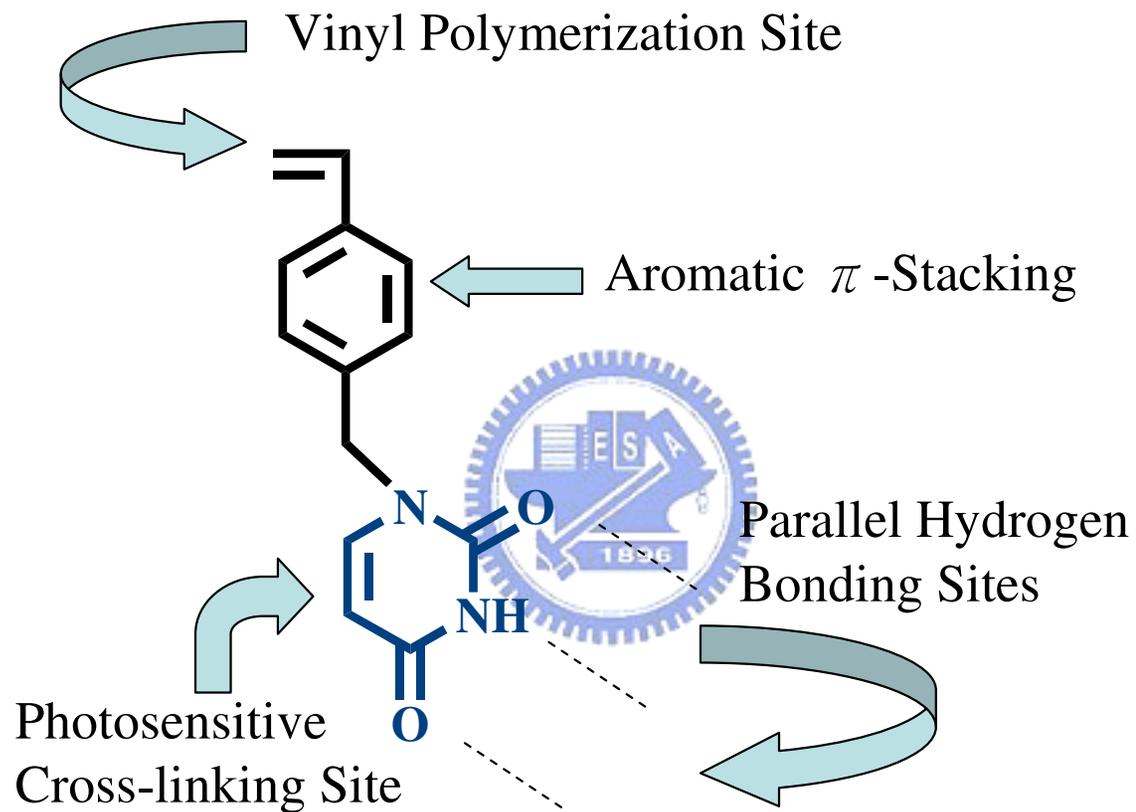


圖1-2 VBU單體多功能性之示意圖

第二章 原理介紹

2-1 超分子

2-1.1 超分子簡介

1987年是超分子化學發光發熱的一年，當年由Pedersen[1]、Lehn[2]和Cram[3]共同獲得諾貝爾化學獎，在往後的十幾年裡，超分子化學躍為一代顯學。超分子化學這個名詞的字彙，是由Lehn 在1978年所提出，在那時對超分子化學的定義：

{就像分子化學領域是以共價鍵為出發點，而超分子領域則是以非共價鍵為主，為一種關於分子間作用力及分子自組裝的化學。}

有別於分子化學的共價鍵，超分子化學所重視的是分子和分子之間的弱作用力。超分子化學的概念即是兩種以上的化學物種藉由分子間的作用力連接形成穩定的聚集體，這些作用力包括金屬離子與配位基間的作用力、靜電力、氫鍵、凡得瓦力、供給者—接受者的交互作用力等，具有不同程度的鍵結強度和方向性，所以可藉由這些作用力的性質來預測超分子的構形。然而，相較於共價鍵而言，分子間的作用力是比較弱的，所以超分子物種在熱力學上是比較不穩定的，而且幾何架構上較具柔軟度及可變性。

在早期的超分子化學研究主要是著重於純有機物的結構，不過最近的研究方向則是朝向利用金屬與配基的配位共價鍵來達到熱力學控制的自我組裝[4]。而所謂的自我組裝，即是由許多的組成要素（如：原子、金屬離子、配位基...等），在一個步驟的反應中，自動形成結構上具有

高度對稱及秩序的超分子。

在超分子發展的過程中，可以很明顯的發現，過渡金屬錯合物已經逐漸嶄露頭角。因為過渡金屬具有：

1. 價數的可變性
2. 熱力學控制的組裝
3. 金屬配位的方向性
4. 金屬的氧化還原性質
5. 金屬與客體之間可能具有弱作用力

所以，以過渡金屬為基礎的超分子結構能提供與純有機物系統截然不同的特性，而且更具有發展的潛力和空間。當利用具有可置換性的配位基的過渡金屬來進行自我組裝時，主要有三種基本的方法可以得到超分子化合物。其一，利用不受限制的金屬連接者，也就是將過渡金屬的鹽類與作連結的配位基混合[5,6]。若是使用此方法來合成超分子化合物，一般都會得到巨大且複雜的結晶構造，而整體的結構主要是取決於：

(1)金屬配位的幾何結構，(2)配位基的形狀，(3)陰離子，(4)溶解度。其二，利用多芽配位基與過渡金屬進行配位[7,8]，此方法包含了能與數個金屬進行鍵結的多芽配位基之合成。利用此方法製備的超分子，其結構的形狀與大小是取決於：(1)配位基的性質，(2) 間隔者的組成，(3)金屬在幾何結構上的配位特徵。不同於前面兩種方法，第三種方法是利用金屬幾何配位結構與配位數的特性，並結合具特定幾何配位結構的配位基來製備特定尺寸與架構的超分子[9-13]，如圖2-1所示。

2-1.2 超分子中的非共價鍵作用力

以一般方法所合成的高分子，重複單位之間是靠共價鍵所連結的。

若是其中單體含有氫鍵等形成分子相互作用的基團，採用自組裝的方法，使分子間通過氫鍵等非共價鍵相互作用連接起來，則可能形成所謂的超分子高分子。利用氫鍵等非共價鍵相互作用，將相對比較簡單的分子單元組裝成具有二維或三維長程規則性的超分子聚集體，這是設計新穎功能材料的一條新途徑，近年來受到了廣泛關注。

在生物、化學領域中存在著一系列非共價鍵相互作用形成的分子網絡現象。生物體系利用這種方式來控制生物聚合物的識別過程，例如蛋白質鏈及蛋白質聚核糖核酸鏈[14]，在自然界中，這些超分子間的相互作用是很重要的，包括結構的穩定性，產物轉移、催化及自組裝等等。同時，非共價鍵作用的可控性應用為人造系統的製備提供了有效的方法，創造出高度規則性結構的設備、材料，並具有良好的動力學性能[15]。

氫鍵為超分子自組裝的基本驅動力之一，是一種最基本的分子間非共價鍵作用力，氫鍵在自然界的廣泛存在導致了它在化學、生物學和物理學等領域的重要地位。許多超分子體系含氫鍵，存在多氫鍵的協同作用，氫鍵高度的方向性(directionality)和選擇性(Selectivity)使其成為構建和穩定超分子結構的理想作用力[16]。氫鍵的方向性是指利用它來構築超分子時，有可能預知單元之間的間隔，在某些情況下甚至可以預知單元之間的排列方式；而選擇性是指具有多重氫鍵相互作用的系統中可以通過仔細挑選精確互補的分子單元來對氫鍵驅動的自組裝過程進行控制，以得到具有所期望結構的聚集體。Beatty 在文獻中曾針對超分子中的氫鍵與氫鍵構成的結構進行討論[17]，並將超分子中分子間的氫鍵分成同分子之間(homomeric)的氫鍵與異分子之間(heteromeric)的氫鍵兩個種類，如圖2-2 所示。而超分子中的配位基可以藉由和不同的金屬產生配位和分子間氫鍵自組裝成一維、二維或三維的結構，如圖2-3 所示。

2-2 電紡絲(Electrospinning)

將載有高分子溶液或融體(melt)的針筒，利用高電壓接於針頭部份使溶液帶有電荷，當幫浦(syringe pump)推動時，溶液受到同性電荷排斥而形成錐狀體(Taylor cone)，隨著電力愈強且超過溶液表面張力時，溶液形成液柱(jet)噴射出，噴出物隨後展開(splaying)，最後高分子溶液在噴射過程中溶劑揮發而形成固化纖維到收集器(collector)[18]，如圖2-4。

電紡絲主要的特點是有很細的纖維直徑，它是由收集板中負極沉積的不織布製成的，且單纖維直徑還可隨加工而變化。電紡採用的是高黏度的非牛頓流體，因此在電紡中帶電的液流分裂成連續的奈米纖維。

在電紡絲過程中，有很多因素都會影響到纖維成型的結果，可分為下三大變數部份：

(1) 溶液特性

溶液之黏度、導電度、表面張力、介電常數、高分子之分子量、分子量分佈與結構(如分枝或直鏈等)、溶液蒸氣壓、以及高分子與溶劑之交互作用，都會影響到纖維的成形。

(2) 工作參數

電場強度(applied potential)、噴頭與收集板間的距離(tip-to-collector distance)、溶液流量(feed rate)、噴頭的形狀以及收集板的狀態等也都會影響到纖維的製成。

(3) 環境影響

環境中的溫度、濕度以及空氣流動等也會有所影響。

2-3 紫外光硬化(UV-curing)

紫外線是屬於太陽光線中較短波長的部分，波長區在小於 400nm 的部分即為紫外線區，而其中又可區分為近紫外線區(290nm~400nm)與遠紫外線區(200nm 以下)，而依照Maxwell的電磁波動說，紫外線可視為電磁波的一種。

紫外線也可以把它當作是粒子的一種，依據光量子說(Planck einstein)，紫外線具有粒子性的質面，它能由一定的能量吸收，然後放射出光量子，其能量的計算如(2.1)式：

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

E : erg

h : Plank 常數 (6.62×10^{-27} erg sec)

ν : 光的振動數 (Sec^{-1})

λ : 光的波長 ($\text{A} = 10^{-8}$ cm)

c : 光速 (2.998×10^{10} cm sec^{-1})



能量依存於光的波長，而波長越短則能量越高，以上式推算，在紫外線254nm 處，1 mole即能產生469 KJ/mole 的能量，約較一般傳統樹脂的反應活性能來得大許多，所以只要有能吸收紫外線的官能基，即能藉由紫外線來進行交聯反應。

太陽光線所含的紫外線中，投射到地球表面的部分，約在 285 ~400 nm 的範圍，而小於 285 nm 的紫外線波長皆被空氣中的臭氧所吸收，因

此，為了能夠以人工的方式獲得紫外線，就必須開發出多種的光源，而目前已開發且實用化的燈源，就有高壓水銀汞燈、Carbon arc 燈、及 Plazma arc 燈等等[19]。而本實驗就是使用高壓水銀汞燈以及帶有紫外線可吸收之官能基來進一步進行交聯反應，以達到二次交聯及型態固定的目的。



2-4 參考文獻

1. Pedersen C. J. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , 27 , 1021 (1988)
2. Lehn J. M. , *Angew. Chem. Int. Ed.* (1998)
3. Cram D. J. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , 37, 1009 (1998)
4. Aakeroy C. B. , Beatty A. M. , Lorimer K. R. , *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* , 3869 (2000)
5. Hagrman P. J. , Hagrman D. , Zubieta J. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , 38, 2638 (1999)
6. Blake A. J. , Champness N. R. , Hubberstey P. , *Coord. Chem. Rev.* , 138, 117 (1999)
7. Hasenknopf B. , Lehn J. M. , Bournediene N. , *J. Am. Chem. Soc.* , 119, 10956 (1997)
8. Hasenknopf B. , Lehn J. M. , Bournediene N. , Leize E. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , 37, 3 (1998)
9. Fujita M. , *Acc. Chem. Res.* , 32, 53 (1999)
10. Fujita M. , *Chem. Soc. Rev.* , 27, 417 (1998)
11. Fujita M. , Ogura K. , *Coord. Chem. Rev.* , 148, 249 (1996)
12. Stang P. J. , Olenyuk B. , *Acc. Chem. Res.* , 30, 502 (1997)
13. Stang P. J. , Olenyuk B. , Lieniger S. , *Chem. Rev.* , 100, 853 (2000)
14. Hideo N. , Zoi L. , *Nature* , 404, 625 (2000)
15. Ilhan F. , Gray M. , Rotello V. M. , *Macromolecules* , 34, 2597 (2001)
16. Douglas P. , Fraser S. J. , *Angew. Chem. Int. Ed.* , 35, 1155 (1996)
17. Beatty A. M. , *Cryst. Eng. Comm.* , 51, 1 (2001)
18. Travis J. Sill, Horst A. von Recum, *Biomaterials*, 29, 1989 (2008)
19. 陳奇毅, UV Curable PU樹脂於不同波長之反應性探討, 碩士論文, 國立臺北科技大學有機高分子研究所 (2002)

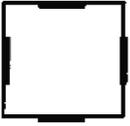
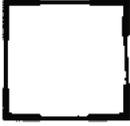
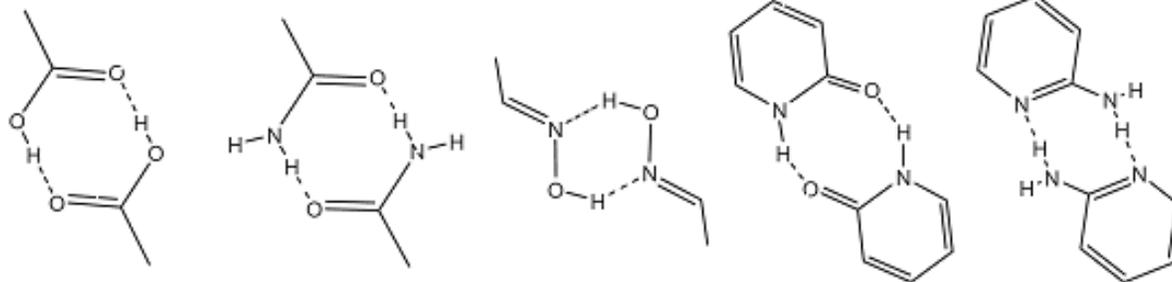
| Ditopic Subunit Ditopic Subunit |  60° |  90° |  109.5° |  120° |  180° |
|---|--|--|---|---|---|
|  60° | | | |  |  |
|  90° | |  | | |  |
|  109.5° | | | | |  |
|  120° |  | | |  |  |
|  180° |  |  |  |  | |

圖2-1 特定的配位基與金屬可置換配位基的夾角

homomeric



heteromeric

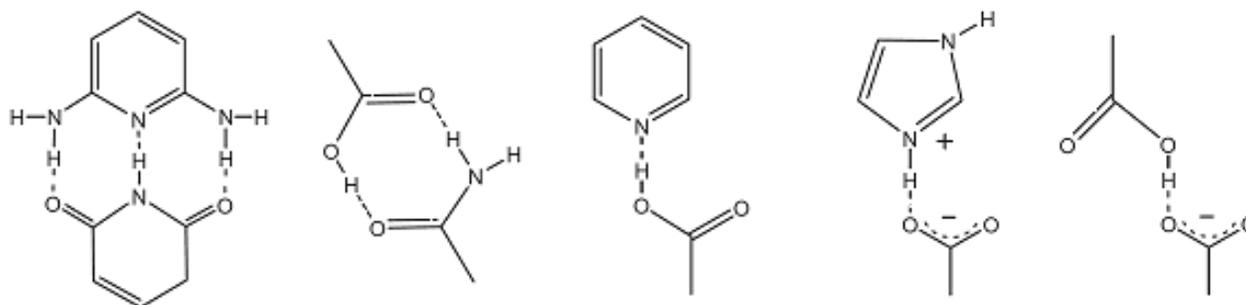


圖2-2 超分子中可能的分子間氫鍵種類

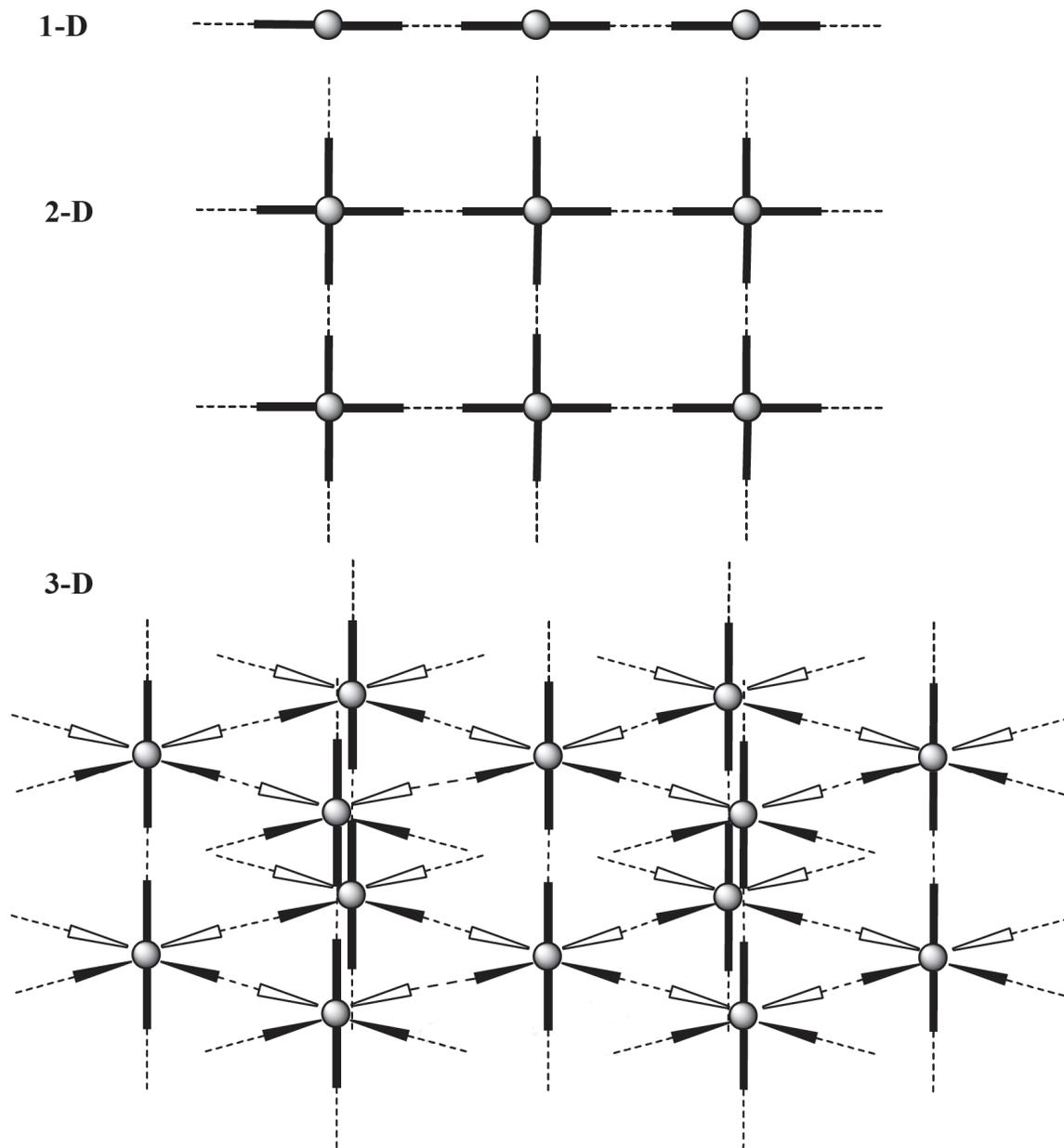


圖2-3 超分子之間藉由氫鍵自組裝成的幾何結構示意圖

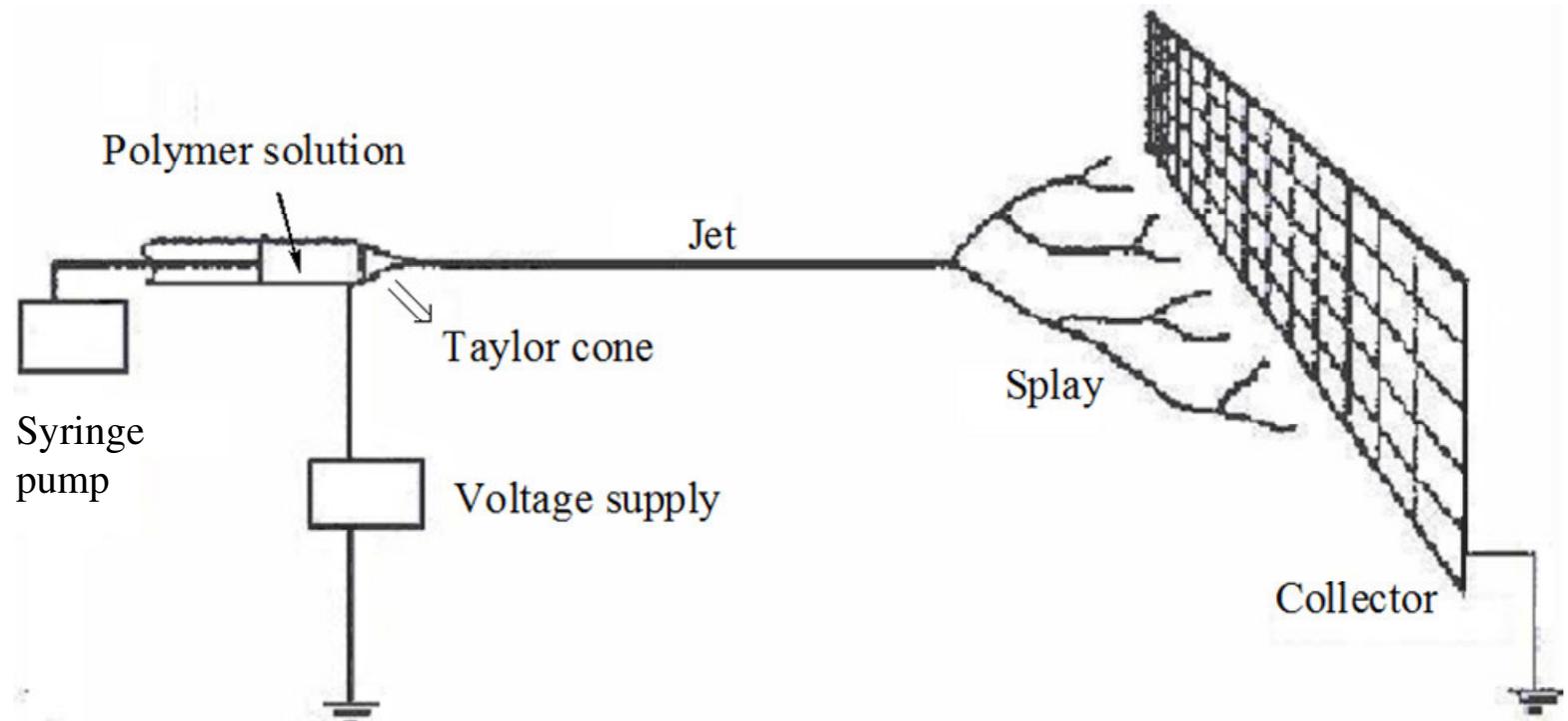


圖2-4 電紡過程示意圖

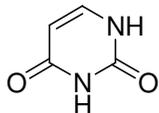
第三章 實驗

3-1 實驗藥品

1. 尿嘧啶 (Uracil)

來源: Alfa Aesar

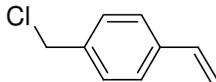
化學結構:



2. 對氯甲基苯乙烯 (4-vinylbenzyl chloride, VBC)

來源: SIGMA-ALDRICH

化學結構:



3. 氫氧化鉀 (Potassium hydroxide)

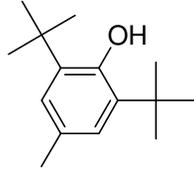
來源: SIGMA-ALDRICH

化學結構: KOH

4. 抗氧劑264 (2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol)

來源: ACROS ORGANICS

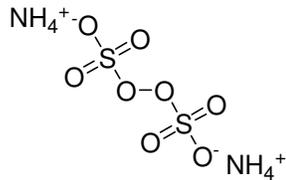
化學結構:



5. 過硫酸銨 (Ammonium persulfate, APS)

來源: SHOWA

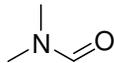
化學結構:



6. 二甲基甲醯胺 (N,N-dimethylformamide, DMF)

來源: TEDIA

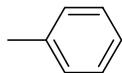
化學結構:



7. 甲苯 (Toluene)

來源: TEDIA

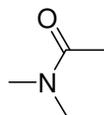
化學結構:



8. 二甲基乙醯胺 (N,N-dimethylacetamide, DMAc)

來源: TEDIA

化學結構:



9. 氯化氫 (Hydrochloride acid)

來源: Curtin Matheson Scientific

化學結構: HCl

10. 甲醇 (Methanol)

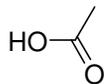
來源: SIGMA-ALDRICH

化學結構: CH₃OH

11. 醋酸 (Acetic Acid)

來源: TEDIA

化學結構:



3-2 合成與纖維置備

3-2.1 合成苯乙烯尿嘧啶(1-(4-vinylbenzyl) uracil ,VBU)

將尿嘧啶(Uracil)加入含有氫氧化鉀(KOH)之水溶液中攪拌，使之溶解後將水抽乾得到離子化的尿嘧啶，此時加入二甲基甲醯胺(DMF)溶劑和對氯甲基苯乙烯(VBC)，同時加入少量的抑制劑，加熱至70度進行取代反應，反應40小時後將溶劑二甲基甲醯胺減壓蒸餾移除，移除後再加入甲苯並加熱至沸騰，最後趁熱過濾，冷卻後苯乙烯尿嘧啶(VBU)即可在甲苯中直接再結晶，過濾秤重計算後其產率為65%。

3-2.2 聚苯乙烯尿嘧啶(Poly 1-(4-vinylbenzyl) uracil ,PVBU)的聚合反應

將苯乙烯尿嘧啶(VBU)單體2g與氫氧化鉀0.64g加到250ml的三頸瓶中，加入去離子水110ml，使用機械攪拌裝置，加熱至50°C且通入氬氣(Ar)攪拌1小時，然後加熱至70°C，此時再將起始劑過硫酸銨(APS)0.02g溶於5ml去離子水中，隨後注入至三頸瓶中開始反應，反應開始時攪拌轉速為每分鐘中450轉，反應46小時後，冷卻至室溫，滴入濃度1M的氯化氫(HCl)，再將溶液於抽氣過濾下得到固體，並使用大量清水沖洗，之後再用甲醇過濾掉單體得到聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)，再於真空烘箱除去殘留溶劑後取出秤重，其轉化率為84%。

3-2.3 電紡法置備聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)奈米纖維

取不同量的聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)溶於二甲基乙醯胺(DMAc)中並加入2wt %的醋酸，加入磁石攪拌至溶解，調配出不同濃度的溶液(2.5、5、

7.5、10、20wt %)，再將溶液置入到針管中，此時通入電場(40KV)並設定好注射幫浦進料流速(50 μ l/min)，以及調整針頭至收集器距離(15cm)，即可開始電紡，之後從收集器上取得聚苯乙烯尿嘧啶的纖維，再將收集好的纖維放入真空烘箱除去殘留的溶劑。

3-2.4 聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)膜的置備

將聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)溶於二甲基乙醯胺(DMAc)溶劑中，溶解後用滴管取出滴在玻璃片上均勻分散，然後放入70 $^{\circ}$ C的循環烘箱中成膜5到8小時至溶劑揮發乾，再將玻璃放入50 $^{\circ}$ C的真空烘箱除去殘留的溶劑，則可完成聚苯乙烯尿嘧啶膜的置備。

3-2.5 交聯與未交聯的聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)纖維浸入二甲基乙醯胺溶劑的樣品置備

首先將聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)纖維固定於載玻片上，再將載玻片浸入裝有二甲基乙醯胺的燒杯中，靜置10分鐘，之後取出放入裝有丙酮溶劑的燒杯裡，一段時間後再換入新的丙酮溶劑，利用丙酮來帶走原先的二甲基乙醯胺溶劑，再將載玻片放入真空烘箱除去丙酮，同樣的，將紫外光照射1小時的聚苯乙烯尿嘧啶纖維固定於載玻片上，重複上述步驟，去除溶劑後，則可得到置備好的樣品。

3-2.6 交聯與未交聯的聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)纖維浸入去離子水的樣品置備

將紫外光交聯1小時與未照紫外光的聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)纖維分別固定在載玻片上，再放入裝有去離子水的燒杯中24小時，之後分別將載

玻片取出，為了避免破壞纖維的結構，我們使用拭鏡紙慢慢將固定在載玻片上纖維表面的水拭乾，則可完成樣品置備。



3-3 實驗設備

1. 高解析度場發射掃瞄式電子顯微鏡

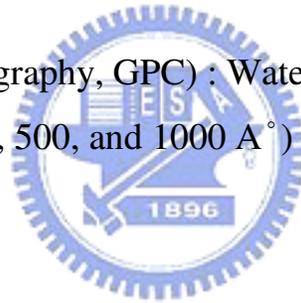
(High-Resolution Scanning Electron Microscope, SEM) : Hitachi S-4200, 工
研院材化所

2. 微分掃描熱卡計

(Differential Scanning Calorimeter, DSC) : Du Pont TA Instrument
DSC-2010

3. 凝膠滲透層析儀

(Gel Permeation Chromatography, GPC) : Waters 410 GPC system;
Ultrastyrigel columns (100, 500, and 1000 Å²) connected in series



4. 圓錐-平板式黏度計

(Cone-and-plate viscometer) : Brookfield 微電腦數字型黏度計
RVDV-II+PRO, 工研院紡織所

5. 核磁共振光譜儀

(Nuclear Magnetic Resonance, NMR) : Varian 300 MHz

6. 紫外光交聯機

(Ultraviolet Crosslinkers) : UVP CL-1000

7. 紫外光-可見光光譜儀

(UV-Visible spectrometer) : HP-8453

8. 傅立葉拉曼光譜儀

(Fourier Transform Raman spectrometer) : Andor Technology, iDus
DV420a-OE

9. 原子力顯微鏡

(Atomic force microscope, AFM) : Veeco-Digital Instruments, Santa
Barbara CA, Multi Mode Atomic Force Microscope ,工研院紡織所



3-4 實驗儀器測試方法

3-4.1 高解析度場發射掃描式電子顯微鏡 (High-Resolution Scanning Electron Microscope, SEM)

掃描式電子顯微鏡的主要構造主要分為電子槍系統、電磁透鏡組與掃描線圈等。主要是利用電子束經過不同電磁透鏡聚焦、入射掃描試片，同時偵測二次電子，在試片表面上做二度空間的掃描，得到影像。因入射電子的物質波長較可見光波長短，所以可以得到較佳的解析度及較高的放大倍率，也可以清晰地得到具景深的表面形態影像。近來為了提升SEM的解析度與訊號強度，更發展場發射(field emission)電子槍來做為FE-SEM的電子源，所謂的場發射即利用高電場使電子穿隧脫離燈絲表面的方法。其產生的電子束，因能量分佈小，易於聚焦，因此照射在試片的區域非常的小，約幾奈米，影像解析度可大幅提高。

本研究採用Hitachi S-4200機型。測定前將乾燥樣品固定在試片座上，然後在真空下以離子蒸鍍機蒸鍍一層厚約 $\sim 100 \text{ \AA}$ 的金屬(Au/Pd)，使試片具有足夠導電度，最後將試片座送入SEM中，以5 kV和15 kV的操作電壓進行樣品表面的微結構觀察分析。

3-4.2 微分掃描熱卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

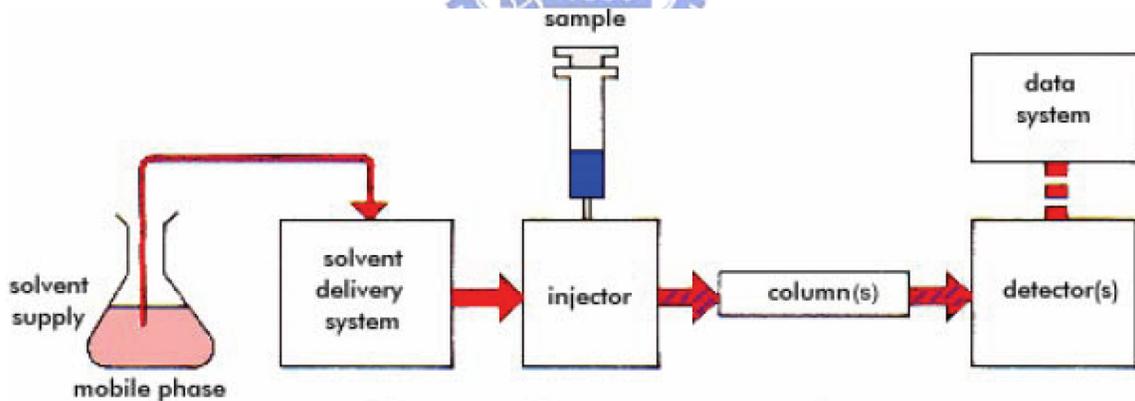
微分掃描熱卡計是測量樣品與標準品之熱流差異，並以待測樣品之溫度作為函數。當樣品吸熱或放熱時，相對於標準物會有熱焓(ΔH)與轉折變化，此熱焓變化為尖峰，通常尖峰表示結晶(T_c)與(T_m)，而轉折吸熱現象則代表玻璃轉移溫度(T_g)。

本實驗使用TA instrument DSC-Q20機型。首先取4~6毫克之樣品放

入鋁盤中，再利用壓盤機密封。在氮氣流量為50 mL/min下，以10°C/min的升溫速率，從室溫升至200°C，再冷卻回40°C，然後進行第二次掃描，以相同之升溫速率從40°C升溫至250°C，並且紀錄熱焓變化與溫度之關係，以比熱容(Specific heat capacity)轉換曲線的中點作為玻璃轉移溫度(Tg)。

3-4.3 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

當樣品溶解於溶劑(移動相)，以高壓進入管柱而滲透經過固定相，分子流過之速度會因分子量不同而有所差別，分子量較大之樣品分子不易受到固定基材中孔動的影響而保持其流速，而分子量較小的樣品分子則會不斷陷入基材的孔洞之，而減緩其流速，使得分子量不同之樣品分子能夠先後流出管柱。配合使用分子量精準之標準品，凝膠滲透層析儀可提供準確的樣品分子量，在聚合物材料的鑑定上扮演著重要的角色。



凝膠滲透層析儀(GPC)操作流程圖

本實驗使用二甲基甲醯胺(DMF)為GPC之沖提液，流速為1mL/min，採用polystyrene(PS)為標準品。

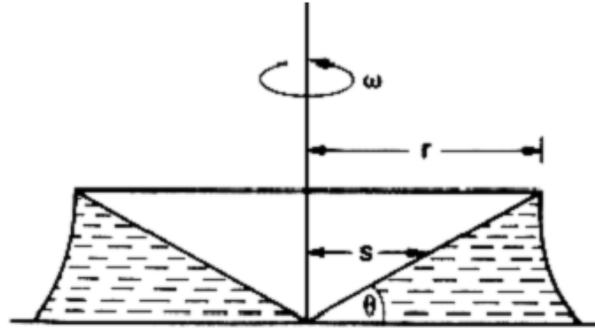
3-4.4 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

核磁共振光譜儀原理是在4~600MHz 之無線電波區的電磁幅射的吸收量測，如果與紫外光、可見光及紅外線吸收相比，則NMR是原子核涉及吸收過程；此外，為了使原子核能達到吸收的態，有必要將分析物放置於強磁場之下。核磁共振光譜儀乃基於某些特定原子核具有自旋角動量造成的磁矩 (magnetic moment)，當我們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者能量較低，反之磁矩與外加磁場反向則對應能量較高，吸收特定頻率的無線電波會造成原子核能階的躍遷，此特定頻率正比於此於能階的能量差 (ΔE)，當無線電波頻率恰為能量差時，則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，因為所有的有機物都有含有氫原子，所以利用各種環境不同的氫核在磁場中的共振以致分析分子的結構及比例。

本實驗以四甲基矽烷(Tetramethylsilane, TMS) $\delta=0$ 為內標準(internal standard)。偶合常數(Coupling Constant)以 J 表示，單位為Hz，分裂方式(Splitting Pattern)定義為：s，單峰(singlet)；d，雙重峰(doublet)

3-4.5 圓錐-平板式黏度計 (Cone-and-plate viscometer)

適用液體黏度之量測，又名維森堡流變儀 (Weissenberg Rheometer)，或簡稱錐板式黏度計；充填液體於平板與圓錐之間 (平板與圓錐間呈 $2\sim 3^\circ$ 之夾角)，可以提供各類應力變化條件，專門用於量測高黏度液體與非牛頓流體之黏彈性行為。



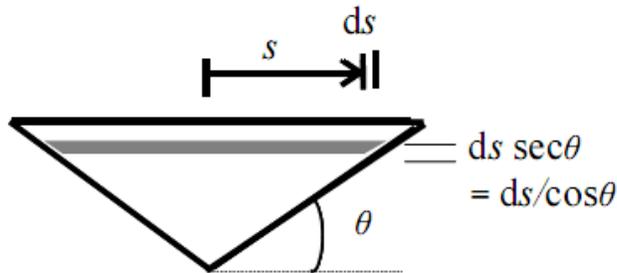
首先量測轉動力矩 G ，再推算剪應力 τ 與流體黏度 μ 。圓錐以角速 ω 旋轉，頂部之半徑為 r ，該處之轉速為 ωr ，在圓錐半徑為 s 處 ($s < r$)，其轉速為 ωs ，其與下方靜止平板之夾角為 θ 。

旋轉圓錐與靜止平板間的剪應變率 $\dot{\gamma}$ 為 $\frac{\omega s - 0}{z} = \frac{\omega s}{s \tan \theta}$ ，其中從圓錐半徑

s 處至底部之高度為 $z = s \tan \theta$ ，所以 $\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\tan \theta}$ ，而剪應力 $\tau_{r\theta}$ 等於 $\frac{\mu \omega}{\tan \theta}$ 。

力等於剪應力乘以面積，而圓錐在半徑為 s 處之微分面積 dA 為

$2\pi s \cdot ds \cdot \sec \theta = 2\pi s \cdot ds / \cos \theta$ ，則 $dF = \tau_{r\theta} \cdot dA = \frac{\mu \omega 2\pi s (ds)}{\theta \cos \theta}$



力矩 = 力乘以力臂，對於在圓錐半徑為 s 處的微分力矩

$dG = s \cdot dF = \frac{\mu \omega 2\pi s^2}{\tan \theta \cos \theta} ds = \frac{2\pi \mu \omega s^2}{\sin \theta} ds$ ，而若對整個圓錐側面加以積分，則

為： $G = \int_0^r \frac{2\pi \mu \omega s^2}{\sin \theta} ds = \frac{2\pi \mu \omega}{\sin \theta} \int_0^r s^2 ds = \frac{2\pi \mu \omega r^3}{\sin \theta 3} = \mu \frac{2\pi r^3 \omega}{3 \sin \theta}$ 在 θ 很小時（一般指

$< 10^\circ$ ）， $\sin \theta \sim \theta$ ，而 $\dot{\gamma}$ 亦可表為 $\frac{\omega}{\theta}$ 。

黏度單位換算: CGS 制: $1 \text{ Poise(P)} = 100 \text{ cP}$

$1 \text{ centiPoise(cP)} = 0.01 \text{ P}$

SI 公制: Pascal second(Pa.s)

換算參數: $1 \text{ P} = 100 \text{ cP} = 0.1 \text{ Pa.s}$

$1 \text{ Pa.s} = 1000 \text{ mPa.s} = 10 \text{ P}$

$1 \text{ cP} = 0.001 \text{ Pa.s} = 1 \text{ mPa.s}$

$1 \text{ Pa.s} = 1000 \text{ cP}$

本實驗使用的黏度計如下圖所示，將配置好的溶液倒入容器內，此容器接上恆溫槽，固定 25°C 下，於不同轉速下量測其力矩及黏度，最後再使用標準液乙二醇的黏度來修正儀器誤差。



黏度計



樣品容器



恆溫槽

3-4.6 紫外光-可見光光譜儀 (UV-Vis spectrometer)

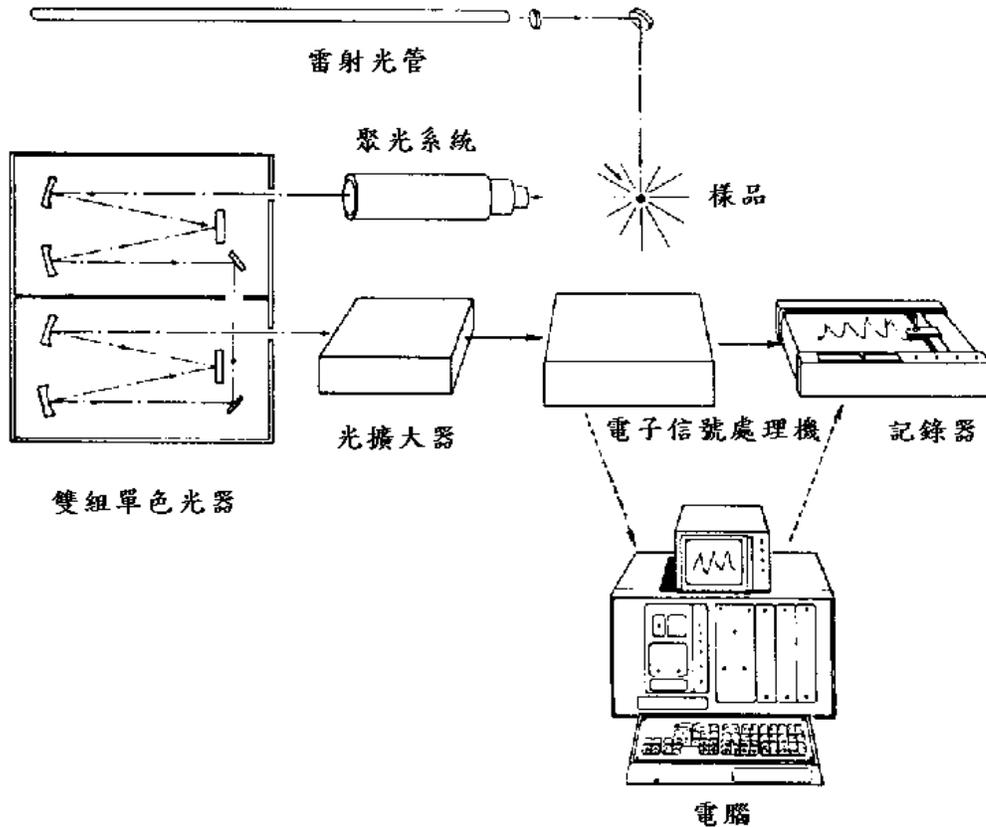
UV-Vis之原理，乃是利用可見光及紫外光之燈管(Lamp)做為光源，通過濾光鏡調整色調後，經聚焦後通過單色光分光稜鏡，再經過狹縫選擇波長，使成單一且特定波長之光線，而後射入樣品管中，透過光電管將射入光線之光能轉換為電器訊號，藉由樣本及空白樣本間所吸收之光能量差，與標準液之能量吸收值相比較，便可律定樣本中之待測物濃度。

本實驗將PVBU於二甲基乙醯胺中，在利用旋轉塗佈方式(Spin coating)

均勻塗佈至石英玻璃片上來量測，量測範圍為200到800nm。

3-4.7 傅立葉拉曼光譜儀 (Fourier Transform Raman spectrometer)

雷射拉曼光譜儀由以下單元組成：光源、樣品室、單色光器、光擴大器與電子信號處理機，其示意圖如下：

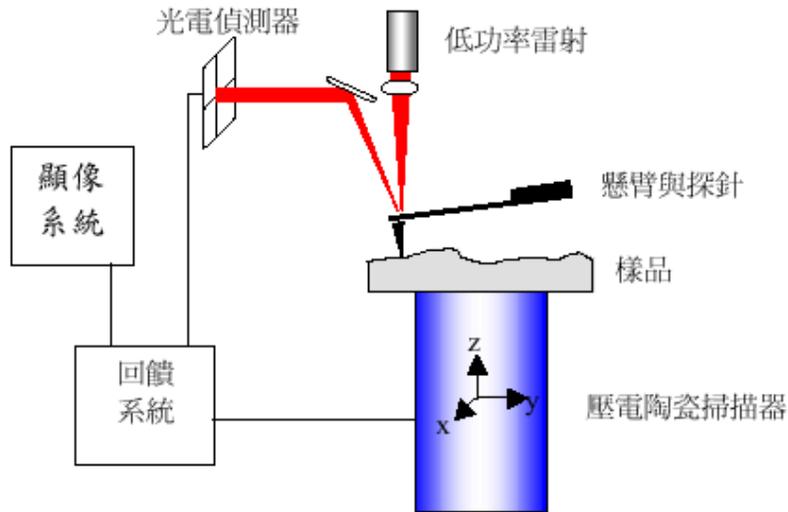


首先入射光照射到待測物，造成光向四面八方散射，這些散射光包含瑞來散射光與拉曼散射光，而瑞來散射光較強。接著一個聚光系統裝置在與入射光成某一角度的位置，以便收集散射光，所收集的散射光被聚光於雙組單色光器的狹縫上。有時候入射光高於拉曼散射光達 10^9 倍之多。所以為了解析出弱的拉曼光譜，需用高效率的光譜儀。在雙組單色光器中，光先後被第一組及第二組的單色光器所分散。光線通過出口的狹縫後聚集至光擴大器管內，然後再將光轉換成電子信號。

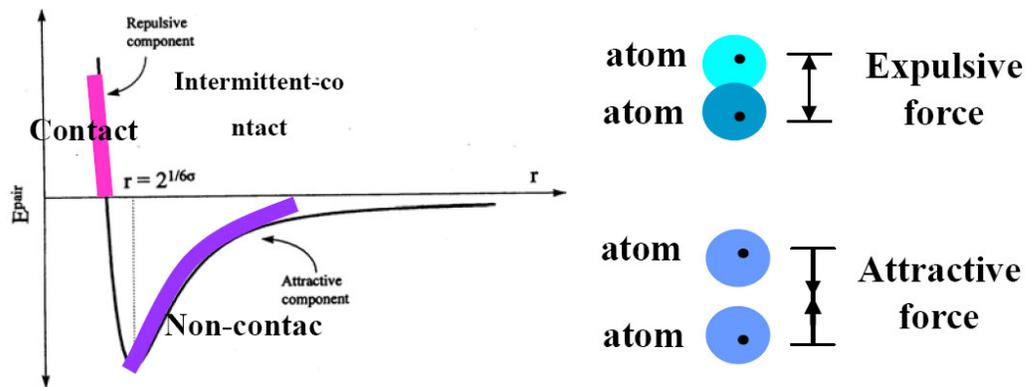
本實驗使用光源波長為531.47 nm，強度為14 mw。

3-4.8 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM)

可由原子力顯微鏡的簡單示意圖來了解



利用原子之間的凡得瓦力 (Van Der Waals Force) 作用與探針和表面的外層電子之間的庫倫排斥力來呈現樣品的表面特性。假設兩個原子中，一個是在懸桿 (cantilever) 的探針尖端，另一個是在樣本的表面，它們之間的作用力會隨距離的改變來變化，其作用力與距離的關係如下圖所示：



當原子與原子很接近時，彼此電子雲斥力的作用大於原子核與電子雲之

間的吸引力作用，所以整個淨力表現為斥力的作用，反之若兩原子分開有一定距離時，其電子雲斥力的作用小於彼此原子核與電子雲之間的吸引力作用，故整個淨力表現為引力的作用。若以能量的角度來看，這種原子與原子之間的距離與彼此之間能量的大小也可從Lennard-Jones的公式中到另一種印證。

$$E^{pair}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

where σ : the diameter of atoms r : the distance of atoms

從公式中知道，當 r 降低到某一程度時其能量為+E，也代表了在空間中兩個原子是相當接近且能量為正值，若假設 r 增加到某一程度時，其能量就會為-E 同時也說明了空間中兩個原子之距離相當遠的且能量為負值。不管從空間上去看兩個原子之間的距離與其所導致的吸引力和斥力或是從當中能量的關係來看，原子力式顯微鏡就是利用原子之間那微妙的關係來把原子樣子給呈現出來。

本實驗使用的原子力顯微鏡裝置如下圖，採用接觸式(contact mode)較能夠得到原子尺度的解析度。



第四章 結果與討論

4-1 VBU單體與PVBU高分子之合成及分析

4-1.1 VBU合成討論:

VBU單體是利用對氯甲基苯乙烯(VBC)中Cl與離子化尿嘧啶中鉀離子行取代反應而得，反應過程中，因反應性與立體障礙關係大多為1號位置取代，少部份也會在3號位置產生取代(圖4-1)，但此部份會溶於甲苯，所以最後可在甲苯中再結晶得到的單取代的VBU[1-3]。

VBU之微分掃描熱卡計(DSC)分析:

由圖4-2，可得單一陡斜的溶點(195.7 °C)，可檢驗合成出VBU的純度。

VBU之核磁共振(NMR)氫譜鑑定:

圖4-3為VBU溶於 d_6 -DMSO中NMR氫譜圖(25 °C, TMS): δ =11.32 (br, 1H; NH), 7.74 (d, J=7.8 Hz, 1H; CH), 7.45 (d, J=7.8 Hz, 1H; ArCH), 7.25 (d, J=7.3 Hz, 1H; ArCH), 6.7 (dd, J_1 =11 Hz, J_2 =10.8 Hz, 1H; CH), 5.81 (d, J=17.6 Hz, 1H; CH), 5.58 (d, J=7.7 Hz, 1H; CH), 5.25 (d, J=11 Hz, 1H; CH), 4.84(s, 2H; CH₂) ppm; 由NMR氫譜鑑定可確定VBU之結構[1,2]。

4-1.2 PVBU聚合討論:

相較以往利用原子轉移活性聚合的方式在有機溶劑中聚合出PVBU，且分子量無法突顯出來[4]，因此，本篇利用類似乳化聚合的方法，先將VBU單體加入氫氧化鉀，使鉀離子置換3號位置氮上的氫，令原本不溶

水的VBU單體可微溶於水中，再加入水性起始劑以及使用機械攪拌，可在水溶液中聚合出高分子量PVBU。

PVBU之核磁共振 (NMR) 氫譜鑑定:

圖4-4為PVBU溶於 d_6 -DMSO中NMR氫譜圖 (25⁰C, TMS): δ = 11.31 (br, 1H; NH), 7.60 (br; CH), 6.97 (br; ArCH), 6.45 (br; ArCH), 5.56 (br; CH), 4.76 (br; CH₂), 2.0–0.8 (br; CH₂ and CH) ppm; 由NMR氫譜鑑定可確定PVBU結構[5]。

PVBU之凝膠滲透層析儀(GPC)分析:

由圖4-5，經計算後PVBU重量平均分子量(M_w)為665,864，數量平均分子量(M_n)為250,550，PDI(M_w/M_n)值2.6576，藉由核磁共振氫譜鑑定及凝膠滲透層析儀分析，可確定聚合出具有高分子量之PVBU。

PVBU之微分掃描熱卡計(DSC)分析:

由圖4-6，可得到本實驗所聚合出的高分子量(M_n=250,550)PVBU的玻璃轉化溫度(T_g)為189⁰C，以及利用原子轉移活性聚合得到較低分子量(M_n=5578)的PVBU玻璃轉化溫度為141⁰C，玻璃轉化溫度提升將近48⁰C，有如此大的改變可明顯的看見分子量效應對玻璃轉化溫度的影響，由此分析可再次驗證高分子量的PVBU，其熱性質也有大幅提升。

4-2 利用電紡法置備PVBU奈米纖維

PVBU纖維之SEM圖探討:

本實驗分別配置了PVBU濃度為20、10、7.5、5和2.5 wt%於二甲基乙醯胺溶劑中，在20wt%濃度下(圖4-7)，可看到PVBU纖維的形狀，整體來說，纖維形狀大都一致，且無珠狀小球(Beads)的產生，而PVBU纖維平均直徑大約在1000 nm，但仍然可發現部分的纖維堆疊或是合併在一起，此現象的原因可能是裸露在纖維外的尿嘧啶官能基彼此間有很強的氫鍵作用力[6]，因而造成纖維和纖維間會合併在一起；在10wt%濃度下(圖4-8)，可看到纖維的情況跟20wt%相似，但可發現纖維的直徑明顯小了很多，而纖維平均直徑大約是在480 nm；在7.5wt %濃度下(圖4-9)，可看到更細的纖維，平均纖維直徑大約在120 nm，但是有珠狀的小球(Beads)產生在纖維當中，這是因為在7.5wt %濃度下黏度較低[7,8,9]，而在電紡中黏度影響纖維的黏彈力(viscoelastic force)，所以纖維在形成過程中，由於黏度低造成黏彈力不足無法抵抗電場作用力而斷裂縮回形成珠狀小球[10,11]，造成不完整的纖維形狀；在5wt%濃度(圖4-10)，濃度更低情況下，珠狀小球的產生更加明顯，而此部份纖維平均直徑為90 nm；在本實驗電紡條件情況下，2.5wt %由於濃度太低，在電紡過程無法有效噴出纖維。將濃度對纖維直徑做圖(圖4-11)，可發現濃度愈低則有愈小的纖維直徑，而纖維直徑可從1000 nm縮小至100 nm，但是當濃度低於7.5wt%時，則會造成珠狀的纖維(Beaded fiber)的形成。

表4-1為不同濃度的PVBU在25°C下利用黏度計所測得的黏度，可發現濃度對黏度有直接影響的關係，濃度愈高其黏度愈高[12,13]，所電紡出

的纖維直徑就愈大，相反地濃度愈低其黏度愈低，所電紡出的纖維直徑就愈小[14-17]，而濃度低直徑小的纖維相對的擁有較大的比表面積，在應用上能夠有更高效率的使用；此外，黏度對於纖維的形狀也影響很大，如圖4-12，黏度愈低則電紡中產生珠狀小球(Bead)的纖維愈多，黏度愈高則產生的珠狀小球纖維愈少[18]，然而，珠狀小球纖維的產生會對整體纖維結構造成影響，在之後應用上可能會造成不必要的因素，因此在電紡過程中得避免不必要的珠狀小球纖維產生。整合濃度、黏度、纖維結構以及直徑大小等因素，10wt%濃度下電紡出的PVBU纖維型態最佳，因此，在之後紫外光交聯中即採用10wt%濃度電紡出的PVBU纖維來做分析。



4-3 紫外光交聯

由先前的文獻可知[19-22]，尿嘧啶經紫外光照射後會產生 $2\pi + 2\pi$ 環化加成反應，即在五號碳及六號碳位置的雙鍵打開與相鄰尿嘧啶同樣碳上的位置形成四環結構(cyclobutane ring)，利用此點特性，將PVBU照射254 nm的紫外光可形成交聯的網狀結構(圖4-13)，以提升纖維的機械性質。

首先為了要確定PVBU在254 nm波長的紫外光下，能夠吸收進行環化加成反應，因此我們先利用 PVBU膜於紫外光-可見光光譜(UV-Vis)分析(圖4-14)，可發現在269 nm 處為尿嘧啶吸收鋒，經過不同時間紫外光照射後，此吸收鋒會隨著照射時間增加而強度減弱，此可歸因於尿嘧啶在照射紫外光後，原本在269 nm位置因雙鍵打開就無吸收了[23,24]，隨著照射時間越長，交聯程度愈高[5]，照光到一小時後趨向於穩定值。

我們將PVBU膜與10wt%濃度電紡後的纖維均照射一小時的紫外光，然後由拉曼光譜來分析，圖4-15為PVBU膜於紫外光照射前後之拉曼光譜分析，由圖(a)可看到PVBU膜照射紫外光後有明顯的改變，在圖(b)中， 1614cm^{-1} 為芳香族碳碳雙鍵(C=C)的吸收峰[25]， 1602cm^{-1} 為尿嘧啶五號碳與六號碳的雙鍵吸收峰[24,26]， 1582cm^{-1} 為尿嘧啶上碳氮單鍵(C-N)的吸收峰[24,26]，可發現經紫外光交聯後的PVBU膜在 1602cm^{-1} 處的吸收峰完全消失，因為在照射紫外光後尿嘧啶五號碳與六號碳的雙鍵打開產生 $2\pi + 2\pi$ 環化加成反應，所以原先雙鍵位置的吸收峰會消失，同時原本在 1582cm^{-1} 碳氮單鍵的吸收峰，也因五號碳與六號碳的雙鍵打開減弱了共振強度，而在紫外光交聯後幾乎看不到吸收峰，由此可驗證

PVBU膜確實可在254 nm紫外光下產生交聯反應;圖4-16為PVBU纖維於紫外光照射前後之拉曼光譜分析，可發現與PVBU膜的光譜情況相同，PVBU纖維在紫外光照射後，在 1602 cm^{-1} 的吸收峰消失，且 1582 cm^{-1} 碳氮單鍵的吸收峰也幾乎看不到，其可歸因於尿嘧啶五號碳與六號碳的雙鍵因紫外光照射後打開形成四環的結構，造成原本吸收峰的減弱或消失，由此我們同樣可得知PVBU纖維同樣能進行自生光交聯的反應。



4-4 紫外光交聯之形態討論

圖4-17為10wt%濃度的PVBU纖維經紫外光交聯後的SEM圖，經254 nm波長紫外光照射一小時後可看到纖維的結構依舊完整，形狀並無產生很大的改變，纖維的直徑大小也與交聯前大致相同，顯示紫外光照射不會對PVBU纖維形態造成破壞，亦可維持交聯前的形態。

為了確定交聯的情況，我們針對交聯與未交聯纖維的溶解度進一步探討，首先將未交聯與交聯的PVBU纖維放入二甲基乙醯胺(DMAc)溶劑中，對PVBU而言，二甲基乙醯胺是良溶劑(good solvent)，可發現未交聯的PVBU纖維約在40分鐘後全部溶在其中，然而經紫外光交聯後的纖維則不會溶解，此為是否形成交聯結構重要的證據，為了觀察理想溶劑對纖維所造成的影響，因此，我們將PVBU未交聯的纖維浸入二甲基乙醯胺10分鐘後再藉由SEM觀察纖維的形態(圖4-18)，可發現大部分的纖維均受到溶劑的影響產生變形而造成嚴重的破壞，只剩下部份還保持纖維形狀。值得注意的是，我們將交聯的PVBU纖維浸入二甲基乙醯胺10分鐘後(圖4-19)，可觀察到纖維的形狀依舊完整並沒有受到溶劑影響而溶解或變形。從SEM的觀察，我們發現交聯與未交聯的纖維彼此差異很大，未交聯的纖維會受到溶劑的溶解而變形，但經紫外光交聯後的纖維則不受其影響，達到定型的目的，由此也可證明PVBU纖維確實可經由紫外光而產生交聯，且進一步達到纖維形態的固定，亦表示交聯後的纖維具有良好的尺寸安定性(Dimensional stability)，這將有助於未來材料上的應用。

進一步我們利用原子力顯微鏡(AFM)來比較交聯纖維和未交聯纖維浸水前後的微相結構與形態，來判斷是否達到穩定的狀態。圖4-20為PVBU纖維浸水前與浸水後之原子力顯微鏡分析，由圖(a)的3D圖以及圖(b)的平面圖可清楚看到浸水前纖維的形狀[27,28]，具有不同方向的纖維穿插在一起，且纖維分佈均勻，圖(c)為圖(b)中對角線所對應的高低圖，可看到在高度上起伏很平均，並無較大的落差，表示在各高度上偵測得到纖維，整體看起來較為緻密，圖(d)(e)(f)為PVBU浸水後之原子力顯微鏡分析，由3D圖(d)與平面圖(e)可發現纖維浸水後有明顯聚集的情形，四至五根纖維聚集在一起而聚集成一束，造成旁邊有較大空隙的產生，另外由高低圖(f)中，可看到高低分佈很不平均，落差起伏很大，且部分區域在此高度範圍中偵測不到纖維，由此我們推斷，未交聯的PVBU纖維在浸水後無法維持先前均勻的分佈，易造成聚集及空隙的產生，對整體纖維分散無法達到一個穩定的狀態。

圖4-21為紫外光交聯一小時的PVBU纖維浸水前與浸水後之原子力顯微鏡分析，由圖(a)的3D圖以及圖(b)的平面圖，同樣可清楚看到浸水前交聯纖維的形狀，而高低圖(c)整體上起伏相對平均，另外，將交聯纖維浸水後圖(d)(e)依然可看到纖維的形狀，並無明顯的聚集，而從高低圖(f)中，雖然起伏較為明顯，但整體還是可偵測的到纖維的分散，並不會產生大範圍的纖維聚集在一起，比較起未交聯的纖維在浸水前後的情況來看，交聯後的纖維在浸水前後能夠達到整體形態的固定，減少聚集的產生[29]，而此結果與上述SEM情況均能一致，因此，在之後的應用上，將PVBU纖維交聯後將能夠提供更好的尺寸安定性。

4-5 參考文獻

1. Cheng C. M. , Egbe M. I. , Grasshoff J. M. , Guarrera D. J. , Pai R. P. , Warner J. C. , Taylor L. D. , J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem, 33, 2515 (1995)
2. Grasshoff J. M. , Warner J. C. , Taylor L. D. , U.S. Patent, 5, 455, 349 (1995)
3. Sedlak M, Simunek P, Antonietti M, JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY Volume: 40 Issue: 4 Pages: 671 (2003)
4. CHIH-CHIA CHENG, CHIH-FENG HUANG, YING-CHIEH YEN, FENG-CHIH CHANG , Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 46, 6416 (2008)
5. Kei Saito, Laura R. Ingalls, Jun Lee and John C. Warner, Chem. Commun. ,Issue 24, 2503 (2007)
6. Kamlesh P. Nair, Victor Breedveld, and Marcus Weck, Macromolecules, 41, 3429 (2008)
7. Liu HQ. , Hsieh YL. , J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. , 40, 2119 (2002)
8. Lee KH. , Kim HY. , Bang HJ. , Jung YH. , Lee SG. , Polymer, 44, 4029 (2003)
9. Zuo WW. , Zhu MF. , Yang W. , Yu H. , Chen YM. , Zhang Y. , Polym. Eng. Sci., 45, 704 (2005)
10. McKee MG. , Wilkes GL. , Colby RH. , Long TE. , Macromolecules, 37, 1760 (2004)
11. Gupta P. , Elkins C. , Long TE. , Wilkes GL. , Polymer, 46, 4799 (2005)
12. Yong Liu, Jun Chen, Violeta Misoska, Gordon G. Wallace, Reactive & Functional Polymers, 67, 461(2007)

13. Christopher J. Buchko, Loui C. Chen, Yu Shen, David C. Martin, *Polymer*, 40, 7397 (1999)
14. Zheng-Ming Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology*, 63, 2223 (2003)
15. Lei Li, You-Lo Hsieh, *Polymer*, 46, 5133 (2005)
16. Won Keun Son, Ji Ho Youk, Taek Seung Lee, Won Ho Park, *Polymer*, 45, 2959 (2004)
17. Koski A. , Yim K. , Shivkumar S. , *Materials Letters*, 58, 493 (2004)
18. Kenawy El-R. , Layman John M. , Watkins Jessica R. , Bowlin Gary L. , Matthews Jamil A. , Simpson David G. , et al. , *Biomaterials*, 24, 907 (2003)
19. Elad D. , Rosenthal I and Sasson S. , *J. Chem. Soc. (C)*, 2053 (1971)
20. Leonard N. J. and Cundall R. L. , *J. Am. Chem. Soc.* , 96, 5904 (1974)
21. McMordie R. A. S. , Altmann E. and Begley T. P. , *J. Am. Chem. Soc.* , 115, 10370 (1993)
22. Fenick D. J. , Carr H. S. ,and Falvey D. E. , *J. Org. Chem.* , 60, 624 (1995)
23. Masahide Tominaga, Katsuaki Konishi, and Takuzo Aida, *Chemistry Letters*, Issue 4, Pages 374 (2000)
24. Chun Li, Jianguo Huang, and Yingqiu Liang* *Langmuir*, Vol. 17, No. 7, 2228 (2001)
25. MANASH GHOSH, SUBHASIS CHAKRABARTI and T. N. MISRA *J. Phys Chem Sohds* Vol 57, No. 12, 1891 (1996)
26. C. Otto , T. J. J. van den Tweel, F. F. M. de Mul, J. Greve *J. Raman Spectrosc.* 17, 289 (1986)
27. Sedigheh Borhani, Seyed Abdolkarim Hosseini, Seyed Gholamreza Etemad, Jir'i Militky, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 108,

2994 (2008)

28. Bin Ding, Tasuku Ogawa, Jinho Kim, Kouji Fujimoto, Seimei Shiratori,
Thin Solid Films, 516, 2495 (2008)

29. C. Tang , S. Ye, H. Liu, Polymer, 48, 4482 (2007)



| Conc. of PVBU in DMAc (wt%) | Viscosity (cp) at 25 ⁰ C | Average fiber diameter (nm) |
|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 2.5 | 10.8 | ----- |
| 5.0 | 13.1 | 90 |
| 7.5 | 51.6 | 120 |
| 10 | 202.5 | 480 |
| 20 | 539.2 | 1000 |

表 4-1 PVBU 溶液濃度所對應的黏度及電紡後纖維的平均直徑

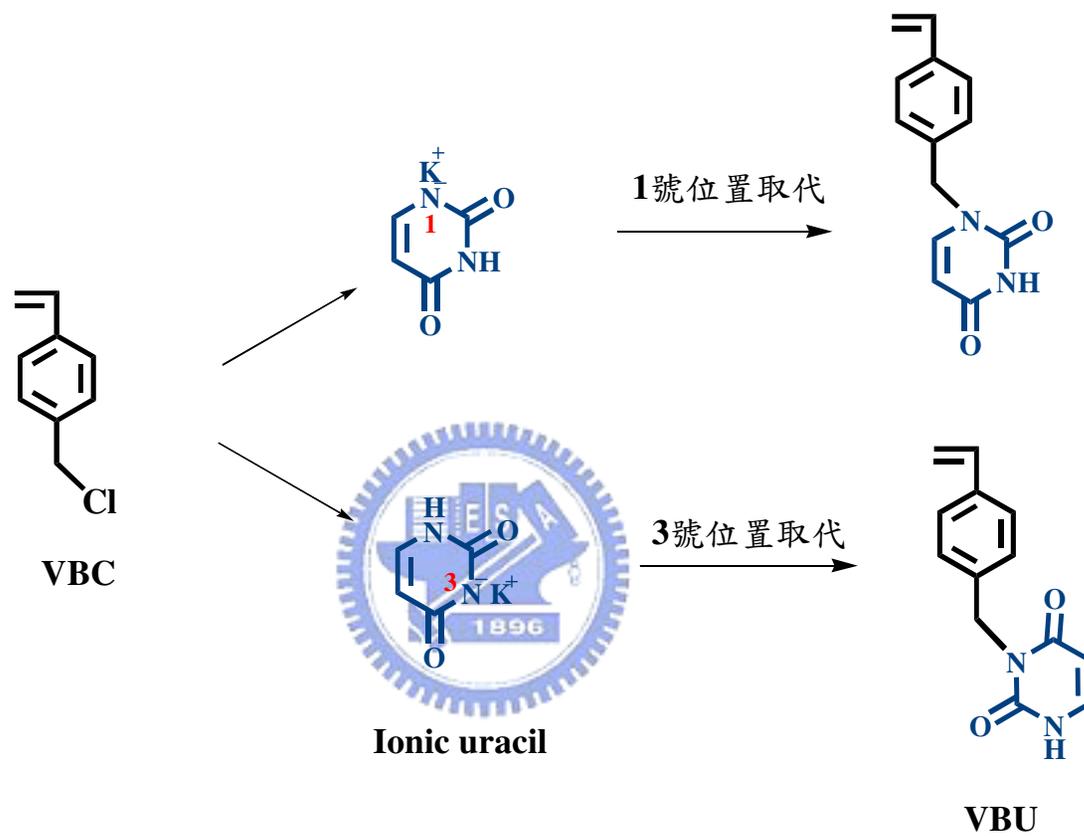


圖 4-1 1 號與 3 號位置取代的 VBU 示意圖

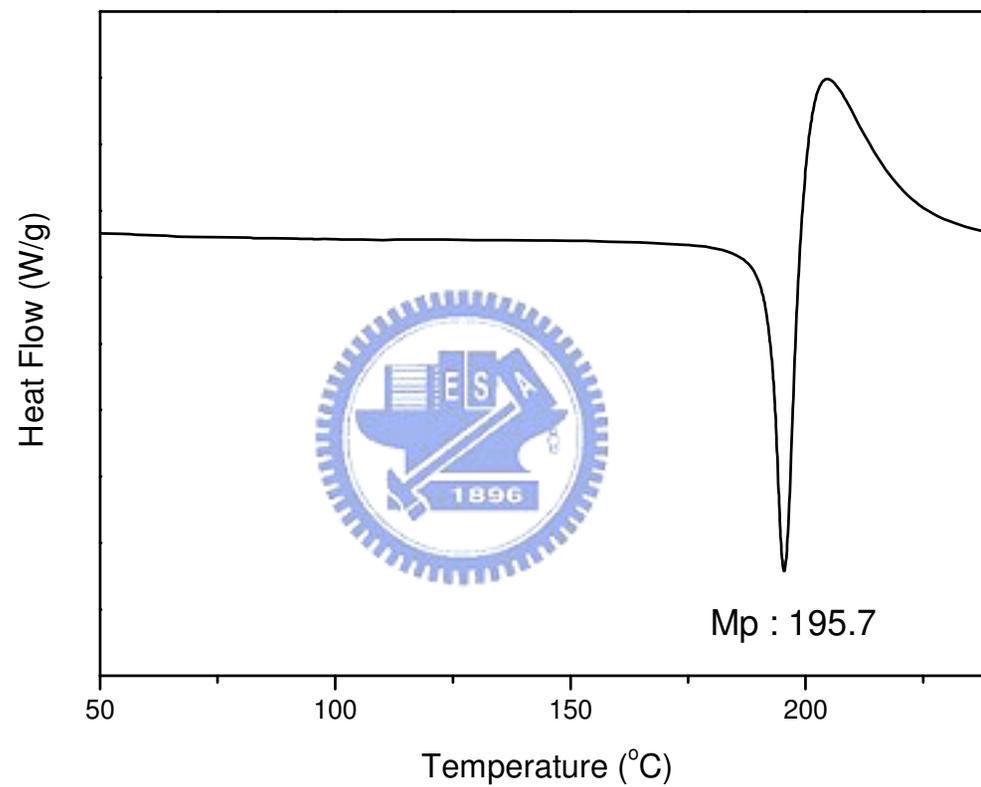


圖 4-2 VBU 之微分掃描熱卡計(DSC)分析

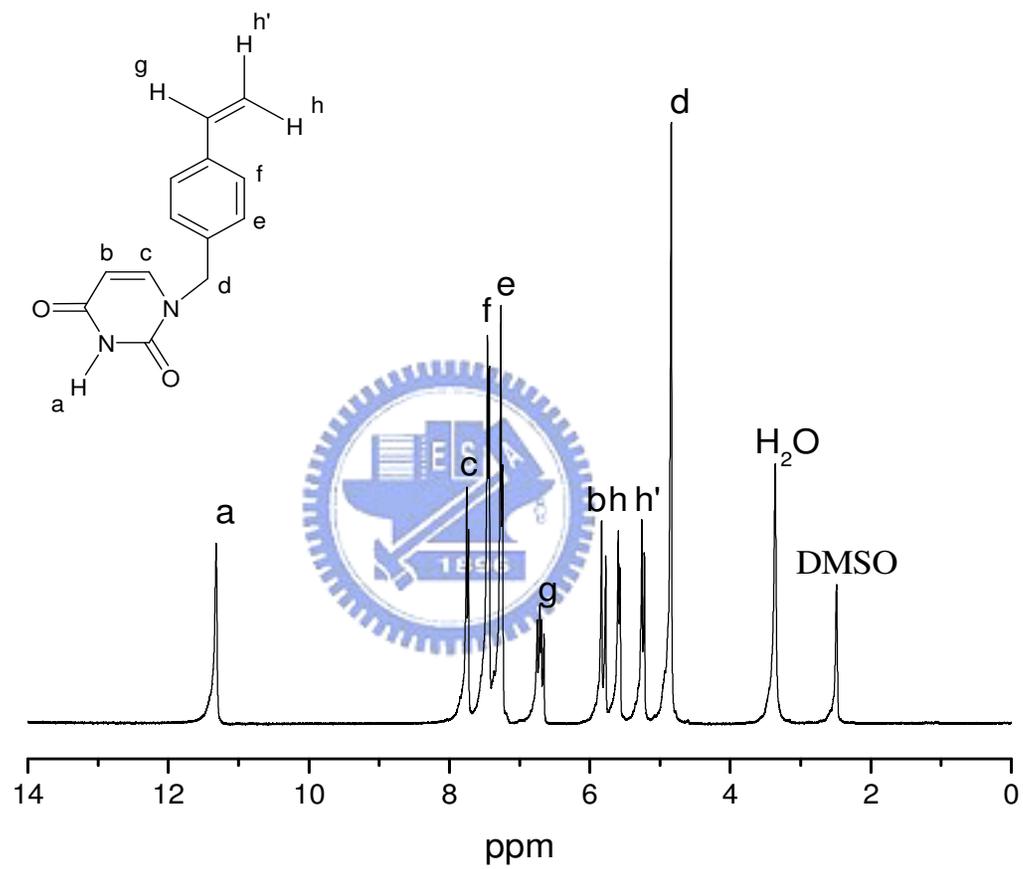


圖 4-3 VBU 之核磁共振(NMR)氫譜圖

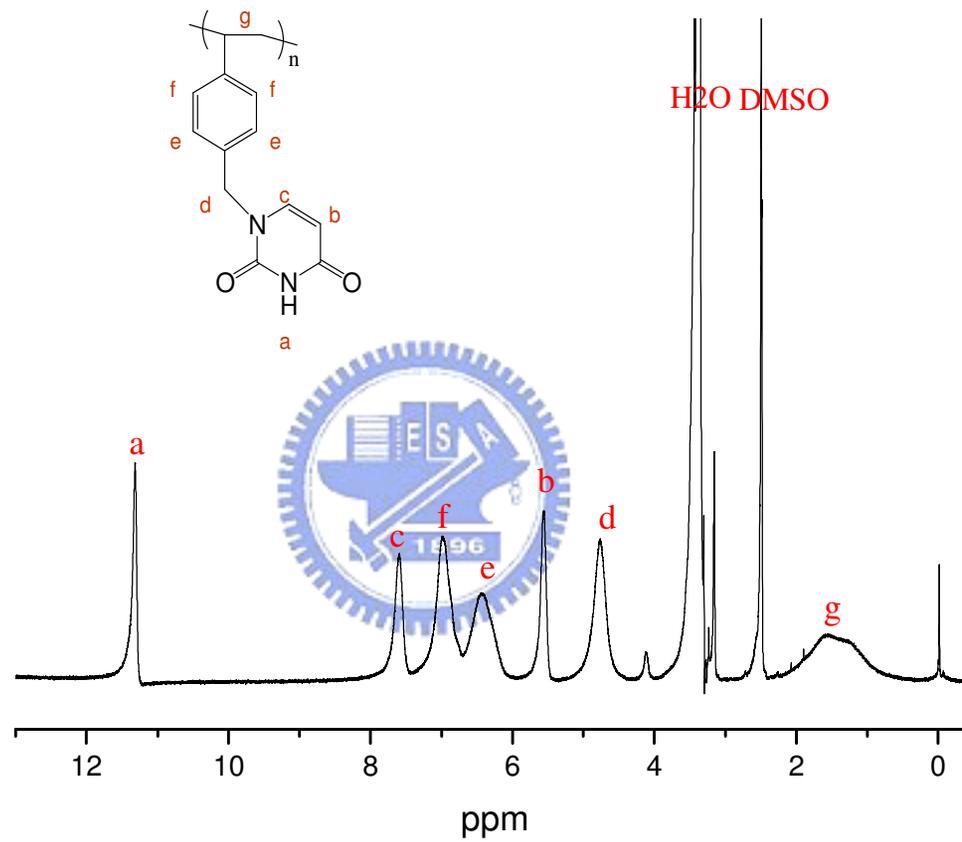


圖 4-4 PVBU 之核磁共振(NMR)氫譜圖

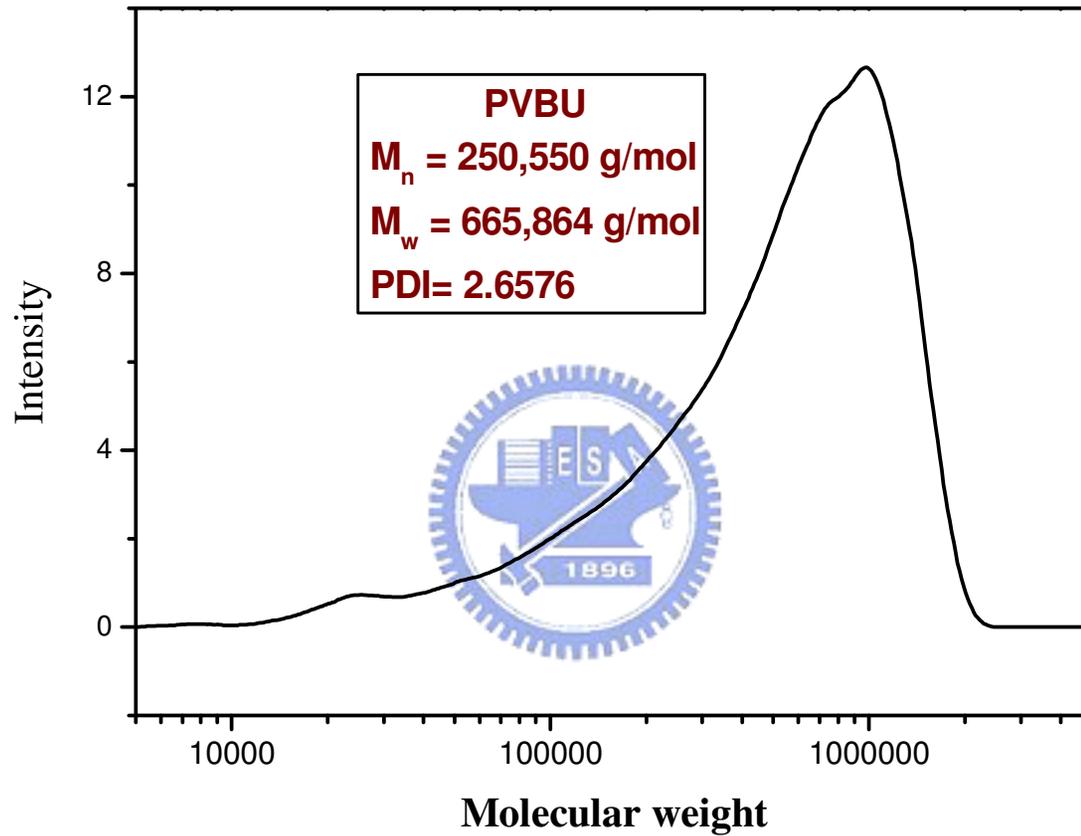


圖4-5 PVBU之凝膠滲透層析儀(GPC)分析

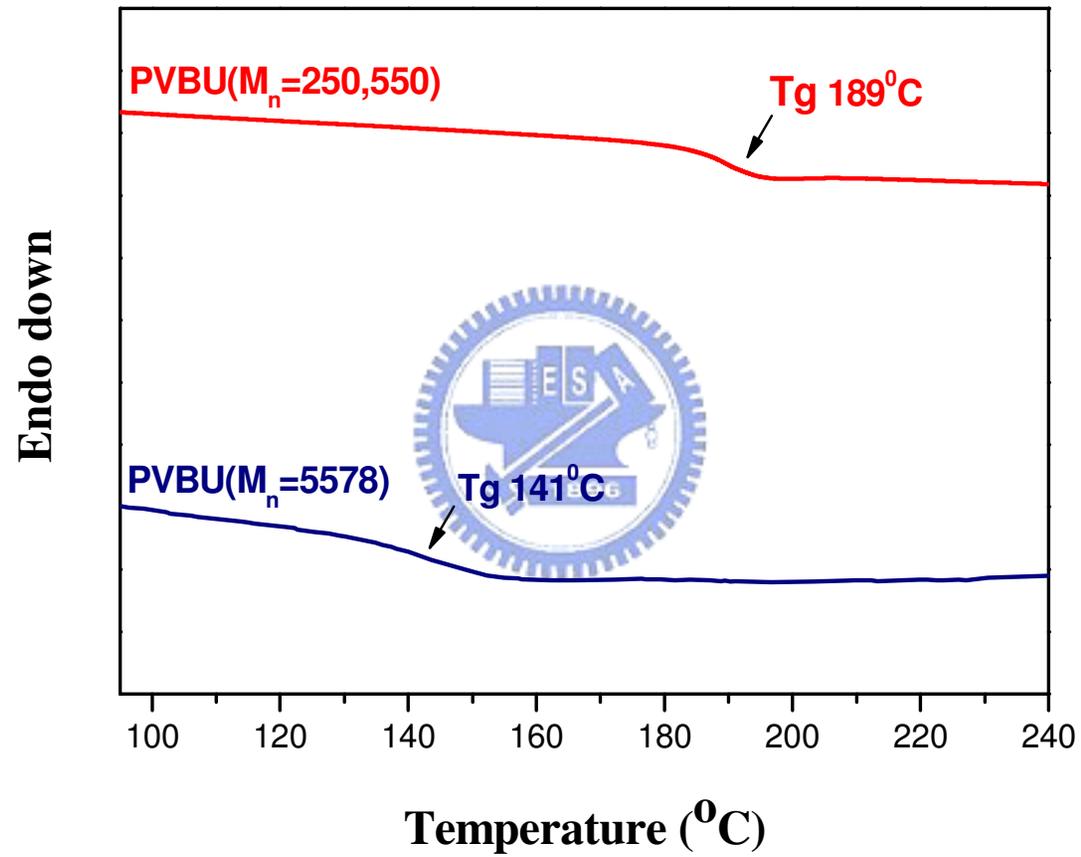


圖4-6 PVBU高分子量與低分子量之微分掃描熱卡計(DSC)分析

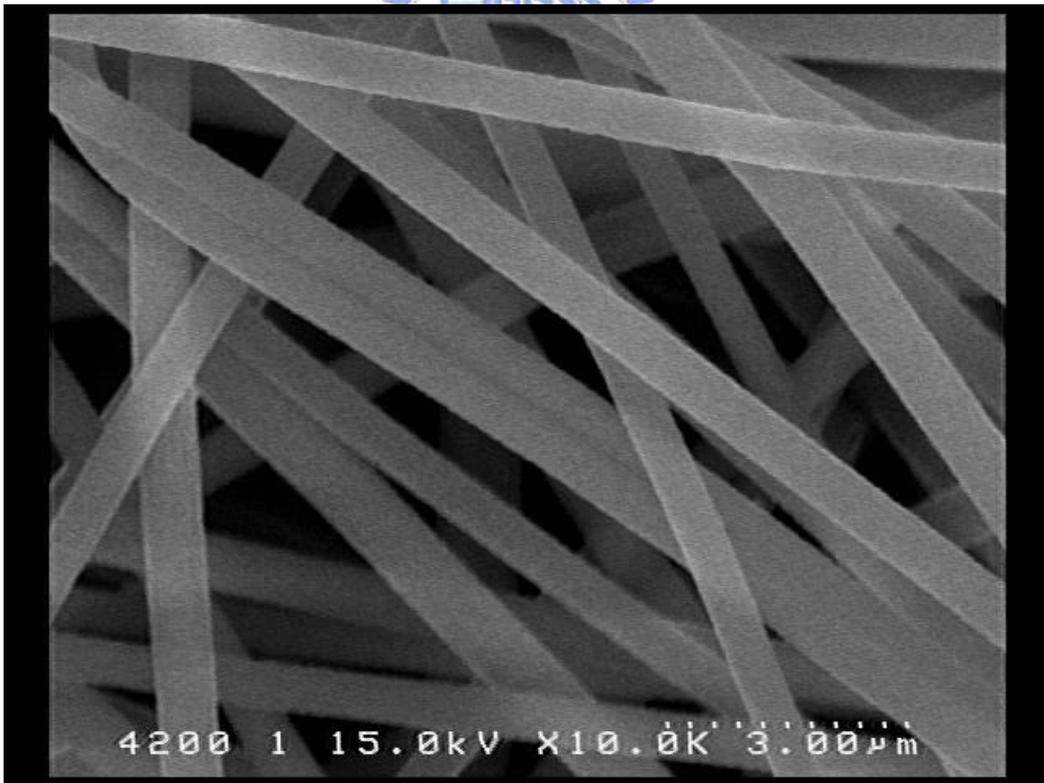
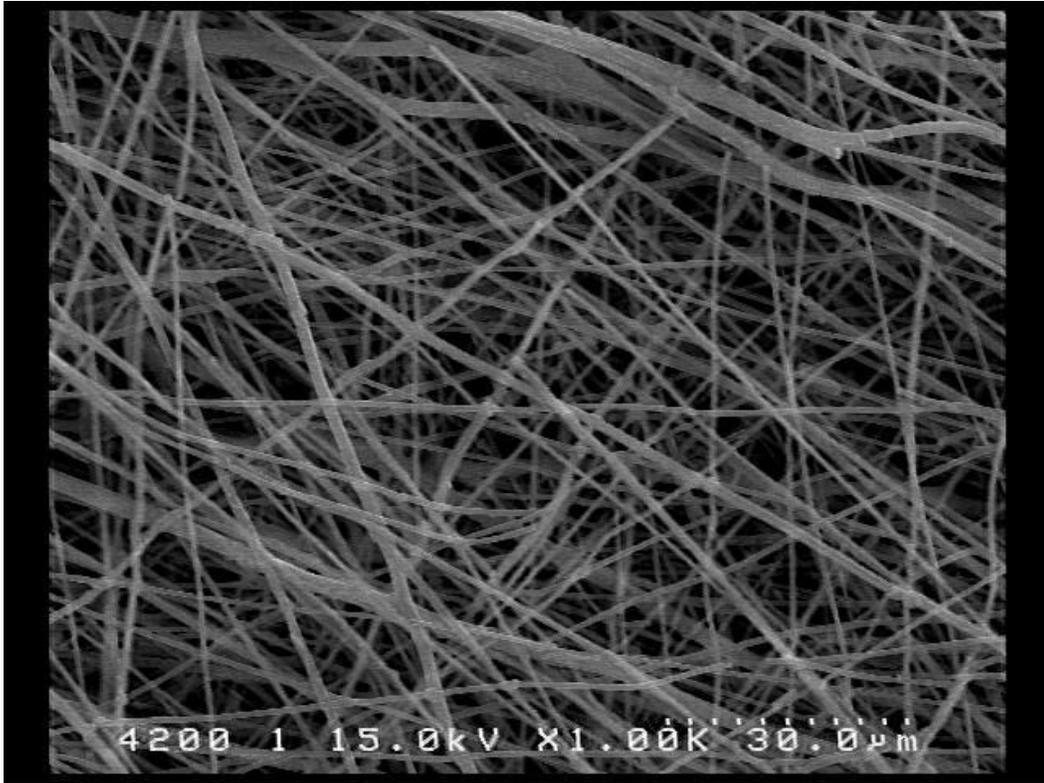


圖 4-7 PVBU/DMAc 溶液濃度 20wt% 電紡後之 PVBU 纖維 SEM 圖

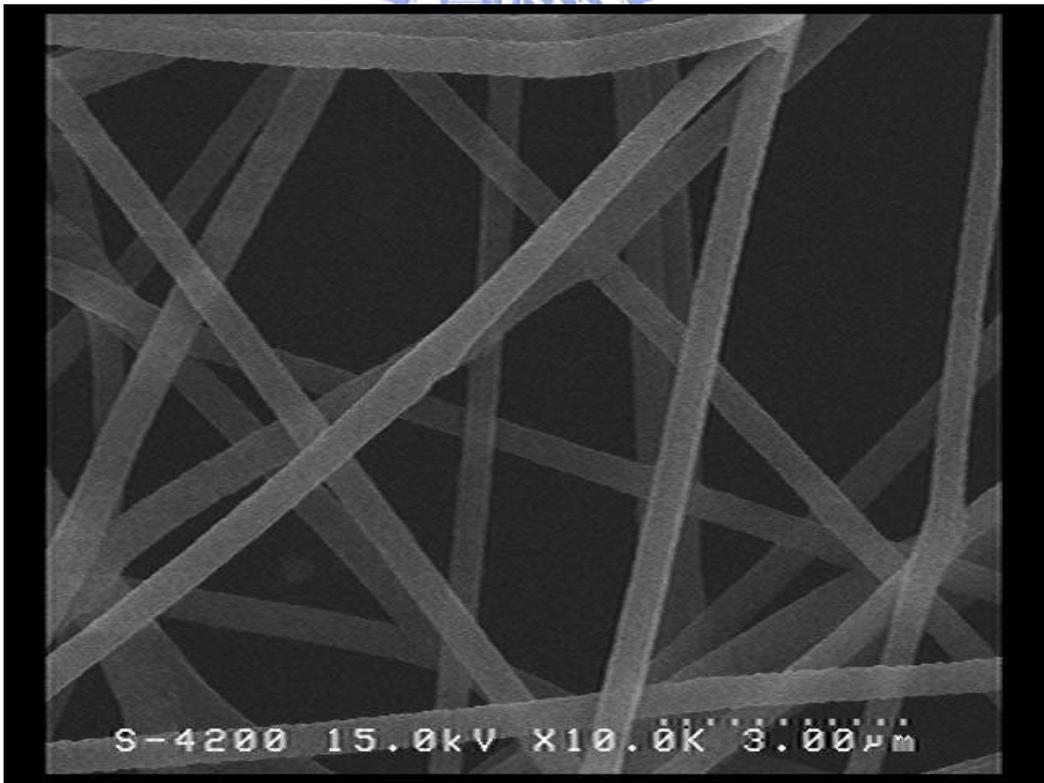
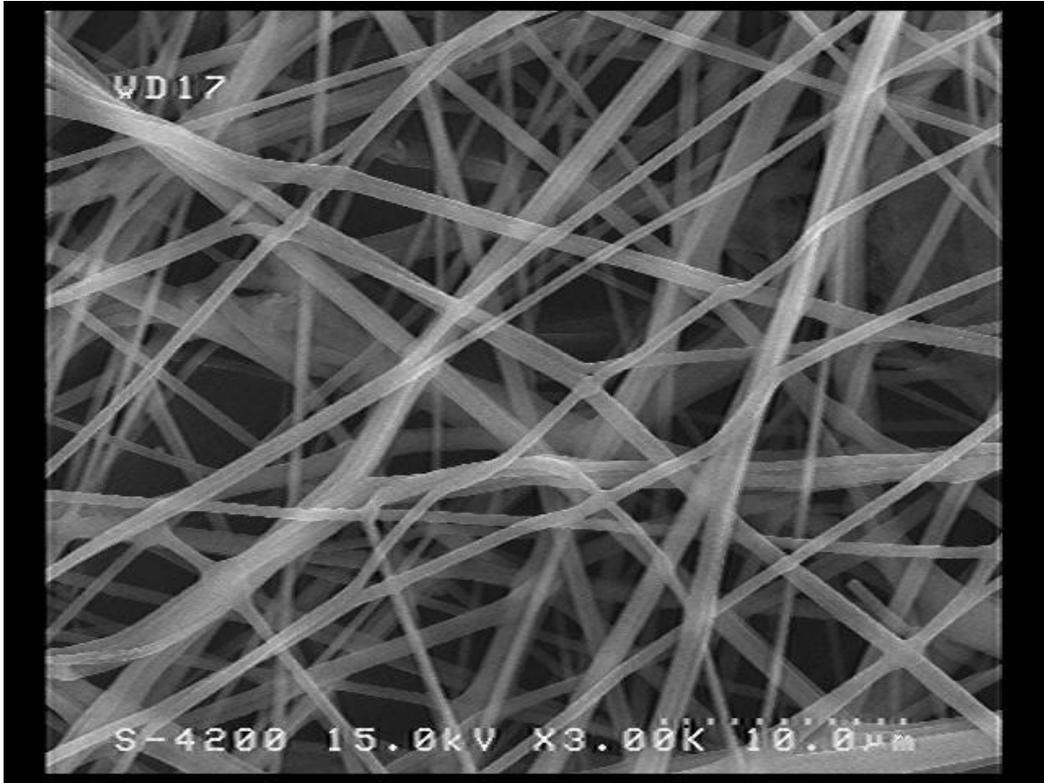


圖 4-8 PVBU/DMAc 溶液濃度 10wt% 電紡後之 PVBU 纖維 SEM 圖

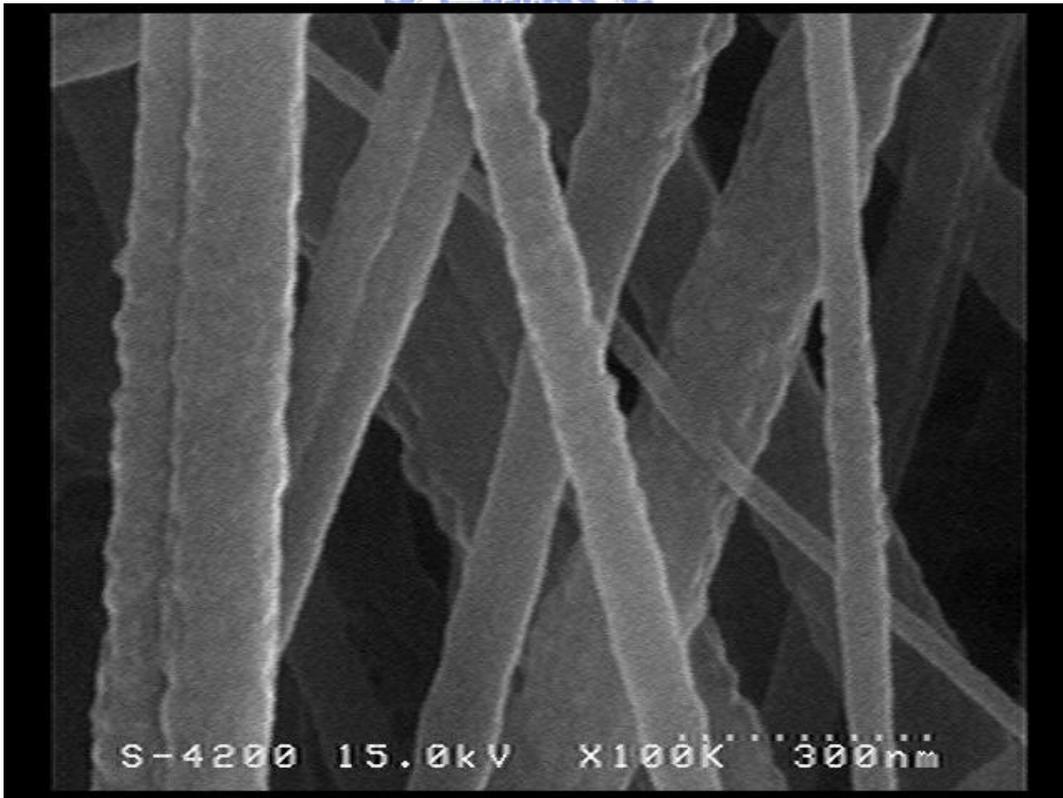
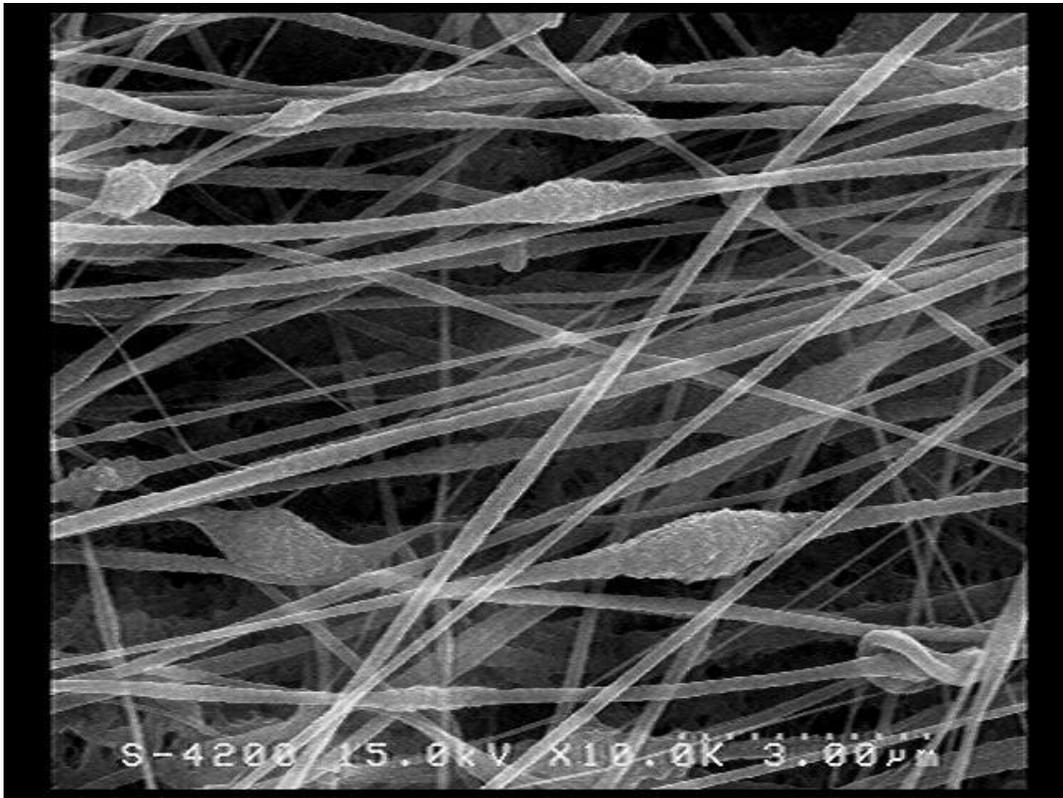


圖 4-9 PVBU/DMAc 溶液濃度 7.5wt% 電紡後之 PVBU 纖維 SEM 圖

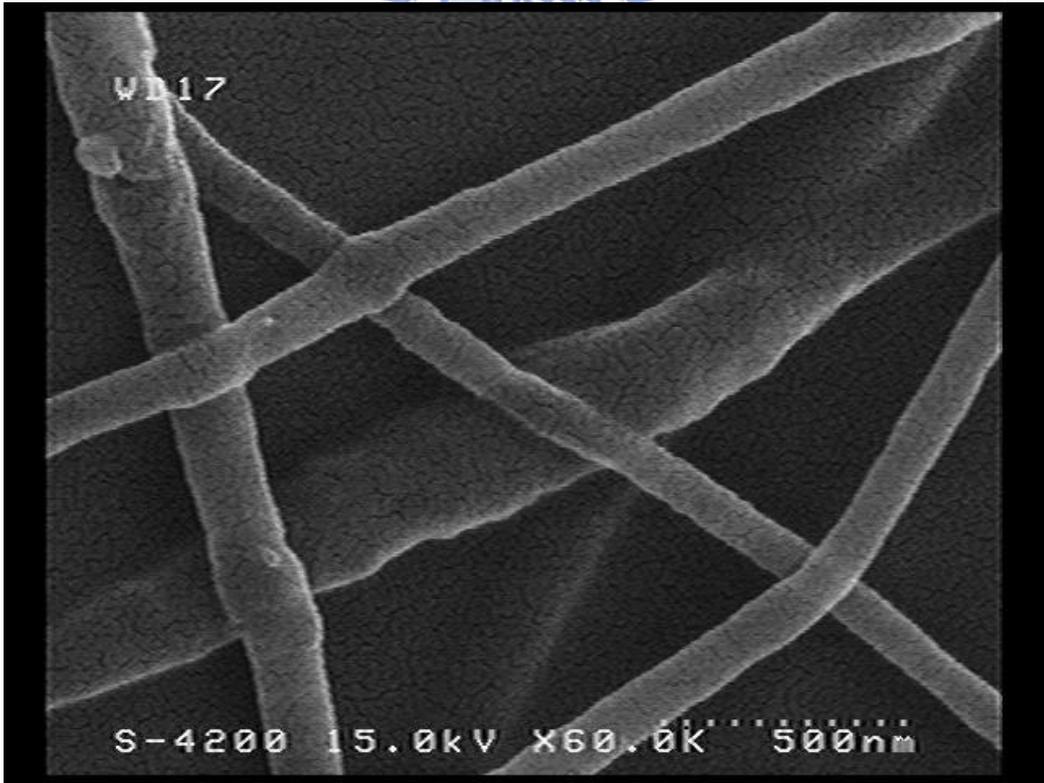
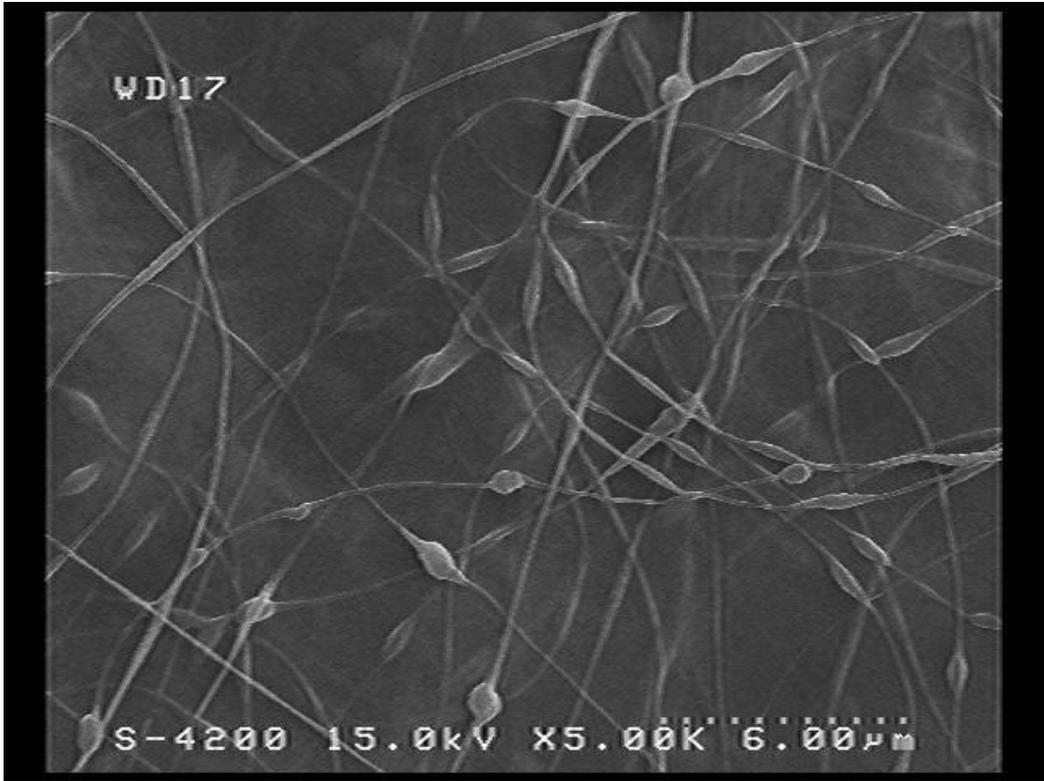


圖 4-10 PVBU/DMAc 溶液濃度 5wt% 電紡後之 PVBU 纖維 SEM 圖

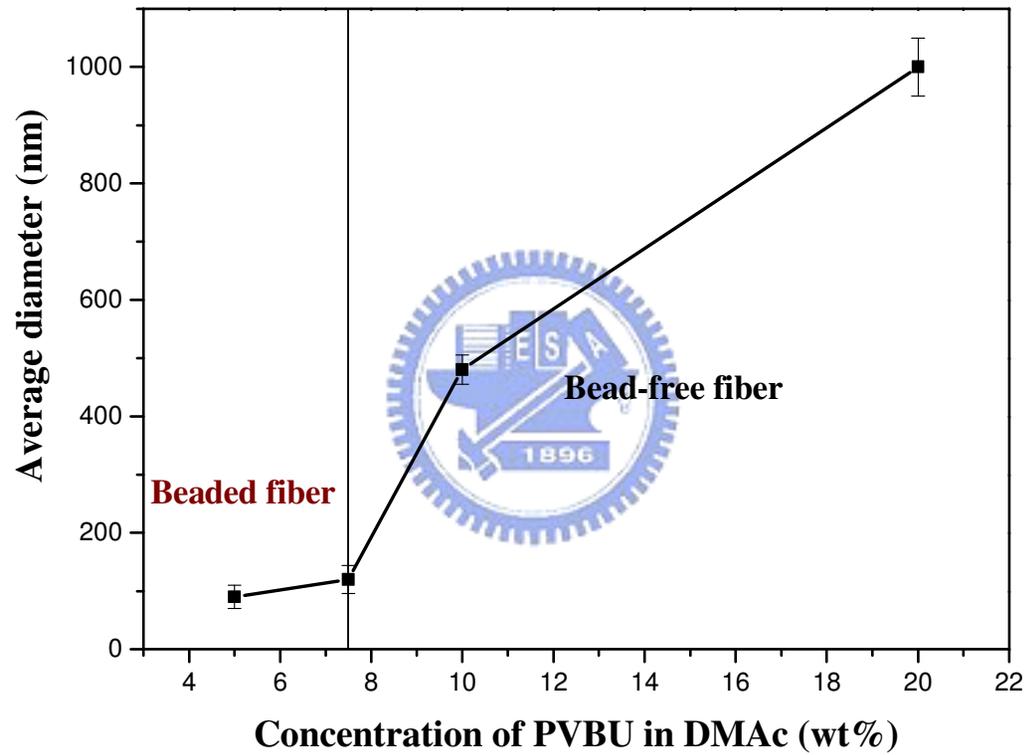


圖 4-11 不同 PVBU 溶液濃度對纖維直徑圖

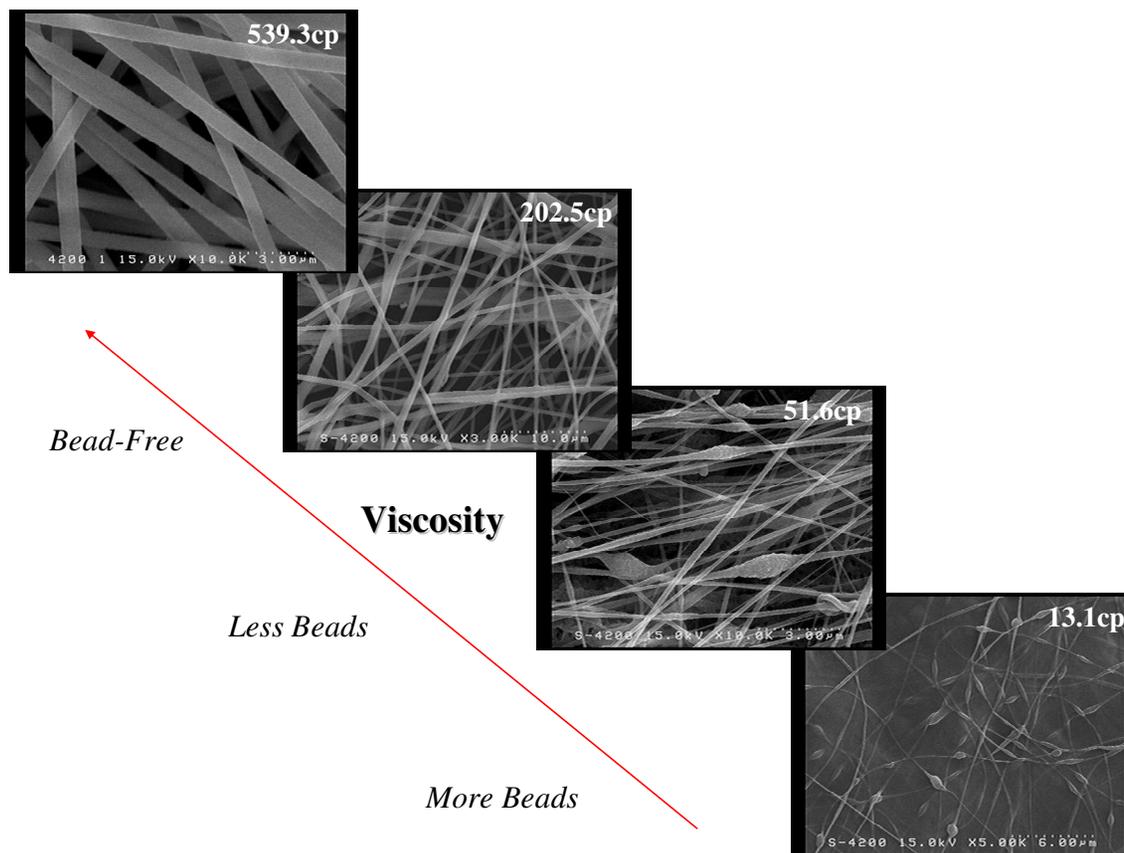


圖 4-12 黏度高低對 PVBU 纖維的影響

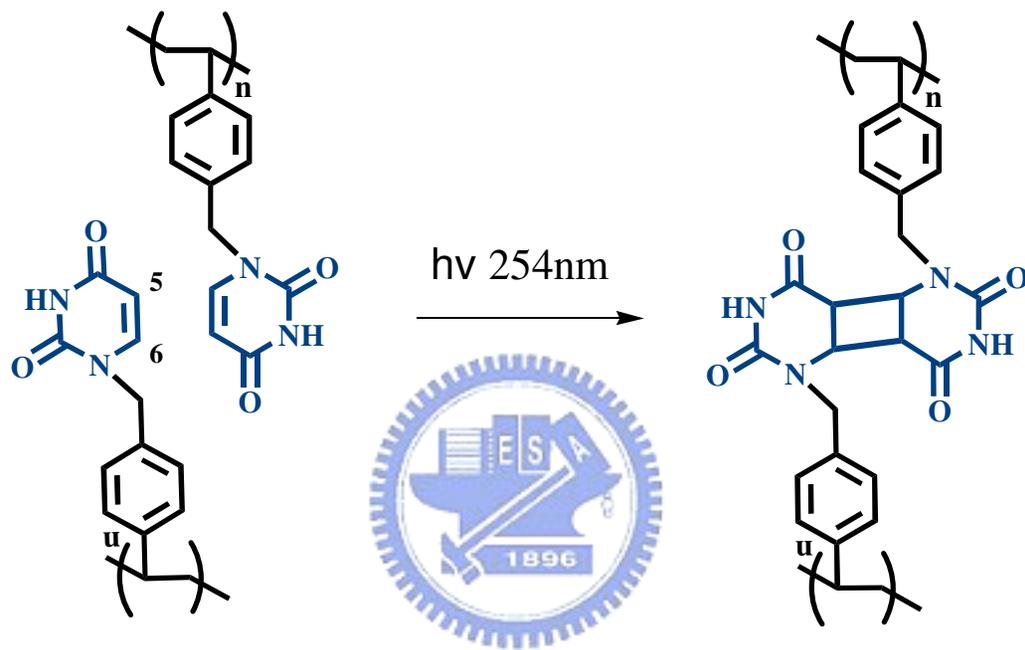


圖 4-13 PVBU 紫外光交聯示意圖

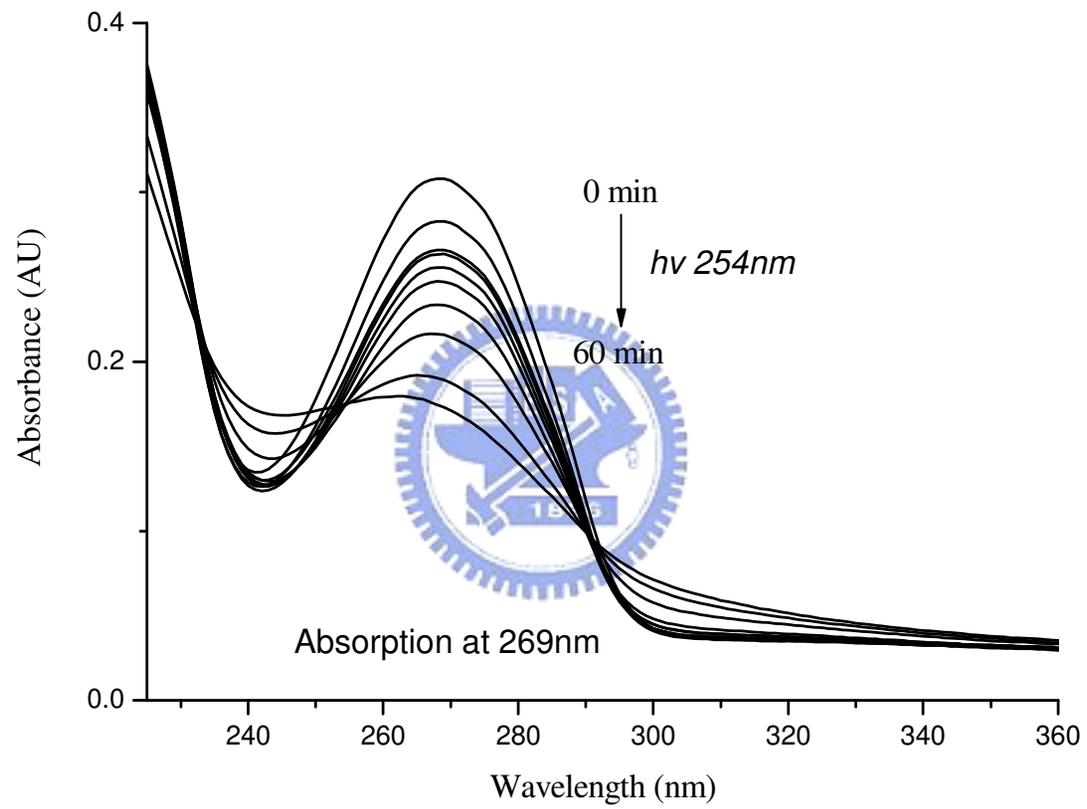


圖 4-14 PVBU 膜於不同時間紫外光照射下之 UV-Vis 吸收光譜

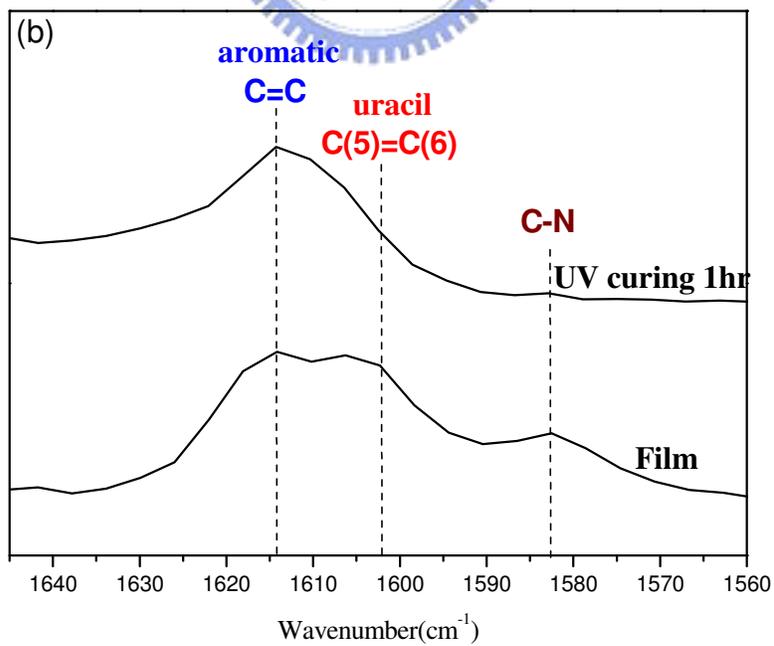
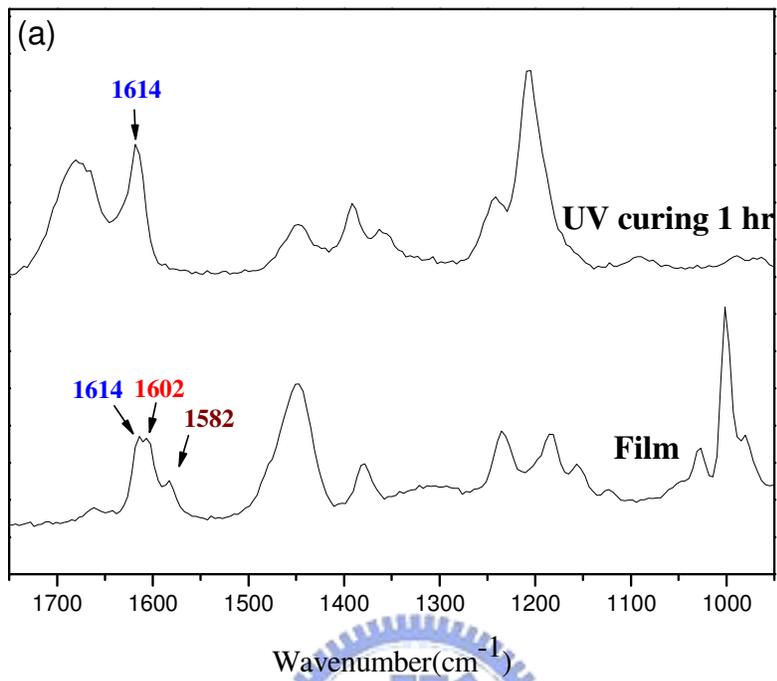


圖4-15 PVBU膜於紫外光照射前後之拉曼光譜

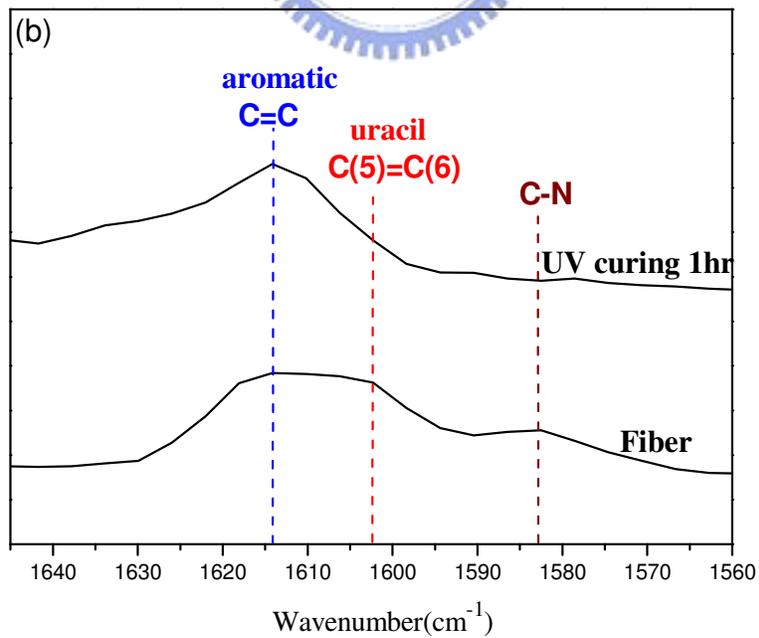
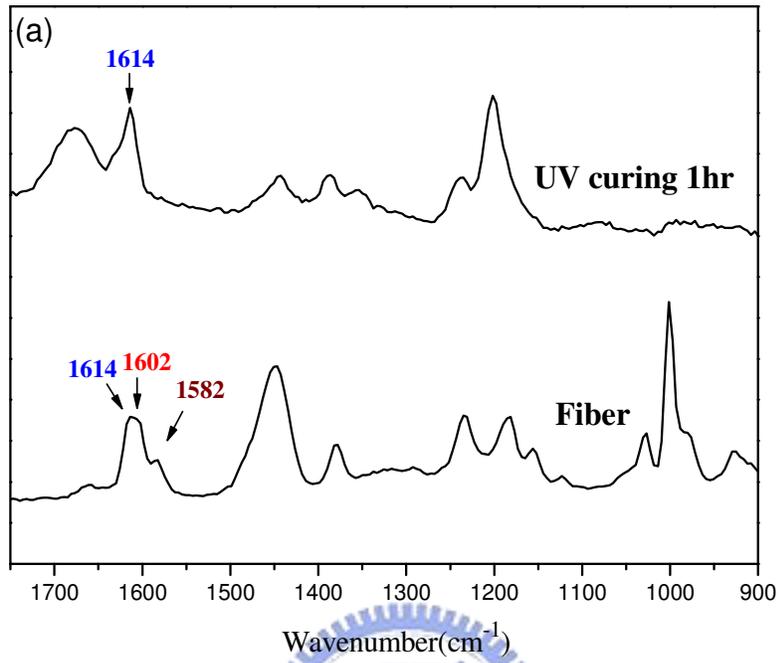


圖4-15 PVBU纖維於紫外光照射前後之拉曼光譜

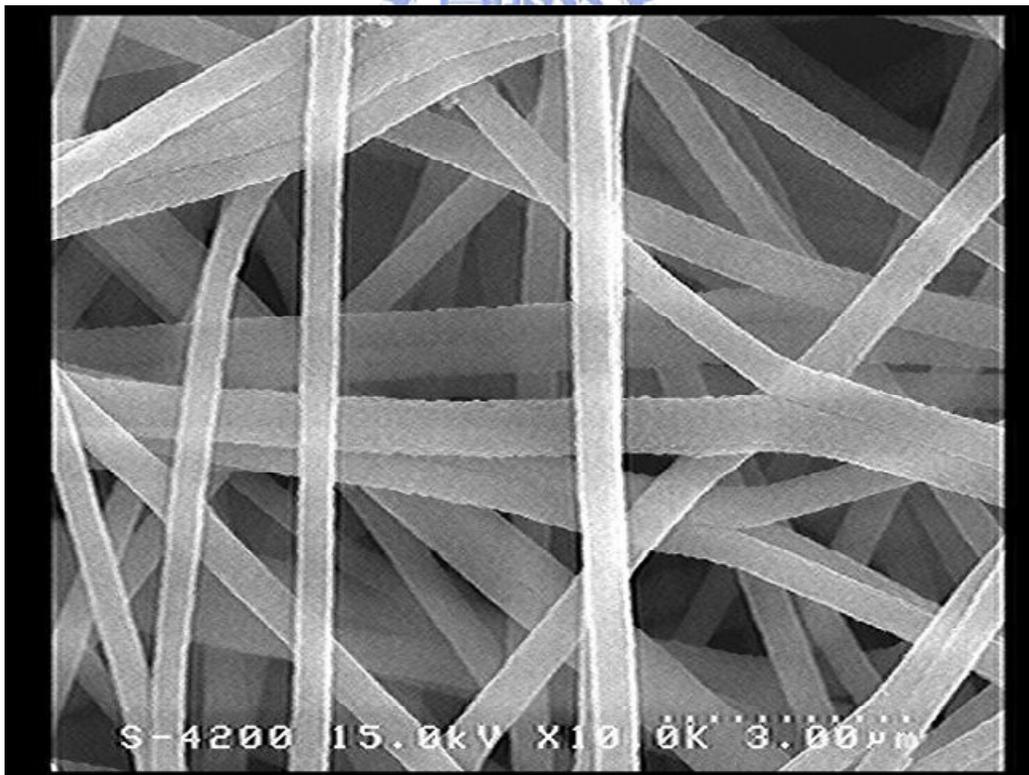
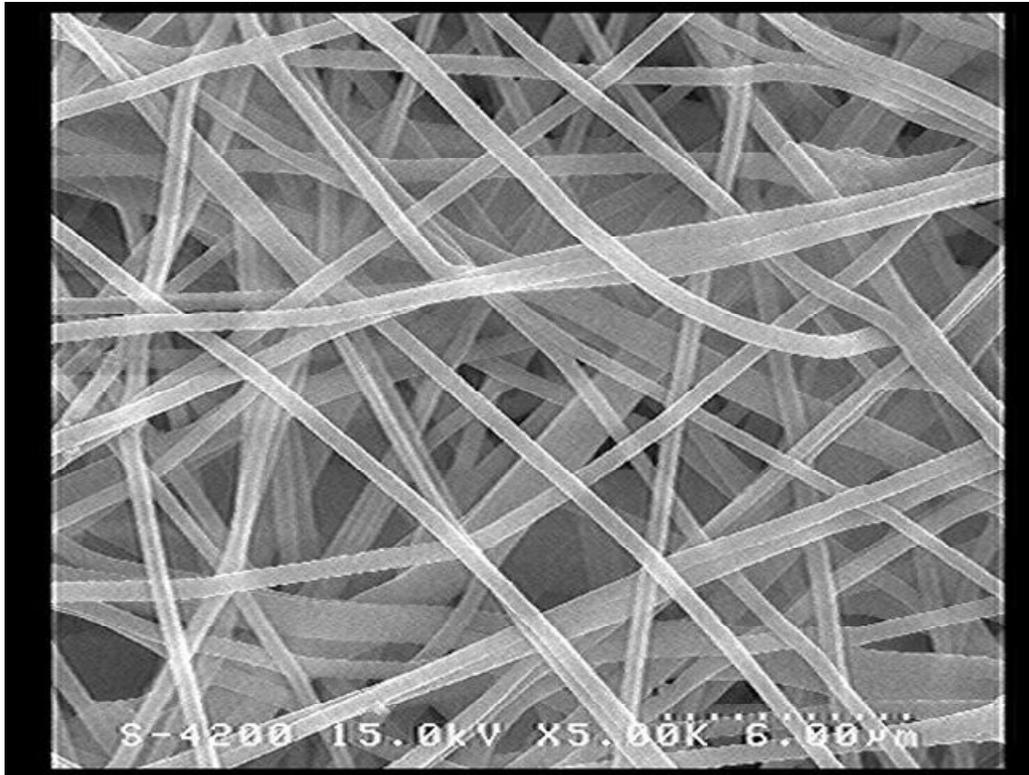


圖 4-17 PVBU 纖維經紫外光照射一小時後之 SEM 圖

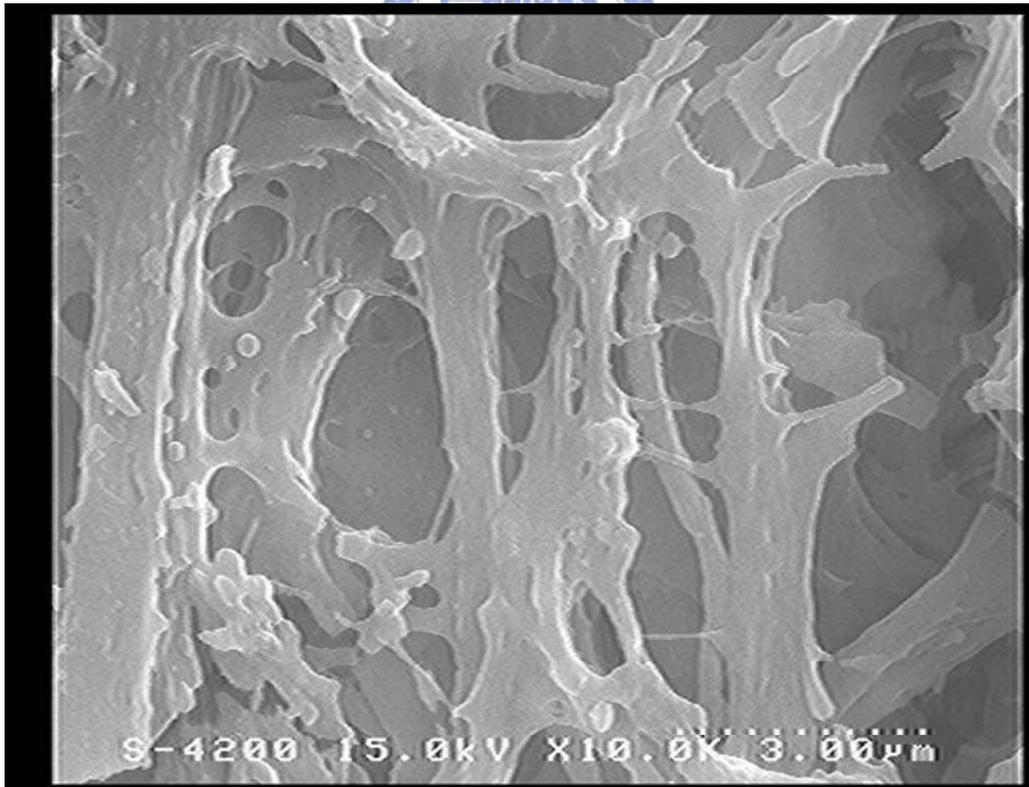
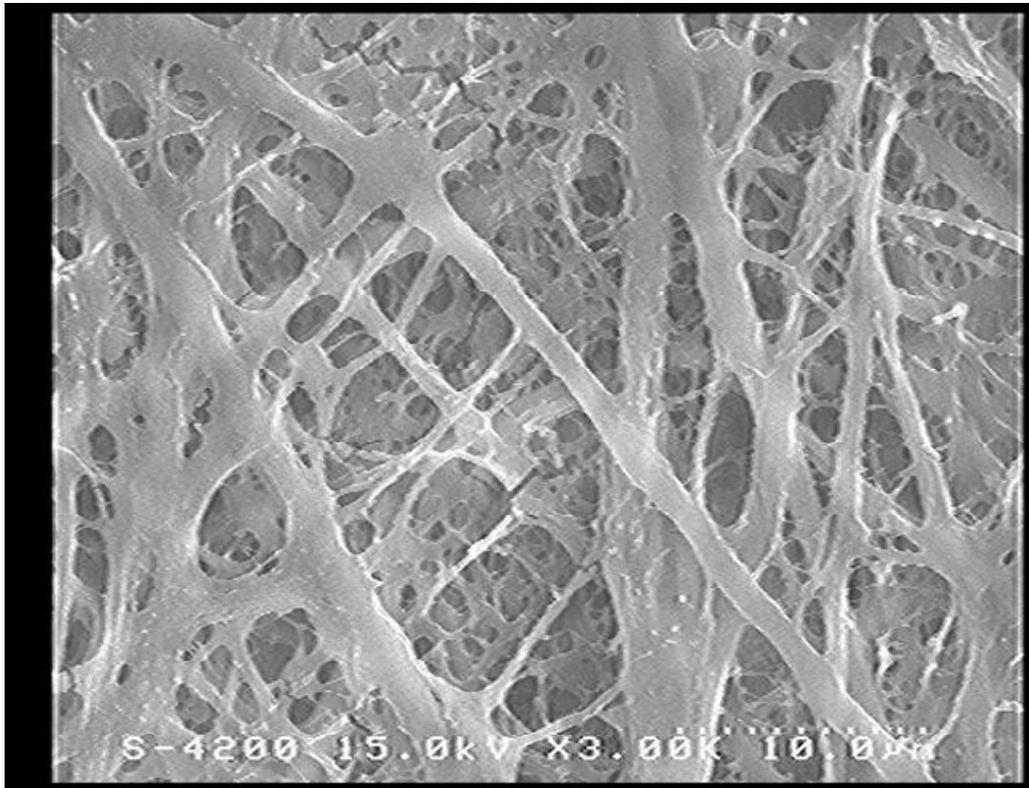


圖 4-18 未交聯纖維浸入二甲基乙醯胺 10 分鐘後之 SEM 圖

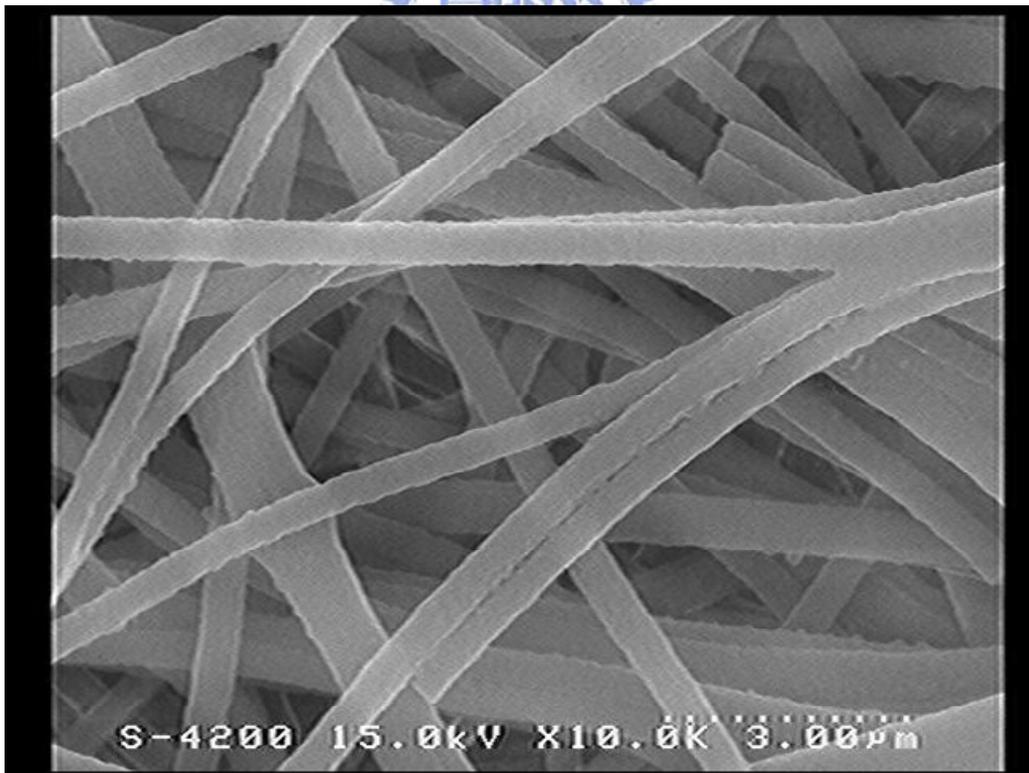
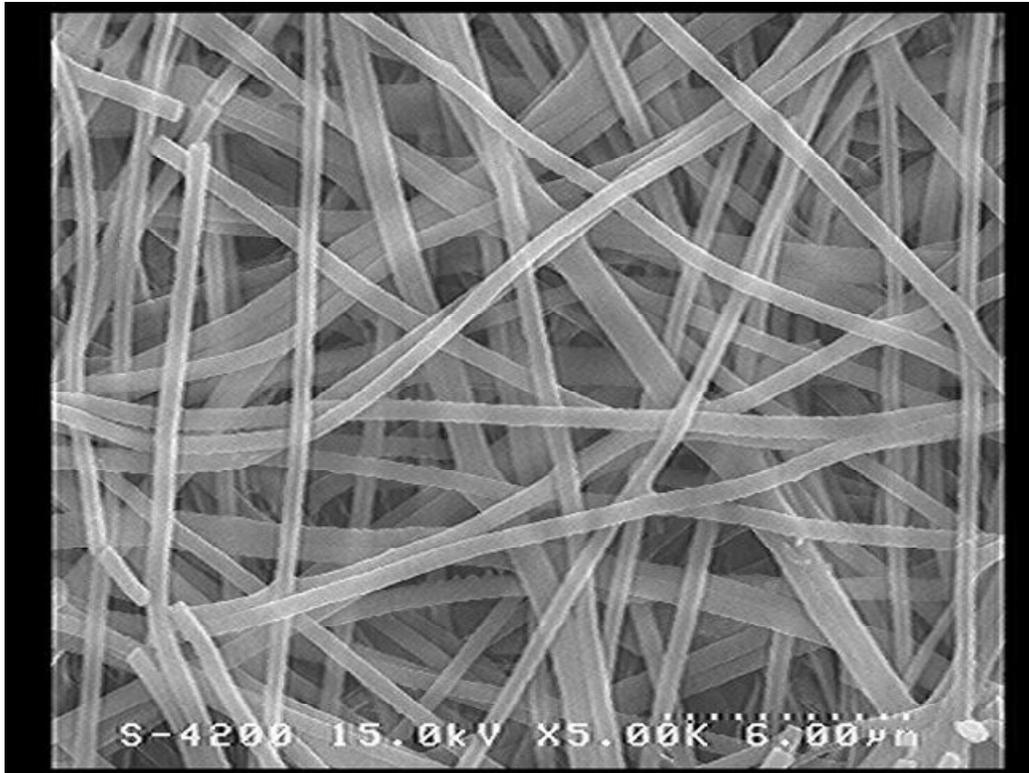


圖 4-19 交聯纖維浸入二甲基乙醯胺 10 分鐘後之 SEM 圖

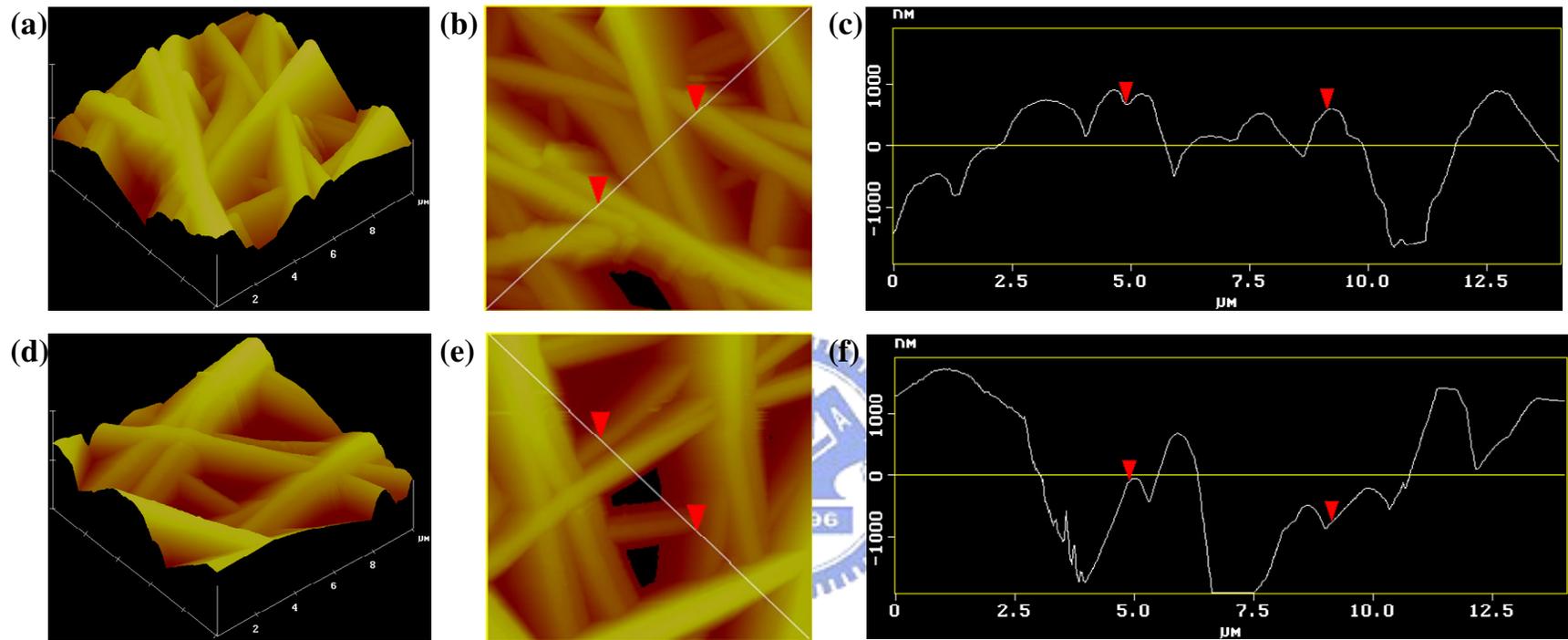


圖 4-20 PVBU 纖維浸水前原子力顯微鏡分析圖(a)、(b)和高度分析圖(c), 浸水後原子力顯微鏡分析圖(d)、(e)和高度分析圖(f)

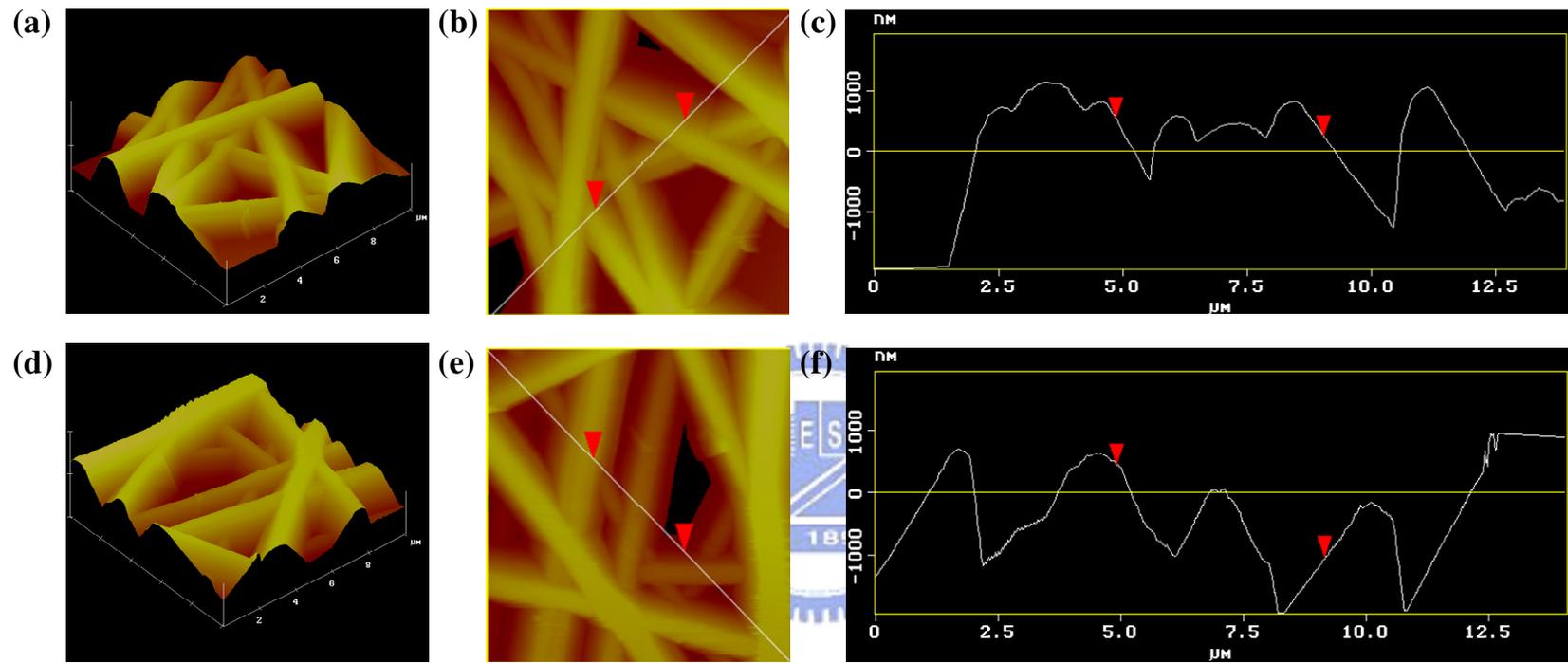


圖 4-21 交聯的 PVBU 纖維浸水前原子力顯微鏡分析圖(a)、(b)和高度分析圖(c)，浸水後原子力顯微鏡分析圖(d)、(e)和高度分析圖(f)

第五章 結論

本篇研究提出一種嶄新且簡單的方法來聚合帶有生物官能基的聚苯乙烯尿嘧啶(PVBU)，利用氫氧化鉀的加入使得單體VBU可微溶於水，再利用類似乳化聚合的方式在水溶液中聚合出高分子量(250,550)的PVBU，提升了原本的熱性質與成膜性。

利用合成上的突破以及電紡絲的技術，我們可成功地置備出此生物相容的PVBU纖維，並進一步控制電紡的濃度，可置備出形狀完整且無珠狀小球(Bead-free)的奈米纖維，其直徑可達到480 nm，因此能夠有更高的比表面積，對日後提供更多的應用以及研究的方向。

由於尿嘧啶(Uracil)在254 nm波長的紫外光下能夠產生 $2\pi+2\pi$ 環化加成反應，因此我們可以不用添加其他交聯劑的情況下，利用照射254 nm波長的紫外光就可以進一步將PVBU纖維形成交聯的結構，藉由傅立葉拉曼光譜儀、掃描式電子顯微鏡以及原子力顯微鏡可清楚比較交聯前後的差異，交聯後的纖維不但不溶於二甲基乙醯胺之良溶液中，且在水中也可保持穩定的狀態，達到尺寸安定的效果，進一步提升了PVBU纖維應用的價值。

作者簡歷

姓名：王業昇

籍貫：台灣高雄

生日：民國 72 年 11 月 26 日



學歷： 91年9月~96年6月 國立中興大學化學工程系

96年9月~98年2月 國立交通大學應用化學所